2) Eigentliche Synthese

a) Ofensystome

1. und 2. Stufe 2:1 Systeme à 40cbm Fundamentierungs- und Baukosten für Ofengerüst und Bedienungsbaus	120 000.- RM
6 Öfen à 20 cbm Reaktionsraum für 20 atü Betriebsdruck und 350°C	240 000.- RM
Verbindungsrohrstücke zu dem Umwälzgebläse	45 000.- RM
Montage für Öfen und Verbindungsrohrstücke	30 000.- RM
3 Dampferzeuger 20 atü Betriebsdruck gleichzeitig zum Aufheizen benutzbar à 250 qm	120 000.- RM
Montage	10 000.- RM
3 Umwälzgebläse für 600 000 Nm³/h 20 atü 350°C	240 000.- RM
3 Elektromotore N= 620 KW; n=1500 zur Kupplung mit dem Gebläse, explosionsgeschützt, 3000 Volt einschl. Schalter.	66 000.- RM
Montage	10 000.- RM
3 Hochdruckkreiselpumpen für die Flüssigkeitsstopfbüchse à 30cbm/Std. 30 atü	4 000.- RM
3 Elektromotoren dazu à 70 PS einschl. Schalter	9 000.- RM
Montage	2 000.- RM
3 Speisewasserpumpen à 10 cbm/h für 60 atü zum Speisen der Dampferzeuger einschl. Motoren	6 000.- RM
Montage	
3 Regeneratoren à 150 qm für 20 atü Betriebsdruck einschl. Untersätze	75 000.- RM
Montage	4 000.- RM
3 Kühler à 150 qm für 20 atü Betriebsdruck einschl Untersätze	60 000.- RM
Montage	3 000.- RM
3 Produktzwischenabstreifer à 1 cbm, 20 atü einschliesel. Untersätze und Standmessung	5 000.- RM
3 Produktabstreifer à 5 cbm, 20 atü einschl. Untersätze und Standmessung	20 000.- RM
Montage	2 000.- RM
	1 125 000.- RM

Übertrag	1 125 000,--RM
2 Spitzgefässe à 30 cbm zur Aufnahme des Produktes	10 000,--RM
Montage	800,--RM
2 Produktsammelgefässe à 30 cbm als Zwischentanks für die Destillation	30 000,--RM
Montage	2 000,--RM
1 Ansaugbehälter 5 cbm für die Speisewasserpumpe	2 000,--RM
Montage	200,--RM
Leitungen ND 60 für die Dampferzeugung	5 000,--RM
Leitungen ND 25 Verbindungsleitungen zwischen den Apparaten und Bedienungsstand einschl. Armaturen	50 000,-- RM
Leitungen ND 10 und 9 für entspanntes Gas, Produkt und Wasser	15 000,--RM
Elektr. Kraftleitungen für Hoch- und Niederspannung und Beleuchtung	9 000,--RM
Signal- und Lichtleitungen, Telefon	5 000,--RM
Meßinstrumente Ringwaagen, Dichteschreiber, Seche-Farbenschreiber, Meßpulte	45 000,--RM
Unvorhergesehenes	150 100,--RM
	1 450 000,--RM

b) CO_2-Wäsche zwischen I. und II. Stufe.

2 Waschtürme Ø 2100 Ø, 21 m hoch für einen Betriebsdruck von 21 ata	44 000,--RM
2 Pumpen zum Pressen des Waschwassers mit einer Leistung von je 220 cbm/h	8 000,--RM
2 Turbinen zur Gewinnung der Energie beim Entspannen des Waschwassers mit einer Leistung von je 200 cbm/h	14 000,--RM
2 Motoren gehörend zum Maschinensatz Pumpe und Turbine je 160 KW	23 000,--RM
Abscheider und Zwischengefässe	14 000,--RM
Rohrleitungen und Armaturen	90 000,--RM
Messinstrumente	5 000,--RM
Montage	15 000,--RM
Wasserpumpenfundamente, Bauten, Rohrstützen usw.	70 000,--RM
Verschiedenes und Unvorhergesehenes	52 000,--RM
	340 000,--RM

c) Tiefkühlung der Gase nach der I. und II. Stufe.

Kühlfläche für Wärmeaustausch zwischen gekühltem und zu kühlenden Gas	3 000,- RM
Kälteanlage, betrieben mit NH_3, Verdampfertemperatur -15°, Leistung 50 000 - 60 000 Kcal/h bestehend aus:	
Verdichter, Verflüssiger, Vordampfer Rohrleitungen	15 000,- RM
Motor und Schalter	3 000,- RM
Fundamente	1 500,- RM
Aufstellung	3 000,- RM
Maschinenhaus Anteil	4 000,- RM
Sonstiges und Unvorhergesehenes	5 500,- RM
	35 000,- RM

Summe

a)	1 450 000,- RM
b)	340 000,- RM
c)	35 000,- RM
	1 825 000,- RM

3) Produktaufarbeitung

a) Alkoholrohdestillation
Durchsatz ca. 1,2 t/h Alkohol-Wasser

1 Kolonne aus Aluminium
Dampfheizer
Brennkammer
Wärmeaustauscher
Kühlschlangen
Rohrleitungen einschl. Armaturen
Meßinstrumente
Pumpen
El. Kraftverteilung
Verschiedenen
} 150000.--

b) Rohöldestillation
Durchsatz 1,2 - 1,4 t/h Rohöl
Fraktion: Benzin, Mittelöl, Schweröl

1 Kolonne aus Aluminium
gasbeheizter Vorheizer
Brennkammer
Wärmeaustauscher
Kühlschlange
Rohrleitungen, Armaturen
Meßinstrumente
Pumpen
El. Kraftverteilung
Verschiedenen
} 180000.--

c) Raffination
Durchsatz ca. 0,8 t/h Benzin

4 Kolonnen
el. Vorheizer
Wärmeaustauscher
Kühlschlangen
Laugenkessel
Rohrleitungen
Pumpen
Meßinstrumente
el. Kraftverteilung
Verschiedenen
} 170 000.--

Summe

a) 150 000.-- RM
b) 180 000.-- RM
c) 170 000.-- RM
500 000.-- RM

4) Energieverteilung

Es ist zunächst angenommen, dass die Energie bis an den Baugelände geliefert wird.

Dampf- und Kondensatleitungen	70 000.- RM
Gebrauchswasserleitungen	50 000.- RM
Kanalisation	50 000.- RM
Trinkwassernetz	3 000.- RM
Preßluftnetz	5 000.- RM
Stickstoffnetz	7 000.- RM
Verteilungsleitungen für Kraft und Licht	40 000.- RM
Sonstige Leitungen	10 000.- RM
Rohrbrücken und Kanäle	65 000.- RM
	300 000.- RM

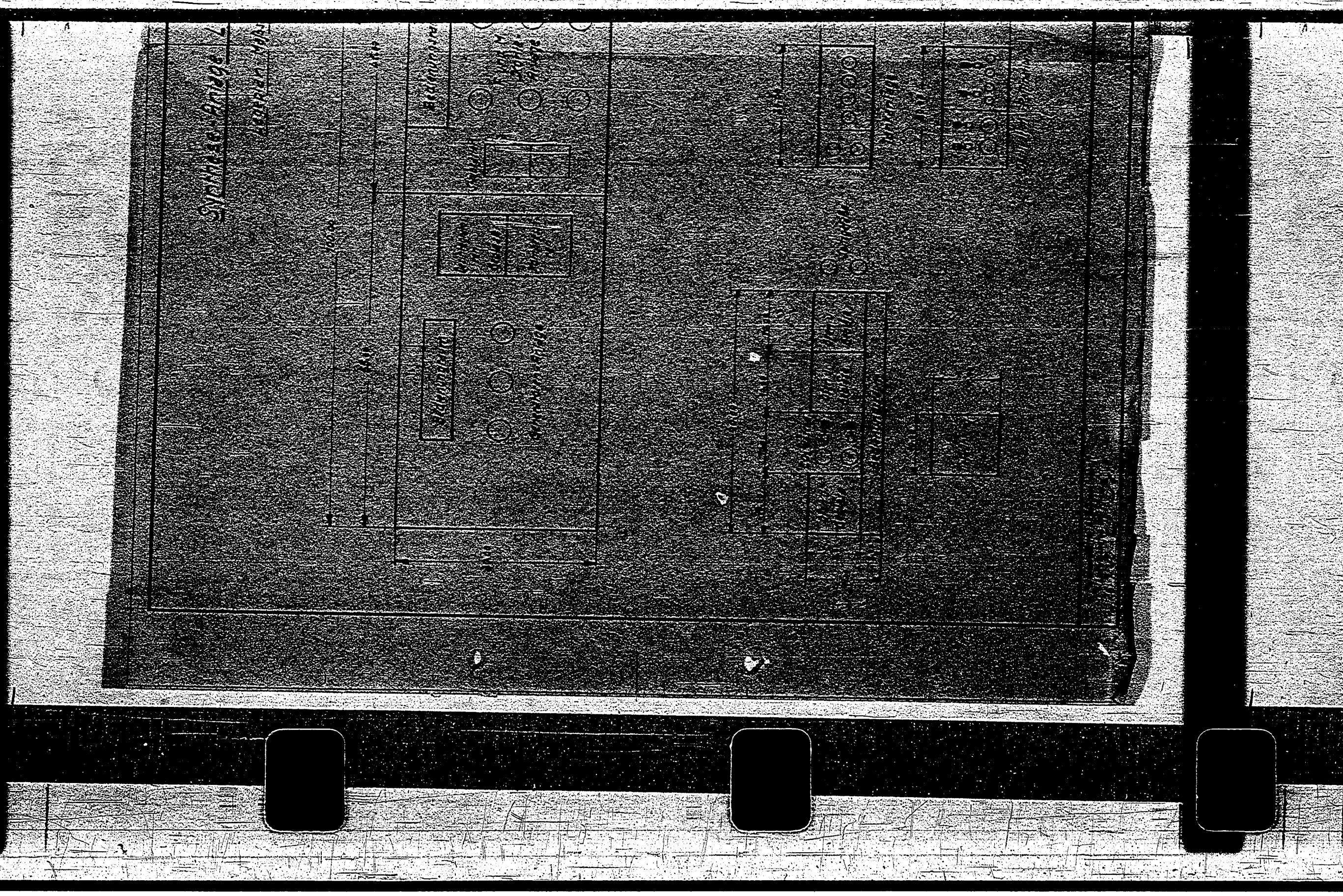
5) Nebenanlagen

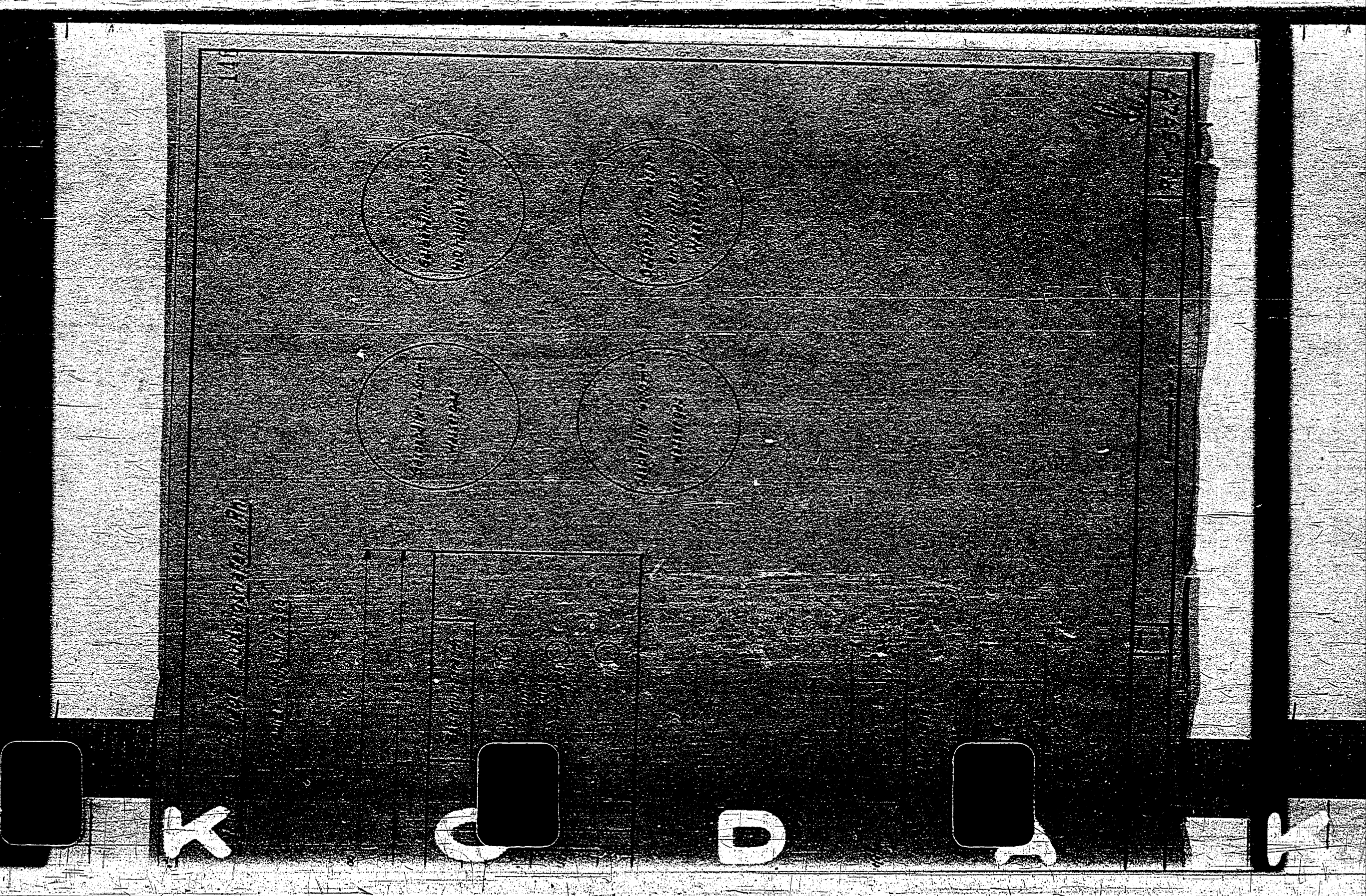
Betriebsbüro	40 000.- RM
Waschkaue und Umkleideraum	30 000.- RM
Werkstatt für die Montage	20 000.- RM
Fernsprechanlage, Schwachstromanlage	3 000.- RM
Lagerschuppen	5 000.- RM
Bauhellenein richtung	30000.- RM
Verschiedenes	22 000.- RM
	150 000.- RM

6) Geländeaufschluss

Es ist angenommen, dass nur geringe Planierungsarbeiten vorgenommen werden müssen und Bahnanschluss vorhanden ist.

Planierungsarbeiten	50 000.- RM
Gleisanlagen	50 000.- RM
	100 000.- RM





TITLE PAGE

27. Aktennotiz. Vortragssitzung im Haus der Technik in Essen über die Weiterentwicklung der Ruhrchemie-Synthese (Fischer-Tropsch).
Notes on meeting at "Haus der Technik" in Essen, on progress in development of "Ruhrchemie" synthesis (Fischer-Tropsch process).

Frame Nos. 149 - 155

HOCHDRUCKVERSUCHE
Pe/Lm 556

23. Februar 1939

Aktennotiz

Vortrags-Sitzung im Haus der Technik in Essen
über die Weiterentwicklung der Ruhrchemie-Synthese (Fischer-Tropsch

Dr.-Ing. Fritz Müller (Friedrich Krupp A.-G., Essen) behandelte die Steinkohlenschwelung als Hilfsbetrieb für die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd- und Wasserstoff-Gemischen. Dr. Müller betonte, dass es im Rahmen der deutschen Treibstoffversorgung von besonderer Wichtigkeit sei, sämtliche vorhandenen Verfahren nebeneinander zu prüfen und zu entwickeln. Die Steinkohlenschwelung wird überall dort einzusetzen sein, wo geeignete Kohlen vorhanden sind, wo Schwelkoks neuen Absatzgebieten zugeführt werden kann und wo ein direktes Bedürfnis für diesen Brennstoff vorliegt. Dabei wird auf eine organische Entwicklung besonders zu achten sein, die ohne Marktstörung auf den Gebieten der festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen vor sich geht.

Bei der Entwicklung der Steinkohlenschwelerei in Deutschland war von vorneherein die Aufgabe, den Schwelkoks nicht teurer als den Hochtemperaturkoks herzustellen. Die Entwicklung hat gezeigt, dass die Erstellung einer Schwelanlage nicht teurer ist als die einer Kokerei. Man kann auch dieselben Kohlen verschwelen, wie sie für die Verkokung geeignet sind, darüber hinaus eignen sich aber auch Gas- und Gasflammkohlen, die entgegen einer viel verbreiteten Ansicht ebenfalls gute Schwelkokse liefern. Für neue Schwelanlagen wird die Verarbeitung von Gas- und Gasflammkohlen vorzusehen sein weil auf diese Weise die nicht allzu reichlichen Kokskohlen-Vorräte geschont werden können.

Die Schwelung als Vorstufe für die Fischer-Synthese besonders an jenen Stellen besonderes Interesse, wo die Kapazität der vorhandenen Kokereien nicht für Neuanlagen oder Erweiterungen ausreicht, oder wo die Notwendigkeit besteht, Hochtemperaturkoks für andere Zwecke frei zu machen.

Als besondere Vorteile der Steinkohlenschwelung wurden angeführt 1.) dass ein Schwerbenzin erhalten wird, das dem Aral gleichwertig ist, 2.) dass ein dünnflüssiger Steinkohlenschwelteer anfällt der ein ausgezeichnetes Heizöl darstellt und sowohl mit asphaltbasischen als auch gemischtbasischen Erdöl Heizölen beliebig mischbar ist, 3.) dass durch selektive Lösungsmittel-Behandlung Spezialöle daraus gewonnen werden können, 4.) dass der Schwelkoks in Wassergasgeneratoren auch im Grossbetrieb mit der gleichen Leistung vergast werden kann wie Hochtemperaturkoks und sich dabei in verschiedenen Beziehungen sogar besser verhält, 5.) dass ein wasserstoffreicheres Wassergas mit einem CO:H2 Verhältnis von 1:1,5 bis 1:1,6 entsteht, das für die Konvertierung zu Synthesegas 1:2, ebenso wie für die Konvertierung zu Wasserstoff einen geringeren Aufwand erfordert und damit eine Kohlenersparnis ergibt. Auch für die Hochdruck Hydrierung und das Pott-Broche-Verfahren ist deshalb die Steinkohlenschwelung als Vorstufe ebenso interessant wie für das Fischer-Verfahren.

Dr. Müller besprach das Sorgenproblem beim Öl eingehend und wies darauf hin, dass der Heizölfrage im Rahmen der gesamten Treibstoffversorgung ganz besondere Bedeutung zukommt und dass in diesem Punkt der Einsatz der Schwelerei wichtig erscheint, weil der Schwelteer am wenigsten Anlass zu Ausständen durch Ausflockung beim Mischen mit anderen Ölen gibt. Dr. Müller hält es für wichtig, dass man im Interesse einer vernünftigen Lösung des Heizöl-Problems die Anforderungen an die Heizöle nicht überspannen sollte.

Bei der Kombination der Steinkohlenschwelung mit dem Fischer-Verfahren kann man nach dem heutigen Stand mit einer Mehrausbeute an satzfreiem Öl von 20-30% gegenüber der Kombination Verkokung + Fischer-Verfahren rechnen.

Für die Fischer-Anlagen wird nur der Schwelkoks von 20-40 mm verwendet. Für die kleineren Korngrössen sind verschiedene neue Verwendungsmöglichkeiten bereits erschlossen, wie z.B. ortsfeste Gasgeneratoren oder Generatoren für den Schiffsbetrieb usw. Ein gewisser Nachteil des Schwelkokses ist sein kleines Schüttgewicht, das aber nur dann störend ist, wenn er z.B. als Brennstoff für Lokomotiven mit grösserem Aktionsradius verwendet werden soll.

Herr Prof. Martin gab in seinem Vortrag über die Entwicklung der Ruhrchemie-Synthese zunächst einen historischen Überblick über die katalytischen Prozesse, die vom Wassergas ausgehen (Methan, Methanol und höhere Alkohole, Synthol, Kohlenwasserstoffe, Paraffin) und gibt an, dass z.Zt. technisch pro Normalkubikmeter Idealgas 125-155 g verwertbare Produkte einschliesslich Gasol erhalten werden, entsprechend einem Aufwand von 6,5-8 cbm Synthesegas/kg Produkte. In Anbetracht dieses grossen Gasverbrauchs ist eine billige und einfache Herstellung von Synthesegas von ausschlaggebender Bedeutung. Prof. Martin erwähnte die verschiedenen Vergasungsverfahren (das alte Wassergas-Verfahren, Koppers, Winkerhall-Dehmalfeldt, Didier) und weist darauf hin, dass er den Vergasungs-Verfahren mit Sauerstoff besondere Bedeutung beimisst, weil sie kontinuierlich arbeiten und hinsichtlich der Zusammensetzung des Gases sehr elastisch sind. Bei einem Strompreis von 1,5 Pfg./kWh ist der Sauerstoff nach dem Linde-Frankel-Verfahren hinreichend billig herzustellen. Es wird das Winkler- und das Lurgi-Verfahren erwähnt, je nach den örtlichen Verhältnissen und dem angewandten

festen Brennstoff schwanken die Preise für das Synthesegas zwischen 0,6 und 1,6 Pfg. Es wurden einige graphische Darstellungen gezeigt, aus denen hervorging, dass bei der Sauerstoff-Vergasung von Magerkohle mit einem Gaspreis von 1,2-1,4 Pfg./cbm, bei Vergasung von Koks mit 1,4 - 1,6 Pfg. gerechnet werden kann und dass sich bei der Vergasung von Braunkohle ein Preis von 1,1 Pfg. ergibt, wenn man den Schwelteer gutschreibt. Prof. Martin erwähnte dann noch ein neues Verfahren von Linde, bei dem in einem Doppelschachtofen aus Kokereigas, Koks und Sauerstoff Synthesegas hergestellt wird.

Neuerdings sind von Krupp (?) erfolgreiche Versuche zur Synthesegas-Herstellung im Hochofen gemacht worden. Dieses Galocsy-Koller-Verfahren kombiniert die Eisenerzeugung mit der Synthesegasherstellung in der Weise, dass in den Hochofen statt Luft Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlensäure oder verbranntes Syntheserestgas eingeblasen wird, wobei statt Gichtgas ein als Synthesegas verwendbares Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch aus dem Hochofen entweicht.

Kurz wurde auf die Gasspaltverfahren der I.G. und verschiedener ausländischer Firmen hingewiesen und auf die Synthesegasherstellung durch Koppers, der eine Kombination von Koksofengasspaltung und Wassergas-Herstellung verwendet.

Wichtig für die Synthese ist nach wie vor Schwefelfreiheit des Synthesegases. Geringe Mengen Schwefelwasserstoff werden durch die oberste Katalysatorschicht bei der Synthese absorbiert und so unschädlich gemacht.

In einer Reihe von Lichtbildern zeigte Prof. Martin den Einfluss verschiedener Arbeitsbedingungen auf die eigentliche Synthese. Besonders interessant waren Kurven über die prozentuale Verteilung der bei der Synthese gebildeten Einzelkohlenwasserstoffe.

Es ging daraus hervor, dass bei den C_3- bis C_7-Kohlenwasserstoffen sowohl bei der Normaldruecksynthese als bei der Druecksynthese ein ausgesprochenes Maximum vorhanden ist, das aber bei der Druecksynthese wesentlich niedriger liegt. Bei steigendem Druck steigt bis 15 Atm. sowohl die Gesamt- als auch die Paraffin-Ausbeute. Eine weitere Erhöhung des Druckes bei 20 Atm. ist von geringem Einfluss. Für die Herstellung von Paraffin ist etwa 165-170°C die optimale Temperatur für die Herstellung vorwiegend fluessiger Kohlenwasserstoffe ist eine Temperatur von 200°C günstig.

Den ursprünglich von Franz Fischer geprägten Namen "Benzin-Synthese" bezeichnet Prof Martin als etwas ungluecklich, weil er leicht den Eindruck erweckt, als wäre das Primärprodukt der Synthese ein verkaufliches Benzin. Es gelingt zwar, durch besondere Massnahmen die Synthese so zu lenken, dass überwiegend leichtsiedende oder überwiegend höhersiedende Produkte entstehen, diese Arbeitsweise wird aber nur für Spezialzwecke in Frage kommen. Als Beispiel wird angeführt, dass Versuche vorliegen, bei denen bei einer Arbeitstemperatur von 220°C als wesentliches Reaktionsprodukt Butylen erhalten wurde. (Aus einem Lichtbild über die prozentuale Kohlenwasserstoff Verteilung lässt sich abschätzen, dass die Butylen-Ausbeute ca. 15% vom Gesamtanfall betragen dürfte.) Eine andere Arbeitsweise bei 165°C ermöglicht es, 44% Paraffine zu erhalten. Unter diesen Bedingungen zeigt die Verteilungskurve ein Maximum bei C_{11}.

Bei den gebräuchlichen Syntheseöfen wird bereits im ersten Drittel des Ofens ein Umsatz von 50% erreicht, das Arbeiten in 2 oder sogar 3 Stufen bietet deshalb technisch grosse Vorteile.

Für die Produktzusammensetzung bei der Synthese wurden folgende Zahlen genannt:

	Niederdruck	Druck
CH_4	19%	17%
C_3C_4	12%	4%
Benzin 200°C	42%	26%
Öl 200°C	19%	25%
Paraffin	0%	28%

Das Primärbenzin hat eine mit steigender Kohlenstoffzahl sehr stark abfallende Klopffestigkeit, sodass die Kohlenwasserstoffe über C_8 bei der Drucksynthese und über C_7 bei der Niederdrucksynthese bereits negative Oktanzahlen aufweisen.

Prof. Martin ist deshalb der Ansicht, dass man in Zukunft ohne Rücksicht auf die Qualität der Primärprodukte so einfach wie irgend möglich auf möglichst hohe Ausbeuten hinarbeiten und das Hauptgewicht auf Erzeugung marktfähiger Produkte auf die Weiterverarbeitung legen soll.

Für die Weiterverarbeitung der ungesättigten C_3C_4-Kohlenwasserstoffe wird die katalytische Polymerisation an Phosphorsäurekontakten, für die Verarbeitung der gesättigten C_3C_4 Kohlenwasserstoffe die katalytische Dehydrierung und anschliessende Polymerisation bei getrennter Aufarbeitung der C_3 und C_4-Kohlenwasserstoffe erwähnt. Gezeigt wurden Lichtbilder der Fa. Otto von Universal Öl-, Dehydrier- und Polymerisationsanlagen.

Bei der Verarbeitung der Öle von 200-400°C durch thermisches Kracken sind grosse Benzinverluste in Kauf zu nehmen, man wird deshalb zum katalytischen Kracken übergehen. Gezeigt wurde eine Ansicht und ein Schema einer Houdry-Anlage.

Für die Fraktion von 80-200°C, die bei der Synthese in besonders großen Mengen anfällt, kommt die Aromatisierung in Frage bei der gleichzeitig Wasserstoff gewonnen werden kann. Dieser Prozess läuft katalytisch bei 500°C und man erhält ein Produkt mit dem hohen spezifischen Gewicht von 0,9. Die Verwendung von Syntheseprodukten hat dabei den besonderen Vorteil, dass sie den Katalysator nicht vergiften. Die folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über die Eigenschaften der Weiterverarbeitungsprodukte.

aus der Fraktion	durch	Veredlungsprodukt		
		Siede-bereich	Oktanzahl	spez. Gewicht
200-400°C	katalytischen Kracken	30-200°	87	0,69
80-200°C	Aromatisierung	75-200°	75	0,8
C_3H_4	Polymerisation	65-200°	94	0,73

Durch Mischen dieser Veredlungsprodukte mit dem Primärbenzin (C6C6) soll max 85% Ausbeute am Gesamtprodukt mit der Oktanzahl 80 erhalten werden.

Gen. Peters

TITLE PAGE

28. Geschwindigkeiten und Verweilzeiten beim Fahren von Steinkohle in der Sumpfphase.
Velocity and times of contact in processing bituminous coal in Sumpf phase.

Frame Nos. 156 - 157

Hochdruckversuche
Lu 558

fr Bartle 156

8. Juli 1941 Lü/Ki

Geschwindigkeiten und Verweilzeiten beim Fahren von Steinkohle in der Sumpfphase.

In der Anlage sind die Geschwindigkeiten und Verweilzeiten beim Fahren von Steinkohle für die Öfen und Abscheider zusammengestellt für die Anlagen Nordstern, Scholven, Ofen 411, und Kammer 804. Als Unterlagen für die Berechnung der 3 ersten Anlagen dienten die Angaben des Berichtes vom 15.5.1939[1], Zp, für Kammer 804 die Versuchsdaten vom 29.6.1941.

In Abänderung der früheren Verrechnungsart, wo das Spez. Gewicht des Abschlammes bei Ofentemperatur mit 1,1 eingesetzt wurde, wurde die Berechnung mit dem korrigierten Wert von 0,5 durchgeführt, welcher Wert bei den hohen Temparaturen angenähert gelten kann.

Die Verweilzeiten wurden errechnet: 1.) wie bisher unter der Annahme, daß das Gas und die Flüssigkeit im Ofen eine homogene Mischung bilden, 2.) unter dem Gesichtspunkte, daß in den Öfen ein Füllungsgrad von nur 40 % erreicht wird, [2] wie es den Betriebsverhältnissen auf den Großanlagen entspricht. Für diesen 2. Fall wurde die mittlere Ofengeschwindigkeit durch Division der Ges. Ofenlänge durch d. Verweilzeit errechnet.

---

1) Nach Angabe von Dipl.Ing. Schappert haben sich die Werte der Produkt-, Gas- und Abschlammengen geringfügig verschoben.

2) Angabe Dipl.Ing. Schappert.

18957

Anlage.

	Nordstern	Scholven	Ofen 411 (mit OS-Steinkohle)	Kammer 804 (nach Versuchsdaten v. 29.6.41.)
Berechnungsgrundlagen und Zwischengrößen:				
Betriebsdruck, atm	700	300	600	700
Durchsatz: a) Frischkohle	11000 kg/h	9400 kg/h	7 kg/h	577 kg/h
b) Kohlebrei	23500 kg/h	23500 kg/h	17,5 kg/h	1940 kg/h Brei plus 367 kg Anreibeöl
Gasdurchsatz: a) Breigas	25000 m^3/h	30000 m^3/h	21 m^3/h	2500 m^3/h
b) Kaltgas	25000 "	12000 "		2020 "
Ofengasmenge (Ausgang)	41250 "	45000 "	26 "	ca 4150 "
Abscheidestaubmenge	440 "	190 "	0,11 m^3/h	ca 75 "
Produktgasmenge	400 "	330 "	0,4 "	ca 41 "
Produkt	14000 kg/h	14000 kg/h	7,8 kg/h	852 kg
Abscheidestaub	8000 "	7000 "	8,1 "	ca 1340 "
Mittlere Ofentemperaturen	480°C	475°C	493°C	469°C (max.)
Prod. als Dampf von 1 at, 15°C (Mol.Gew. = 250)	1340 m^3/h	1340 m^3/h	0,75 m^3/h	82 m^3/h
Ges.stdl.Gasvolumen, 15°C	43430 "	46860 "	27,26 "	ca 4350 "
Ges.stdl.Gasvolumen bei Betriebsbedingungen	191,5 m^3/h	410 "	0,14 "	15,7 m^3/h
Volumen der Flüssigkeit ($\gamma = 0,5$)	16 "	14 "	0,0162 "	12,68 "
Ges. Durchsatz /h	207,5 "	424,4 "	0,1562	18,38 "
Größenangaben:				
Ofen: Zahl der Öfen je Kammer	3	3	1	2
lichter Ofendurchmesser	840 mm	1040 mm	(70 mm)	330 mm
Länge d. Ofen zw. Eingang und Ausgang	37,7 m			

Betriebsbedingungen					
V[redacted] Flüssigkeit	291,5 m³/h	410 "		0,14 "	15, "
[redacted] 5)	16 "	14[redacted]		0,0162 "	2,68 "
G[redacted]atz /6	207,5 "	424		0,1562	18,38 "
Größen:					
Ofen: Zahl der Öfen je Kammer	3	3		1	2
lichter Ofendurchmesser	840 mm	1040 mm		(70 mm)	330 mm
Länge d.Ofen zw.Eingang und Ausgang	47,7 m	48 m		2250 mm	18,4 m 1)
freier Ofenquerschnitt	5550 cm²	8500 cm²		35 cm²	850 cm²
Ges.Ofenvolumen	26,46 m³	40,95 m³		7,85 l	1,6 m³
Abscheider: lichte Weite	650 mm	944 mm		(70 mm)	350 mm
Länge des Abscheiders	12 m (10 m)	9 m		1,7 m (freier Raum v. unten bis Ausgang Abscheider)	7 m 1)
freier Querschnitt	5680 cm² (5680 cm²)	7000 cm²		55 cm²	960 cm²
Ges.Abscheidervolumen	4,4 cbm (3,26 cbm)	4,34 cbm		5,95 l	0,54 cbm
davon für Abscheider	1,6 " (1,09 ")	1,54 cbm		ca 1,75 l	ca 0,175 "
Mittlere Geschwindigkeiten im:					
I) Ofen					
1) Gas plus Flüssigkeit als homogene Mischung gerechnet	10,4 cm/sec.	13,9 cm/sec.		1,24 cm/sec.	6 cm/sec.
2) Bei 40% Füllungsprod.					
a) für Produkt-Gas	15,1 cm/sec.	22,3 cm/sec.		1,86 cm/sec.	8,35 cm/sec.
b) für Flüssigkeit	2,0 "	1,14 "		0,29 "	2,14 "
II) Abscheider					
a) im Prod.-Gas.Teil	9,4 "	16,3 "		1,18 "	4,53 "
b) im Flüssigkeitsteil (gerechn.f.die Breite des Abscheiders)	0,78 "	5,56 "		0,13 "	0,77 "
Verweilzeiten im:					
I) Ofen					
1) Gas plus Flüssigkeit als homogene Mischung gerechnet	458 sec.	348 sec.		181 sec.	314 sec.
2) Bei 40% Füllungsprod.					
a) für Produkt-Gas	296 "	216 "		121 "	220 "
b) für Flüssigkeit	2380 "	4220 "		776 "	861 "
II) Abscheider					
a) im Prod.-Gas.Teil	53,7" (40,8 ")	24,6"		108 "	63,5 "
b) Flüssigkeitsteil	300 " (245 ")	296 "		390 "	238 "

1) zylindrischer Raum

Terralia Hochdruck-Vers. Ca.

158

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Tonerde-Erfahrungsaustausch in Oppau am 6. Juli 1943

Sitzungsbericht

von

Dr. Hermann Kienitz
Dr. Heinz Lange

1. Dez. 1943
98589
Fl 1

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Im Juli 1943

[redacted]

Tonerde-Erfahrungsaustausch in Oppau am 6. Juli 1943

Sitzungsbericht
von

Dr. Hermann Kienitz
Dr. Heinz Lange

Dr. W i e t z e l : Einführung.

Abriß über den Sinn der Tagung. Für die Herstellung der Tonerde für Katalysatoren sollen im Rahmen eines persönlichen Erfahrungsaustausches der Mitarbeiter von Oppau und Leuna die wissenschaftlichen und technischen Probleme geklärt werden. Auf Grund systematischer Versuche sollen die katalytischen und physikochemischen Eigenschaften der Katalysatoren auf Tonerdebasis eine Klärung erfahren. Der Verlauf einer katalytisch beeinflußten Reaktion wird als ein Problem der Katalysatoren herausgestellt.

160

I. Herstellung der Tonerde.

1) Dr. L a n g e : Untersuchung über Abhängigkeit der Aktivität und der mechanischen Eigenschaften der γ-Al_2O_3-Kontakte von ihrem Herstellungsverfahren.

Von besonderem Interesse sind die Zusammenhänge zwischen Fällungs-p_H, Fällungskonzentration, Waschwassertemperatur und -p_H, Art der Zwischentrocknung, p_H der Aufschlämmung einerseits mit den Eigenschaften sowie der Zusammensetzung des Zwischenproduktes "Reaktionsfähige Tonerde" und den allgemeinen Eigenschaften des Endproduktes "Aktive Tonerde" andererseits.

Es wird zunächst über Arbeiten zur Auffindung einer brauchbaren Elektrodenkombination berichtet; diese wurde in der kontinuierlich arbeitenden Sb-Elektrode von F. und M. Lautenschläger gefunden.

Mit steigendem Fällungs-p_H ist eine geringe Teilchenvergröberung zu bemerken, die als phasenbeschränkte Alterung diskutiert wird (Alterung ohne Modifikationswechsel). Selbst bei einem Fällungs-p_H von ~8,5 wird bei der röntgenographischen Untersuchung nur Böhmit gefunden. Die Teilchengröße wächst auch langsam mit der Fällungstemperatur an. Dieser Vorgang erscheint durchaus plausibel, da der Alterungsvorgang, d.h. die Umkristallisation zu den energieärmeren, stabileren Phasen, stark temperaturabhängig ist. Die Einwirkungen von Fällungs-p_H und -Temperatur können bisher wohl an den Eigenschaften der reaktionsfähigen Tonerde, nicht aber an den fertigen Al_2O_3-Trägern und Kontakten verfolgt werden.

Charakteristisch für das vorliegende Verfahren ist die während der Fällung stetig anwachsende Konzentration sowohl von $Al(OH)_3$ wie von $NaNO_3$. Allgemein gilt, daß die Filtrationsgeschwindigkeit der Suspensionen und der Füllungsgrad der Nutschen mit steigender Konzentration zunehmen, während Peptisierbarkeit und Löslichkeit unter denselben Bedingungen abnehmen. Diese Befunde stehen in Einklang mit den Fällungsregeln von P.P. von Weimarn,*) die ausführlich erörtert werden.

Die Art des Bruches oder die Struktur der Träger und Kontakte wird beeinflußt von der Teilchengrößenverteilung in den verschiedenen Konzentrationsgebieten. Es konnte gezeigt werden, daß Träger keine Unterschiede zeigten

*) a) P.P. von Weimarn: Grundzüge der Dispersoidchemie, Dresden 1911.
b) derselbe: Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes, Dresden, Leipzig 1925.

und rein porzellanartigen Bruch aufwiesen, wenn sie bei ansteigender Konzentration von 0-70 und 0-100 g Al_2O_3/l im Labor gefällt wurden. Die Unterschiede in der Teilchengrößenverteilung waren bei diesen Versuchen nur sehr gering (Kv I und II). Fällt man dagegen bei annähernd konstanter Konzentration, dann kann man deutlichere Unterschiede feststellen, wenn die untersuchten Konzentrationsbereiche genügend unterschiedlich sind. Die Teilchengrößenverteilung ist so beschaffen, daß im Gebiet 0--70 g Al_2O_3/l, porzellanartige, im Gebiet 70-90 g Al_2O_3/l porzellanartige-kreidige und im Gebiet 90-100 g Al_2O_3/l kreidige Träger erhalten werden (BVI-Träger).

Von sehr wesentlichem Einfluß auf Struktur und Bruch der Träger und Kontakte sind weiterhin die Zwischentrocknung und das Aufschlämm-p_H. Aus Vergleichen von Filtrationszeiten von Gelen, die mit oder ohne Zwischentrocknung behandelt wurden, sowie aus anderen Beobachtungen ist zu schließen, daß während der Zwischentrocknung durch absorbierte Salpetersäure an Gel eine Peptisation stattfindet. So ist es erklärlich, daß Träger, deren Zwischenprodukte selbst bei hohem p_H (~10) aufgeschlämmt wurden, bei Anwendung der Zwischentrocknung nur porzellanartig erscheinen, während die Träger und Kontakte unter denselben Bedingungen ohne Zwischentrocknung kreidig-porzellanartigen Bruch aufweisen. Damit kommt der Zwischentrocknung die Funktion eines Regulators bei der Tonerdeherstellung zu, und es wird erklärlich, warum die fertigen Träger in ihren Funktionen ziemlich unabhängig sind von Fällungs-p_H, Fällungstemperatur und der Konzentration der Fällung, wogegen Waschwassertemperatur, Aufschlämmtemperatur und -p_H etwas stärkeren Einfluß haben.

Damit ist in weiten Umfange das Auftreten von porzellanartigen bezw. kreidigen Kontakten und Trägern bei nichtkontinuierlicher Fällweise und steigender Konzentration als geklärt zu betrachten. Es wird nun vor allem die Aufgabe sein, den Einfluß der Varianten beim Peptisieren, Abmagern, Härten, Waschen und Aktivieren zu untersuchen.

Für die Bewertung der hergestellten Träger und Kontakte liegt leider noch keine verbindliche Testmethode vor, da sich z.B. bei der Untersuchung der Benzolabsorption und der Wasserabspaltung durch verschiedene Träger zwischen ihr und ihren jeweiligen Herstellungsverfahren keine Zusammenhänge ergaben. Besser waren die Ergebnisse bei der Untersuchung der Dehydrierung von Butan zu Butylen. Hier hat eine zunächst empirisch durchgeführte Untersuchung Erfolge gezeitigt. Es wurden Träger hergestellt, die reproduzierbar gute

katalytische Aktivität aufweisen und deren RT (reaktionsfähige Tonerde) aus 20-50% Bayerit besteht.

Auch im DHD-Verfahren scheinen sich Träger mit Bayerit zu bewähren. Eine zuverlässige Methode der Bestimmung der Aktivität fehlt noch. Es wird versucht, mit Hilfe der Bestimmung von Lösungswärmen eine brauchbare definierte Größe für den Energieinhalt der Trägergitter und damit für ihre Aktivität zu erhalten.

Diskussion.

Dr. H u l a : Frage nach der Art der Teilchengrößenbestimmung.

Dr. L a n g e : verweist auf das von Dr. Schütz in Oppau angewandte Verfahren zur Teilchengrößenbestimmung mit Hilfe der Sedimentationsanalyse.

Dr. v. P ü n e r : Es ist unklar, warum einfache Reaktionen wie z.B. die Wasserabspaltung und die Benzolabsorption keine klare Abhängigkeit der Wirkungsweise von Herstellungsverfahren der Tonerde aufweisen, also als Testmethode unbrauchbar sind, dagegen aber die komplizierten Reaktionen wie Dehydrierung und DHD-Verfahren.

Dr. L a n g e : Hier liegt ein Mißverständnis vor. Wir haben in vorliegenden Fall die Untersuchung einer Tonerde bei der Dehydrierung nicht als allgemeinen Test, sondern als Spezialbewertung betrachtet. Gerade infolge des Fehlens jeden Zusammenhanges zwischen Aktivität und den Maßnahmen der Herstellung bei einfachen katalytischen Vorgängen sind wir ja gezwungen, empirisch gute Kontakte zu entwickeln und zwar für jedes Verfahren für sich. Voraussagen beziehen sich nach dem Stande unserer Erkenntnis vorläufig fast nur auf die Erscheinungsform der Träger, nicht aber auf ihre katalytischen Eigenschaften, wiewohl sich dabei auch einige Grenzen abzuzeichnen beginnen. Für eine exakte Bewertung fehlt uns aber vor allen die Kenntnis der spezifischen Funktionen der Träger und Kontakte.

Dr. H u l a : Was ist unter Härtung zu verstehen ?

Dr. L a n g e : Nach der Formung der Peptisate und ihrer schonenden Antrocknung an der Luft werden die Formlinge bei etwa 400°C erhitzt. Dies geschieht im Labor ausschließlich im Elektrofen, während im Betrieb dafür Kanal- bezw. Schachtöfen zur Verfügung stehen.

Dr. H u l a : Frage nach der Methodik des Waschens der Kontakte mit Ammoniak.

Dr. L a n g e : Die gehärteten Formlinge werden nach Erkalten in eine 5%ige Ammoniaklösung gebracht und darin 12 Stunden belassen und sodann mit etwa 80° heißem Wasser diskontinuierlich gewaschen.

Dr. H u l a : Zum Unterschied von Oppau wurde in Leuna die ~ 300° heiße Tonerde sofort in 5%iges Ammoniak versuchsweise eingetragen. Ein Zerspringen der Kontaktstücke trat nicht ein.

Dr. L a n g e : In Oppau wurde das Verfahren nicht aufgegriffen. Es wurde die Art des in Oppau üblichen Waschens der Kontakte geschildert.

Dr. H u l a : fragt nach der Methodik der Peptisation gemagerter und ungemagerter Tonerde.

Dr. L a n g e : Von der zur Herstellung des Trägers angewandten RT wird eine gewisse Menge abgewogen und in Pulverform für sich kalziniert (AT aus RT). Dieses arteigene Magerungsmittel wird mit der RT zusammengemischt, gewöhnlich 33,3% AT aus RT, dann wird das Gemisch mit Wasser angeteigt und homogenisiert, dann erst wird die berechnete Menge Säure langsam zugesetzt, gewöhnlich 1% d. Th.. Im anderen Falle fällt lediglich die Zugabe von AT aus RT weg.

Dir. Dr. H o r o l d : Die Prüfung auf Aktivität ist mittels geeigneter Reaktionen am Kontakt selbst festzustellen. Die Reproduzierbarkeit solcher Tonerdekatalysatoren ist in Leuna allerdings bisher oft noch mangelhaft. - Es wird nach der Abhängigkeit der Teilchengröße von der Konzentration gefragt.

Dr. L a n g e referiert ausführlich über die Fällungsregeln von P.P. von Weimarn [x] und schildert die Anwendung auf die hier vorliegenden Probleme.

Dr. K o n r a d : Es zeigte sich, daß ein gewaschener und ungewaschener gehärteter Kontakt gleiche Aktivität aufweist.

Dr. L a n g e gibt an, daß die Notwendigkeit der Waschung systematisch noch nicht untersucht sei, sondern daß sie lediglich nach Angaben von Dr. Stöwener konventionell durchgeführt wurde.

Dr. H ä l l : Es ist möglich, das Waschen der fertigen Kontakte wegzulassen, und warum wird der Kontakt mit Ammoniak gewaschen ?

Dr. L a n g e : Durch das Waschen mit Ammoniak werden Nitrationen weitgehend ausgewaschen, ebenso störende Alkaliionen, wobei zweifellos noch Anätzungen an den aktiven Stellen mitwirken, die einen Einfluß auf die Aktivität haben. Von Dr. Stöwener wurden Versuche des Waschens mit Ammoniumchlorid angestellt. Allerdings muß festgestellt werden, daß eine Verbesserung der katalytischen Aktivität durch Waschen nicht immer eindeutig erkennbar war.

Dr. H a u b o l d weist darauf hin, daß nach neuerlichen Befunden am DHD-Verfahren mit und ohne Waschung doch Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit auftreten.

Dr. D o n a t h begründet dies mit dem verschiedenen Alkaligehalt, den nach dem Waschen der Kontakt noch aufweist.

Dir. Dr. H o r o l d : Diese Tatsache wird nach Untersuchungen in Leuna bestätigt.

---

x) loc. cit.

Dr. D o n a t h — weist darauf hin, daß der Alkaligehalt die Aktivität des Kontaktes verschlechtert.

Dr. S c h m i d t — erwähnt die von Prof. Simon in Dresden geübte Zungenschlagprüfung auf Wirksamkeit von Kontakten für die Dehydratisierung.

Dr. R a b e — gibt an, daß eine grobe Prüfung auf diese Art möglich sei.

Dr. L a n g e — Diese Prüfweise ist ohne Bedeutung, da Kontakte mit guter und schlechter Aktivität beim Dehydratisieren ohne Unterschied sich an der Zunge festsaugen und dabei ganz außer Acht gelassen wird, daß z. B. eine gute Wasserabspaltung für z.B. Äthylalkohol eine sehr schlechte für einen mehrwertigen Alkohol sein kann.

Dir. Dr. H e r o l d — setzt Zweifel in das Verfahren, da die Zungenschlagprobe lediglich abhängig ist von der Porosität des Kontaktes.

Dr. H i l l — Die Ansaugfestigkeit ist sehr stark abhängig von der Expositionszeit an wasserhaltiger Luft. Langgelagerte Kontakte sind deshalb gar nicht mit frischen zu vergleichen, während damit über ihre eigentliche Aktivität noch garnichts ausgesagt ist.

Dr. A. S c h u e r m a n n — fragt, ob ein guter Kontakt für die Dehydrierung von Butan sich gleichfalls gut für das DHD-Verfahren erweist.

Dr. L a n g e — verneint die Frage in dieser allgemeinen Form.

Dir. Dr. H e r o l d — Zu welchem Zweck sollen die Lösungswärmen bestimmt werden?

Dr. L a n g e — Von der Annahme ausgehend, daß die Aktivität zweifellos von dem Energieinhalt des γ-Al_2O_3-Gitters abhängt, das einmal eine Pseudomorphose oder vielleicht besser Paramorphose nach Böhmit bzw. nach Bayerit bzw. nach Hydrargillit sein kann, und daß

damit sehr verschiedene Energieinhalte bezw. Aktivitäten verkörpert werden, müßte mittelbar über die Lösungswärme eines solchen Systems eine physikalisch-chemisch definierte Größe für die Aktivität zu finden sein. Damit wäre uns sehr viel gedient, denn auf diese Weise würde man evtl. ein verbindliches Bezugsniveau erhalten, von dem aus man dann die Abhängigkeit der spezifischen Aktivität vom Herstellungsverfahren studieren könnte. Diese Methode wird auch von Prof. Frieke-Stuttgart angewandt, wie es scheint, mit Erfolg.

Dir. Dr. H e r o l d :

Auch nach Untersuchungen in Leuna läuft die häufig herangezogene Benzolabsorption zur Aktivität von Kontakten nicht parallel der Dehydrierungsaktivität.

Dr. H i l l :

Das von Dr. Lange angegebene Verfahren zur Prüfung der Aktivität mit Hilfe der Lösungswärmen erscheint im Betrieb nur schwierig durchführbar.

Dr. L a n g e :

Dem kann nicht beigepflichtet werden, denn auch alle anderen Testmethoden sind langwierig und umständlich. Es kommt vorerst dabei auch garnicht auf eine betriebsfeste Testmethode an.

2) Dr. H a u b a c h : <u>Abhängigkeit der Eigenschaften der Tonerde von der Fällungskonzentration.</u>

Die Korngröße der gefällten Tonerde ist abhängig von der Konzentration der Fällungslösung, gekennzeichnet durch den Al_2O_3-Gehalt pro Liter, und zwar ist das $Al(OH)_3$ um so grobkörniger, je höher der Al_2O_3-Gehalt in der Lösung ist. Die Korngröße wurde nach der Sedimentationsmethode gemessen. Die Verschiedenartigkeit der Korngröße wirkt sich auf die Filtrierfähigkeit, Aus-

waschbarkeit und das Volumen, das die Tonerde in der Filterpresse einnimmt, aus.

Bei der Verformung der Tonerde zu Würfel entsteht bei höherer Konzentration des Al_2O_3 (100 g pro Liter) das kreidige Produkt (Schüttgewicht 600-650 g/Liter) und bei der niedrigeren Konzentration (70 g/Liter) das porzellanartige Produkt (Schüttgewicht 700-750 g/Liter). Die mechanische Festigkeit der Produkte verhält sich wie 4:1.

Bei der Herstellung von wasserlöslicher Tonerde ist für den Grad der Wasserlöslichkeit die Konzentration ausschlaggebend: 100 g Al_2O_3/Liter - 65% wasserlöslich, 70 g Al_2O_3/Liter - 95% wasserlöslich.

Diskussion.

Dr. W i e t z e l

stellt Unterschiede in den Ergebnissen der Untersuchungen von Dr. Lange und Dr. Haubach heraus, die im weiteren Verlauf schon begonnener beabsichtigter Untersuchungen ihre Klärung finden müssen.

Dir. Dr. H o r o l d

weist darauf hin, daß bei einer Fällungsweise, bei der die Konzentration der Reaktionsprodukte aus den Fällungsmitteln im Reaktionsgefäß ansteigt, ein Wachsen der Teilchen besonders bei kleinen Konzentrationen möglich sei gemäß den Anschauungen, wie sie im vorherigen Vortrag auch von Dr. Lange erörtert wurden.

Dr. L a n g e

schildert nochmals ausführlich zwei Versuche,

1) Laborversuche Kv (Konzentration 0-70 g Al_2O_3 und 0-100 g Al_2O_3/l) sowie

2) Betriebsversuch BVI a) 0-70 g Al_2O_3/l,
b) 70-90 g Al_2O_3/l,
c) 90-100 g Al_2O_3/l.

Kv-Tonerde mit und ohne Magerungsmittel im Gegensatz zu Dr. Haubach porzellanartig.

BVI a) porzellanartig, b) porzellanartig-kreidig, c) kreidig.

Die Versuche zeigen, daß bei Fällungen, die alle

Anteile an Teilchengrößen enthalten, die Konzentrationssteigerung kaum zum Ausdruck kommt. Fällt man dagegen so, daß einzelne Konzentrationsgebiete gewissermaßen nur ausgewählt werden (BVI-Versuche), dann ist der Unterschied deutlich. Die letzte Fällweise entspricht aber einer Fällung mit fast konstanter Konzentration, da insbesondere bei höheren Konzentrationen diese in der diskontinuierlichen Fällung nur noch sehr langsam ansteigt. Solche Bedingungen liegen vielleicht teilweise im Betrieb vor. —

Die Verschlechterung der Wasserlöslichkeit der Peptisate höherer Konzentration ist nicht eindeutig. Eigene Versuche zeigen keine Verschlechterung. Merkwürdig ist das Vorkommen von γ-Al_2O_3 in den unlöslichen Rückständen der Betriebs-WLT, wie durch röntgenographische Untersuchung gefunden wurde.

Dr. W i e t z e l schlägt vor, diese Unstimmigkeiten im engeren Kreise zu klären. Es sei aber denkbar, daß hier noch gewisse Einflüsse unerörtert geblieben sind.

Dr. W i t t m a n n betont, daß nach der von Dr. Haubach und Dr. Lunge ausgeübten Fällungsmethode eine einheitliche Korngröße bei der Fällung nicht erhalten werden kann, und daß die Verteilung der Korngröße innerhalb einer Fällung von Bedeutung für die gewonnene Tonerde sein kann. Ebenso erscheint die Größe des Fällungsgefäßes von Wichtigkeit.

Dir. Dr. H e r o l d z.B. die nicht gleichen Verweilzeiten könnten evtl. schon einen Unterschied ergeben.

Dr. L a n g e : Das ist denkbar, zumal nach den Fällungsregeln eine sogenannte "Selbstkornvergrößerung" nach P.P. von Weimarn bekannt ist - allerdings darf man den Einfluß der Verweilzeit nicht überschätzen, die Ordnungsgeschwindigkeit bei der Kristallisation in solchen Syste-

men ist gering. Vielleicht sei die Frage überhaupt mit der Art der Probennahme zu lösen.

3) Dr. H u l a : <u>Vergleichende Untersuchungen an Aktiv-Tonerden.</u>

Im Laufe der Entwicklung wurden in Leuna eine Anzahl verschieden hergestellter Aktiv-Tonerden untersucht. Wir haben sie kurz als Nitrat-, Chlorid-, Aluminat- und Ammonnitrattonerde bezeichnet. Die Darstellungsweisen können durch die folgenden grundsätzlichen Gleichungen ausgedrückt werden:

$$3\ NH_4(OH) + Al(NO_3)_3 \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\ NH_4NO_3$$

$$AlCl_3 \cdot 6\ H_2O \xrightarrow{150^\circ\text{-}200^\circ} Al(OH)_3 + 3\ HCl + 3\ H_2O$$

$$AlOONa + HNO_3 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + NaNO_3$$

$$AlOONa + NH_4NO_3 + H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + NH_3 + NaNO_3$$

Ihrer Herstellung nach verdient die Aluminattonerde vorläufig wegen der günstigen Konzentrationsverhältnisse im technischen Betrieb den Vorzug. Wie aus Aktivitätsvergleichen für die Chlorid- und Ammonnitrattonerde hervorgeht, spielt der p_H-Wert der Umwelt bei der Entstehung des Tonerdehydrates keine Rolle. Bei eingehender Würdigung der Prüfungsbedingungen kann der derzeitige Stand unseres Wissens über die Brauchbarkeit der einzelnen Tonerden für die Dehydrierung von n-Butan und dem HF-Prozeß etwa so ausgedrückt werden: Nitrat- und Aluminattonerde verhalten sich gleich gut, wobei die Nitrattonerde besser reproduzierbar erscheint, während bei der Aluminattonerde Spitzenwerte an Aktivität und Dauerleistung aufgefunden werden konnten. Die Ammonnitrattonerde darf bei dem geringen über sie vorliegenden Versuchsmaterial zunächst mit Vorsicht als gut bezeichnet werden, während die Chloridtonerde bei guter Dauerleistung im ganzen als wenig günstig bezeichnet werden muß, wenn man nicht Variationen in der Herstellung durchführt.

Dr. H u l a : Vergleich an Aktivtonerden verschiedener Herstellungsart.

Zur Feststellung der Aktivität der verschiedenen Tonerden wird eine Punktbewertung auf Grund der Dehydratisierungsaktivität festgelegt.

Nitr.Tonerde	Alum.Tonerde	Chloridtonerde	Ammonnitrattonerde	Hoesch-Tonerde	Hoesch Tonerde n. Kochen mit Ammonnitratlösung
80-120	20-60(Ausreißer) 80-110 400 (neues Fällungsverfahren)	110	50-100	20	90

Auf Grund der Aktivität beim HF-Verfahren wurde folgende Punktbewertung festgelegt:

Nitr.Tonerde	Alum.Tonerde	Chloridtonerde	Ammonnitrattonerde	Hoesch Tonerde
70-90	80-100 20 (Ausreißer) 400 (neue Fällungsweise)	40 (gem. Ausbeutenverteilung	80	0

Die Behandlung der Hoesch-Tonerde mit Ammonnitrat führt in diesem Falle nicht zur Erhöhung der Aktivität.

Diskussion.

Dr. L a n g e : Auch in Oppau sind die Erfahrungen mit Hydrargillit, denn um ein solches dürfte es sich wohl bei der Hoeschtonerde handeln, die gleichen. Wir haben Hydrargillit gemahlen und mit Salpetersäure in der Kugelmühle anpeptisiert und dann wie üblich weiterver-

arbeitet. Dabei erhielten wir beim Dehydrieren gute Anfangsaktivitäten, die aber außerordentlich rasch abklangen - für das IEN-Verfahren waren diese Träger vollkommen unbrauchbar. Handelt es sich bei der Behandlung der Tonerde mit Ammonnitrat um eine Peptisation ? Weiterhin ist nicht klar, warum die Nitrattonerde bei der Punktbewertung beim HF-Verfahren verhältnismäßig niedrig liegt.

Dr. Hals

stellt fest, daß die Herstellung des in Leuna für die Zwecke der Dehydrierung von i-Butan seit Jahren großtechnisch hergestellten Kontaktes mit der vom Vorredner geschilderten Wesensgleich ist. Bei der Behandlung des Hydrargillites mit Ammonnitrat handelt es sich offenbar nicht um eine Peptisation, da alle äußeren Erscheinungsmerkmale dafür fehlen, sondern wohl sicher nur um eine Ätzung, d.h. eine Auflockerung und teilweise Zerstörung der obersten Gitterschichten.

Der Abfall der Nitrat- gegenüber der Aluminattonerde beim HF-Verfahren ist wohl nur ein scheinbarer und beruht darauf, daß über diese Tonerde kein so ausgedehntes Versuchsmaterial vorliegt.

Dr. Conrad

erwähnt die von Dr. Entdorfer gemachten Versuche zur Herstellung von Tonerde aus Aluminiumnitrat durch Zersetzung. Die aus dieser Tonerde hergestellten Kontakte sind katalytisch wertvoll, nur mechanisch unvollkommen.

Dir. Dr. Herold

bestätigt auf Grund von Arbeiten in Leuna die geringen Festigkeiten dieser Tonerden.

Dr. Hill

erwähnt, daß durch Auflösen von aktiviertem Aluminium mit Essigsäure und Zersetzen des zu Pillen geformten basischen Aluminiumacetats gute Kontakte gewonnen werden können.

4) Dr. H i l l : **Verhinderung der γ - α - Aluminiumoxydumwandlung durch Kaolinzusatz.**

Die Umsetzung von Ammoniak mit Methanol zu dem Gemisch von Mono-, Di- und Trimethylamin wird in der Merseburger Aminfabrik seit Jahren bei Temperaturen zwischen 380-420°C und 200 atü Druck mit einem Kontakt durchgeführt, der aus 50% Al_2O_3 und 50% Kaolin besteht. Bei der Ausprüfung von Aktivtonerde als Aminkontakt zerfiel diese im Ofen und die Röntgenanalyse ergab, daß α-Aluminiumoxyd entstanden war. Es war seither nicht bekannt, daß unter den angegebenen Bedingungen diese Umwandlung möglich ist. Es wurden entsprechende Versuchsreihen durchgeführt, die ergaben, daß die Umwandlung druckles nicht eintritt, während sie in Gegenwart von Methanol und Wasser bei Temperaturen von 300-400°C und 150 atü sich ohne weiteres vollzieht. Durch Zumischung von 5 und mehr % Kaolin kann die monotrope Umwandlung des γ-Aluminiumoxyds in α-Aluminiumoxyd verhindert bezw. so verlangsamt werden, daß dadurch keine Störungen im Betrieb entstehen. Es soll weiterhin untersucht werden, ob Bleicherden oder Kieselsäure die Verbesserung auch zeigen.

Diskussion.

Dr. H o r b s t : fragt nach der Art und Weise der Zumischung und der Weiterverarbeitung.

Dr. H i l l : 15-40% gemahlener Kaolin wurden dem peptisierten Produkt beigemischt und dann die Paste wie üblich weiterverarbeitet.

Dr. W e t t m a n n : Beim DHD-Verfahren ist in über längere Zeit gefahrenen Tonerdekontakten ebenfalls geringe Bildung von α-Tonerde zu beobachten.

Dr. H a n i s c h : schildert nochmals den Befund und stellt fest, daß nach einigen Fahrten plötzlich eines Tages der mit der Umwandlung eingetretene Kornzerfall stattgefunden hat.

Dr. H u l a : Es ist anzunehmen, daß die Schädigung durch den Wasserdampfgehalt des Ofengases bewirkt wird.

Dr. D o n a t h : Katalytisch gut wirkende Kontakte bestanden immer aus γ-Al_2O_3, während nach langer Betriebszeit bei schlecht wirkenden α-Al_2O_3 in geringem Umfange nachzuweisen war.

Dr. L a n g é : Zur Frage des Auftretens von Böhmit als Umwandlungsprodukt ist zu sagen, daß aus der Literatur Andeutungen für solche Umwandlungen als sogenannte Wiederwässerungen bekannt sind, die allerdings drucklos vorgenommen wurden, wobei die wiedergewässerten Produkte auch optisch gegen das Ausgangsprodukt kleine Änderungen aufwiesen. Es könnten sich dabei instabile Zwischenphasen bilden, die leicht in α-Al_2O_3 sich umwandeln. Im letzteren Falle müßte allerdings Molybdän als Mineralisator z.B. spezifisch wirksam sein.

Dr. S c h n e i d e r : Es wäre zur Klärung vielleicht die Oberflächendiffussion heranzuziehen.

Dr. D o n a t h ist derselben Auffassung, wobei durch die Oberflächendifussion die instabilen Stellen lahmgelegt wurden.

5) Dr. von F ü n e r : <u>Herstellung von Sulfattonerde.</u>

Die Herstellung einer aktiven Tonerde unter Benutzung von $Al_2(SO_4)_3$ als Al-Rohstoff und NH_3 als Fällungsmittel ist schon mehrmals vorgeschlagen worden, z.B. haben <u>Willstätter und Kraut</u> sowie <u>Kohlschütter und Mitarbeiter</u> unter anderen Herstellverfahren auch die Herstellung von aktiver Tonerde aus $Al_2(SO_4)_3$ benutzt.

Im allgemeinen wurde dabei bei 50-70° gefällt, gewaschen und der gewaschene Niederschlag bei 100° mit NH_3 nachbehandelt und erst dann getrocknet. Wir haben versucht, die Fällung und die NH_3-Nachbehandlung des Niederschlags in

einer Stufe vorzunehmen und gingen zur Fällung bei höherer Temperatur (93-95°) über.

Das technische 17-18%ige (auf Al_2O_3 berechnet) kristalline Aluminiumsulfat wird bei 50-70° im Rührgefäß in ca. der gleichen Menge Wasser gelöst, die Rührung abgestellt und ca. 1 Stunde stehen gelassen, damit die Lösung absetzt. Gefällt wird in einem ca. 500 Liter fassenden heizbaren (indirekt. Dampf) Rührgefäß, wobei kontinuierlich die Al-Sulfatlösung und 15-20%ige NH_3-Lösung dem auf 93-95° zu haltenden Fällgefäß zufließt, wobei in der Fällflüssigkeit dauernd ein geringer NH_3-Überschuß vorhanden ist. Die Alkalität der Fällflüssigkeit ist dauernd unter 0,1-n und wird durch Titration und Messung mit der Antimonstabelektrode überwacht und registriert. Wird die NH_3-Konzentration zu hoch, so fällt ein schwerer krist. Niederschlag aus, der den Ablauf verstopft; ist zu wenig NH_3 in der Fällflüssigkeit und schlägt die Reaktion der Lösung ins saure Gebiet um, so kann basisches Al-Sulfat ausfallen, das einen inaktiven Katalysatorträger liefert. Die Fällungsflüssigkeit läuft durch einen unten angebrachten Überlauf ab. Gefüllt wird mit einer Geschwindigkeit von ca. 1000 Liter/Stunde, so daß die Verweilzeit im Fällgefäß ca. ½ Stunde beträgt. Die Tonerde fällt als gut filtrierbarer Niederschlag aus. Die Fällung wird kontinuierlich auf die Filterpresse gepumpt und zuerst mit vorgereinigtem NH_3-haltigem und zum Schluß mit Kondenswasser bis zur negativen Reaktion auf SO_4 gewaschen. Der Filtrierkuchen (nicht mit N_2 trocken gedrückt) wird aus der Filterpresse in Fässer geschöpft, dann in einem Rührgefäß unter Zugabe von etwas Wasser und Graphit angeschlämmt und über mit Dampf betriebene Walzentrockner gebracht, wo er auf ca. 50% Glührückstand vorgetrocknet wird. Dieser noch ziemlich feuchte Rückstand wird dann in außen beheizter Drehtrommel mit Staubabscheidung auf ca. 82-85% Glührückstand bei ca. 300° getrocknet.

Die so vorgetrocknete Tonerde läßt sich in der Kilianpresse leicht ohne großen Vorschleiß zu Pillen verformen, die nach dem Kalzinieren eine für die Hochdruckkontakte normale Druckfestigkeit von ca. 250-300 kg/cm² aufweisen. Das Kalzinieren wird bei uns in kontinuierlich betriebenen senkrechten außen beheizten elektrischen Öfen durchgeführt. Die Dämpfe werden in der halben Höhe des Ofens abgeführt. Die kalzinierten Pillen werden dann für den DHD-Kontakt mit NH_4-Molybdat in einer Tränkapparatur getränkt und getrocknet. Zur Zeit wird die ganze in Lu und Pölitz hergestellte Tonerde nicht zum DHD- sondern zum Vorhydrierungskontakt verarbeitet. Hier erscheint uns die

Sulfattonerde aus zwei Gründen besonders geeignet. Erstens läßt sich der einmal kalzinierte Kontakt nach dem Tränken mit aktiven Komponenten und Schwefeln sehr gut noch einmal pressen, wodurch kein Unterkorn und Staub als Abfall zurückbleibt; zweitens gibt die Benutzung der Sulfattonerde die Möglichkeit, den katalytisch ausgebrauchten Kontakt sehr einfach unter Regeneration der aktiven Substanz (Wolfram) und der Tonerde selbst aufzuarbeiten. Auch die Regeneration des DHD-Kontaktes verläuft unter Benutzung der H_2SO_4 ziemlich einfach. Sie wird bei uns zur Zeit schon in technischer Einheit ausprobiert.

Diskussion.

Dr. H i l l : Ist bei der Bezeichnung der Regenerierrückstände mit α-Tonerde Korund oder Diaspor gemeint ?

Dr. von F ü n e r : Unter der Bezeichnung α-Tonerde ist Korund zu verstehen.

Dr. C o n r a d kommt auf die Verformbarkeit der Sulfattonerde zu sprechen und stellt fest, daß sich auch die Oppauer Tonerde gut verpressen läßt.

Dr. von F ü n e r berichtet von Versuchen, bei denen Oppauer Tonerde verpillt worden sollte. Nach kurzer Zeit bereits waren die Stempel von dem Material blockiert; die Pressen mußten überholt werden.

Dr. C o n r a d berichtet von Versuchen mit der Kilianpresse und beschreibt den mechanischen Vorgang an dieser Presse. Dabei hat sich die reaktionsfähige Tonerde nach Oppauer Verfahren gut verarbeiten lassen.

Dr. von F ü n e r schildert ausführlich den Gang der Kontaktherstellung und stellt fest, daß es nicht darauf ankommt, daß die reaktionsfähige Tonerde sich verpillen läßt, sondern

daß gewissermaßen der fertige Kontakt verpillbar ist. Das Verpillen im Hochdruck geschieht nach dem Tränken, Schwefeln und Vermahlen - und dann unterscheidet sich die Sulfattonerde wesentlich von der Aluminattonerde. Die Mahlprodukte der Sulfattonerde sind geschmeidiger.

Dir. Dr. H o r o l d — fragt nach der Regenerierfähigkeit und bemerkt, daß beim Regenerieren oft Eisen in die Tonerde eingebracht wird.

Dr. von F ü n e r — bestätigt den Eisengehalt.

Dir. Dr. H o r o l d — erwähnt eine besondere Eisenentfernungsmethode auf organischer Grundlage im Salzbetrieb Leuna.

6) Dr. D o n a t h : Prüfung der Aktiv-Tonerde als DHD-Kontakt.

Die Kontaktprüfung erfolgt in unserer Versuchsapparatur in 100 ccm und auch in 1 Ltr.-Öfen. Dabei werden Versuchszyklen von 8 Stunden Dauer gefahren, danach wird regeneriert und es werden mindestens 6 Versuchszyklen für jeden Kontakt ausgewertet. Außerdem wird bei den Prüfungen im 1 Ltr.-Ofen noch ein Dauerversuch gemacht, bei dem festgestellt wird, wie lange unter bestimmten Bedingungen der Katalysator belastet werden kann, bis eine Reaktionstemperatur von 535° erreicht ist. Alle diese Prüfungen werden mit einem Erdölbenzin mit 28% Naphthenen und 23% Aromaten durchgeführt. Bei besonders wichtigen Katalysatoren kann auch eine Prüfung in einem 40 Ltr.-Ofen durchgeführt werden. Diese Apparatur besteht, ähnlich wie technische Anlagen, aus mehreren hintereinandergeschalteten Öfen, die sowohl adiabatisch wie isotherm gefahren werden können, und einem dahintergeschalteten Raffinationsofen.

Die Prüfung in 100 ccm-Öfen wird zuerst durchgeführt. Sie gibt nur ein Bild über die Temperatur, bei der der Kontakt arbeitet. Aus den 6 Einzelversuchen wird die Temperatur ermittelt, die der Kontakt benötigt, um ein Produkt mit 65 Gew.% Aromaten zu liefern. Außer dieser Temperatur kann man bei diesen Versuchen auch die Aufspaltung in leichtsiedende Anteile, d.H. Anteile, die unter 100° sieden, ermitteln. Diese Zahlen sind nicht absolut reproduzierbar, es zeigt sich aber, daß die verschiedenen Tonerdetypen verschieden stark spalten.

Da die Katalysatoraktivität stark vom Molybdänsäuregehalt abhängt, ist es wichtig, den Katalysator stets mit gleichem Molybdänsäuregehalt zu vergleichen. Da die Tränkung häufig schwankende Molybdänsäuremengen liefert, wird bei jedem der eingebauten Katalysatoren der Molybdänsäuregehalt analytisch bestimmt und die experimentell ermittelte Temperatur korrigiert. Die 1 Ltr.-Öfen geben außer der Aktivität, also der Temperatur, die für die Erreichung von 65 Gew.% Aromaten notwendig ist, und der Spaltung in flüssige unter 100° siedende Anteile auch noch die Ausbeute an flüssigen Produkten.

In der Abbildung 1 werden einige Ergebnisse der Prüfung verschiedener DHD-Kontakte gezeigt. Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen 1 Ltr.- und 100 ccm-Ofen im allgemeinen recht gut ist, wenn auch gewisse Abweichungen, auch einige Ausreißer, da sind. Hierzu ist zu bemerken, daß im 1 Ltr.-Ofen die Kontakte in der normalen Stückgröße, wie sie auch technisch verwendet werden sollen, geprüft werden, während in den 100 ccm-Ofen nur ein feiner gekörnter Kontakt eingebaut werden kann. Die Abbildung zeigt auch einen Kontakt, der in der technischen Anlage Pölitz etwa 1 Jahr in Betrieb war, aus Oppauer Tonerde hergestellt ist und der während dieses einen Jahres zwar etwas an Aktivität verloren hat, aber immer noch gut verwendbar ist.

Einiges sei noch über die Festigkeit des Kontaktes bemerkt. Man sieht in der ersten Spalte der Tabelle, daß die Festigkeit des Kontaktes von Aluminattonerde in verhältnismäßig weiten Grenzen schwankt, während die Sulfattonerde in der Festigkeit durchweg gut ist.

Die Aluminat- und Sulfattonerde unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Wir-

kung, wie die Abbildung 2 zeigt. In dieser Abbildung sind aus 8 Std.-Vorsuchen die Ausbeuten an DHD-Abstreifer mit 65 Gew.% Aromaten gegen die Temperatur, die zur Erreichung dieses Ergebnisses notwendig ist, aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß für die beiden Tonerdetypen zwei verschiedene Kurven gezeichnet werden müssen und zwar liegt die Sulfattonerde bei gleicher Aktivität in der Ausbeute über der Aluminattonerde. Die beiden Tonerden unterscheiden sich auch in der Zyklusdauer und zwar hat hier die Aluminattonerde mit 120 Stunden einen deutlichen Vorteil gegenüber der Sulfattonerde mit etwa 70 Stunden. Für die zukünftige Entwicklung ergibt sich also bei der Aluminattonerde eine Züchtung auf größere Festigkeit und geringere Unabildung, bei der Sulfattonerde auf höhere Aktivität und längere Zyklusdauer.

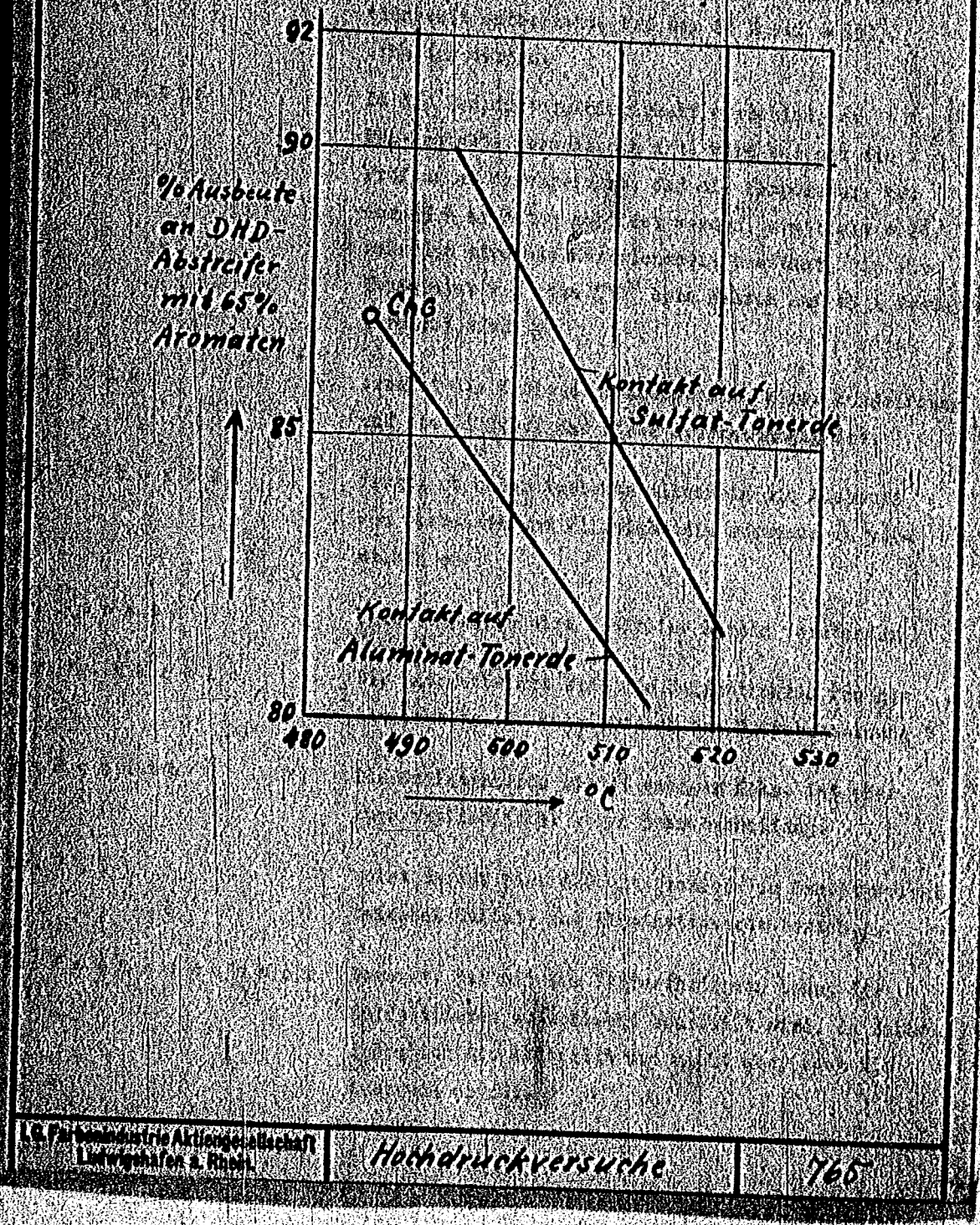
Abbildung 1

Prüfung von DHD-Kontakten in 1 Ltr.- und 100 ccm-Öfen

Kontakt	Festigkeit (Abrieb) %	Bei 65 % Aromaten im DHD-Abstreifer 1 Ltr.-Ofen		100 ccm-Ofen	
		Ofen-temp. °C	%-100°	Ofen-temp. °C	%-100°
Aluminat-Tonerde					
7360 auf Tonerde K 1544 g 4	98	504	17	490	13
" Faß 1456-1531	85	511	22	-	-
" " 1532-1576	86	516	19	-	-
" " 1577-1638	92	502	20	498	15
" " 1673-1678	73	484	16,5	493	15
" Ausbau Pölitz (Faß 562-581)	96	503	20	498	15
" Einbau Pölitz (Faß 562-581)		(490)	-	-	-
Sulfat-Tonerde					
7935 Faß 535-543	99	498	15	520	17
" " 655-694	97	525	21	(518 (527	16 17
" " 695-734	98	512	17,5	515	14
" " 735-774	99	495	18	507	14
" " 580-654	96	495	15	493	12

131

Abbildung 2



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein | Hochdruckversuche | 766

Diskussion.

Dr. W i e t z e l — fragt nach der Prüfmethode in Leuna.

Dr. H u l a — Leuna bestimmt den Anilinpunkt und führt die Prüfung in zwei Perioden durch.

Dir. Dr. H e r o l d — definiert die Aktivität nach dem Prüfverfahren des Hochdruckes Lu als diejenige, die einer Reaktionszeit entspricht, bei der 65 % bei ~ 530°C erhalten werden.

Dr. D o n a t h — Da die Temperaturabhängigkeit verschiedener DHD-Kontakte verschieden ist, wird bei uns die Prüfung so durchgeführt, daß die Temperatur, bei der 65 % Aromaten gebildet werden, ermittelt wird. Außerdem wird die Reaktionszeit bestimmt, bis eine Temperatur von etwa 530° beim Fahren auf 65 % Aromaten erreicht wird.

Dr. H u l a — erwähnt die Kohlenstoffabscheidung bezw. Koksbildung und stellt fest, daß diese druckabhängig ist.

Dir. Dr. H e r o l d — fragt, ob unter Ausbeute allgemein die Ausbeute von Gasbenzin und Flüssigbenzin zusammen zu verstehen sei.

Dr. D o n a t h — Unter Ausbeute wird C_4-freies Benzin verstanden.

Dir. Dr. H e r o l d — Wie unterscheidet sich die Sulfattonerde von der Aluminattonerde hinsichtlich der Koksabscheidung ?

Dr. D o n a t h — Die Sulfattonerde bildet weniger Koks, ist aber auch empfindlicher gegen Koksabscheidung.

Dr. H i l l — weist darauf hin, daß Unterschiede im Schüttgewicht zwischen Sulfat- und Aluminattonerde bestehen.

Dr. K o n n e n m a c h e r — bemerkt, daß mit der Prüfmethode von Leuna die Sulfattonerde zu schlecht beurteilt wird, da diese lediglich die Aktivität und nicht aber auch die Ausbeute erfaßt.

Diskussion.

Dr. Wietzel — fragt nach der Prüfmethode in Leuna.

Dir. Dr. Herold — Leuna bestimmt den Anilinpunkt und führt die Prüfung in zwei Perioden durch.

Dr. Hulla — definiert die Aktivität nach dem Prüfverfahren des Hochdrucks in als diejenige, die einer Reaktionszeit entspricht, bei der 65 % bei ~530°C erhalten werden.

Dir. Dr. Herold — Da die Temperaturabhängigkeit verschiedener HHD-Kontakte verschieden ist, wird bei uns die Prüfung so durchgeführt, daß die Temperatur, bei der 65 % Aromaten gebildet werden, ermittelt wird. Außerdem wird die Reaktionszeit bestimmt, bis eine Temperatur von etwa 530° beim Fahren auf 65 % Aromaten erreicht wird.

Dr. Donath — Unter Ausbeute wird C_4-freies Benzin verstanden.

Dir. Dr. Herold — Wie unterscheidet sich die Sulfattonerde von der Aluminattonerde hinsichtlich der Koksabscheidung ?

Dr. Donath — Die Sulfattonerde bildet weniger Koks, ist aber auch empfindlicher gegen Koksabscheidung.

Dr. Hill — weist darauf hin, daß Unterschiede im Schüttgewicht zwischen Sulfat- und Aluminattonerde bestehen.

Dr. Pommermacher — bemerkt, daß mit der Prüfmethode von Leuna die Sulfattonerde zu schlecht beurteilt wird, da diese lediglich die Aktivität und nicht aber auch die Ausbeute erfaßt.

Dr. Hulla — erwähnt die Kohlenstoffabscheidung bezw. Koksbildung und stellt fest, daß diese druckabhängig ist.

Dir. Dr. Herold — fragt, ob unter Ausbeute allgemein die Ausbeute von Benzin und Flüssigbenzin zusammen zu verstehen sei.

7) Dr. K i o n i t z : Arbeiten zur Verbesserung der Kontakte für Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Der Dehydrierungsreaktion von Butan zu Butylen ist eine Kohlenstoffabscheidung charakteristisch, die eine starke Veränderung der Aktivität des Kontaktes bedingt. Die Arbeitsdauer eines Kontaktes betrugt bei guter Ausbeute etwa 7 Stunden; nach dieser Zeit muß der Kontakt regeneriert werden. Untersuchungen über günstige Zusammensetzungen von Kontakten wurden in der Weise angestellt, daß entweder auf eine Verminderung der Kohlenstoffabscheidung geachtet wurde oder daß bei gleicher Kohlenstoffabscheidung eine längere Wirksamkeit des Kontaktes erzielt wurde. Zur Feststellung, ob geringe Beimengungen die Wirksamkeit des Kontaktes in der geschilderten Weise beeinflussen können, wurden in Reihenversuchen zunächst die Hauptzusammensetzung der verwandten Chromoxyd-Tonerde-Katalysatoren festgestellt. Butylengehalt des Reaktionsgases, abgeschiedener Kohlenstoff in Prozenten der Umsetzung und Haltbarkeit des Kontaktes (Aktivitätsabfall während einer Fahrt) sollen die zu untersuchenden Kontakte charakterisieren. Bei der Herstellung der Tonerdeträger wurden der reaktionsfähigen Tonerde (RT) verschiedene Mengen hochgeglühter Tonerde gleicher Herkunft (AT aus RT) beigemischt und festgestellt, daß für die hier verwandte Tonerde ein AT-Zusatz von 80% (bezogen auf Al_2O_3) sich am günstigsten auswirkt. Der günstigste Chromgehalt liegt bei 8 Mol %. Es wird bemerkt, daß für jede Tonerde infolge ihrer unterschiedlichen Aktivität ähnliche Untersuchungen für die günstigste Zusammensetzung angestellt werden müssen. Ein Alkalizusatz bewirkt eine Verminderung der Stärke der Kohlenstoffabscheidung, Kalium vermindert sie erheblich. Für geringe Mengen dem Kontakt zugesetzte Phosphorsäure, Kieselsäure, Borsäure und allgemein anorganische nicht flüchtige Säuren wurde neben einer Verminderung der Kohlenstoffabscheidung und des Aktivitätsabfalles eine Erhöhung des Butylengehaltes des Reaktionsganges und damit des Umsatzes festgestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Verwendung der Dehydrierungsreaktion als Testmethode zur Beurteilung der Aktivität die Reaktionstemperatur eine bedeutsame Rolle spielt, da die für verschiedene Kontakte günstigste Reaktionstemperatur keineswegs die gleiche ist.

Diskussion.

Dir. Dr. H e r o l d fragt, ob zur Vermehrung Erdalkalichlorid, z.B. Bariumchlorid, den Tonerdekatalysatoren in geringen Mengen schon versuchsweise zugesetzt wurde, wie dies früher in Leuna vorgenommen worden ist.

Dr. K i e n i t z erwidert, daß Versuchsreihen dieser Art in Angriff genommen sind, daß aber augenblicklich zunächst Versuche zur vollständig sicheren Reproduzierbarkeit einmal gefundener Ergebnisse angestellt werden (Sicherung der Testmethode).

Dr. L a n g e : Es ist in den letzten Vorträgen und Diskussionen mehrfach die Ansicht vertreten worden, daß die Reproduzierbarkeit der Herstellung von spezifisch wirkenden Tonerden schlecht sei. Auf Grund der von Dr. Kienitz vorgetragenen Befunde und anderer Erfahrungen ist dazu unbedingt eine Einschränkung notwendig. Hier decken sich nämlich Labor- und Betriebsversuch im Herstellungsverfahren der AT hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften. Die fraglichen Träger sind charakterisiert durch einen Gehalt an Bayerit. Es kommt offenbar darauf an, daß man die Erkenntnisse über die Wirkungsweise der verschiedenen Verfahrensschritte nur sinngemäß anwendet, dann ist die Reproduzierbarkeit bei Dehydrierungskontakten ziemlich gewährleistet.

8) Dr. H u l a , **Der Einfluß des Natriumgehaltes beim HF-Kontakt.**

Aktivitätsschwankungen ließen die Vermutung aufkommen, daß der Na-Gehalt der Tonerde auf die Aktivität des HF-Kontaktes einen Einfluß hatte. Untersuchungen dazu, die durch verschieden langes Auswaschen von ein und derselben Tonerde sowohl als auch durch nachträgliches Aufbringen des Natriums auf den fertigen Kontakt angestellt worden waren, beweisen, daß tatsächlich eine starke Abhängigkeit der Aktivität vom Na-Gehalt besteht und daß die äußerste zulässige Natriummenge bei etwa 0,1% angenommen werden muß.

Diskussion.

Dr. W i t t m a n n fragt nach der Anwendungsmöglichkeit der geschilderten Methode, insbesondere nach ihrer Genauigkeit.

Dr. H u l a , Die Photometermethode ist bisher als die geeignetste Prüfmethode hinsichtlich der betriebsmäßigen Dauerkontrolle und der verlangten Schnelligkeit befunden worden. Darüber hinaus ist sie für Gehaltsbestimmungen von wenigen Zehntelprozenten als Prüfmethode für die üblichen Bestimmungsverfahren anwendbar.

Dr. L a n g e , Die Angaben über den Auswaschverlauf von Natrium können durch meine diesbezüglichen Versuche vollauf bestätigt werden. Beim Waschen läßt sich mit rel. kleinen Mengen Wasser die Hauptmenge Natrium entfernen, wenn man nur dafür Sorge getragen hat, daß die Mutterlauge weitgehend abgepreßt war. Der verbleibende Rest an Natrium ist aber selbst durch größere Waschwassermengen kaum mehr wesentlich zu erniedrigen. Eine Verminderung des Natriumgehaltes tritt erst mit der Zeit oder bei Modifikationswechsel des Hydrates ein und dies darf dann wohl als Adsorptionsrückgang angesehen werden.

Dr. H u l a : Die experimentellen Befunde sind die gleichen wie in Leuna. Das Absinken des Natriumgehaltes im Hydroxyd geht hinsichtlich seiner Abhängigkeit in den angewandten Waschwassermengen fast konform mit dem Verdünnungsgesetz.

Dr. von F ü n e r : Wie steht es mit zweiwertigen Ionen, die im Austausch in die Hydrate und den Kontakt gelangen können ?

Dr. H u l a : Zweiwertige Ionen sind durchweg als Kontaktgifte anzusehen.

Dir. Dr. H e r o l d bestreitet diese Ansicht und schränkt sie ein.

9) Dr. H u l a : Über eine neue Fällungsweise der Aktivtonerde.

Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung der Aktivtonerde liegt in der Tatsache, daß es bis heute nicht möglich ist, sie in hochaktiver Form reproduzierbar herzustellen. Es wird ein neues Fällungsverfahren beschrieben, das eine reproduzierbare Herstellung der Aktivtonerde ermöglicht und seine Brauchbarkeit durch Zahlen belegt. Diesem Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, daß durch rasche, vollkommene Mischung der Fällungslösungen eine Aggregation der primär entstehenden Hydroxydkeime in einer homogenen Lösung und daher gleichmäßig erfolgt. Um dies zu erreichen, ist es erforderlich, die Fällung auf engstem Raum in der Weise vorzunehmen, daß die Fällungsprodukte mit den Ausgangslösungen nicht mehr in Berührung kommen können. Eine Apparatur, die diesen Ansprüchen vollkommen genügt, wurde in Form einer Mischdüse gefunden. Es ergibt sich, daß bei dieser Fällungsweise sowohl das P_H als auch die Natriumhydrat-Konzentration bei der Fällung nicht von Einfluß auf die katalytische Aktivität des entstandenen Hydroxydes ist. Über den Einfluß von Düsenkonstruktion, Durch-

flußgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration usw. sind noch Versuche in Gange.

Diskussion:

Dr. L a n g e : Ob die Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit von Aktivtonerde in hochaktiver Form durch die Einwirkung von Sauren und alkalischen Schlieren o.Ä. erklärt werden kann, erscheint fraglich, denn die Rührung und Durchmischung bei den nichtkontinuierlichen Fällweisen ist sehr intensiv. Vor allen sollten sich doch auch größere Schwankungen bei der p_H-Messung ergeben; dies ist aber nicht der Fall.

Dir. Dr. H e r o l d : Das könnte an der Trägheit der Elektrode liegen, die derlei Effekte verdeckt.

Dr. L a n g e : Dies wäre möglich. Über die Trägheit der von uns zur Messung angewandten Sb-Elektrode ist nichts bekannt. Andererseits darf man die momentane Wirkungsweise saurer und alkalischer Schlieren in der Beeinflussung der Teilchengröße auch nicht überschätzen. Der Hauptunterschied gegen die diskontinuierliche Methode besteht wohl darin, daß bei einer konstanten Konzentration an Al_2O_3/l, die ziemlich hoch ist, gefällt wird. Unerklärlich bleibt aber das Auftreten von Bayerit in der RT, zumal aus unseren Versuch hervorgeht, daß höhere Konzentrationen wohl die Teilchengröße beeinflußt, nicht aber bei den p_H-Werten zwischen 6.5 und 8.5 einen Modifikationswechsel von Böhmit nach Bayerit bedingt oder erleichtert. Es ist anzunehmen, daß irgendwie nach der Fällung eine Alterung eingetreten ist.

Dr. H u l a : Eine Erklärung für diesen Modifikationswechsel kann nicht erbracht werden. Man darf nach den Befunden der

röntgenographischen Untersuchung immer nur von Gemischen der Modifikationen sprechen, in denen dann die angeführte überwiegend vorhanden ist. Es kommt im übrigen, wie die Zahlen zeigen, im Hinblick auf die Aktivität garnicht auf die Modifikation an.

Dr. H i l l : Man müßte vielmehr annehmen, daß andere Eigenschaften, wie z.B. die Teilchengröße durch dieses Verfahren besonders beeinflußt würden.

Dr. H u l a : Untersuchungen über mögliche Zusammenhänge dieser Art sind vorgesehen.

Dr. H e r b e t : Wie ist das gefällte Produkt weiter verarbeitet worden ?

Dr. H u l a : Die Niederschläge wurden dann durch Dekantation gereinigt, was oft in langen Zwischenräumen vor sich ging.

Dr. H e r b e t : Dann liegt hier vielleicht die Erklärung für den Modifikationswechsel.

Dr. H i l l : Vielleicht spielt die Fällungstemperatur hierbei eine Rolle, denn die Reaktionswärme wird schnell abgeführt, da in V2A gearbeitet worden ist.

Dr. L a n g e : Das würde in Einklang stehen mit Befunden von V. Kohlschütter und Mitarbeitern, wonach aus Alkalialuminat bei höherer Temperatur und langsamer Abscheidung sofort Hydrargillit, bei schnellerer Abscheidung in der Kälte sofort Bayerit erhalten werden kann. Dies Problem der Alterung und des Überspringens von Modifikationsstufen muß aber noch eindeutig geklärt werden, da, wie aus allen Befunden bisher hervorzugehen scheint, neben der Teilchengröße auch die Modifikation

für Aktivitätsfragen doch eine erhebliche Rolle spielt.

Dr. S c h e u e r m a n n : Die angeführte Fällungsmethode wird seit längerer Zeit bei der Fällung von Zink-Wolframaten und bei der Herstellung von Molybdänrot angewandt. Hierbei konnte auch festgestellt werden, daß die erhaltenen Niederschläge sehr gut auswaschbar waren und die Reproduzierbarkeit eine sehr brauchbare war.

Dr. W i t t m a n n verweist auf gleiche Fällungsverfahren in der Pigmentindustrie.

Dr. W i e t z e l stellt die Teilchengrößenbestimmung als unbedingt erforderlich heraus.

II. Verformung der Tonerde.

1) Dr. H i l l : **In Leuna beschrittene Wege zur Verformung von Aluminiumoxyd.**

Tonerde mittels Pillenpressen zu verformen ist schwierig. In Leuna wurde die Eigenschaft von peptisierten Tonerdehydrat, bei der Trocknung zu harten Körpern zu erstarren, benutzt, um neue Wege zu beschreiten, die insbesondere kugelige Tonerdeformlinge ergaben. In Dragée-Trommeln wurden aus Tonerdepulver unter Zugabe von verdünnten Säuren oder Tonerdesolen kugelige Formlinge hergestellt, oder aus plastischer Masse bestehende Strangpreßlinge wurden in den gleichen Trommeln zu Kugeln abgerundet. Nachdem aber auch Brikettiermaschinen, Pillenwalzen und andere Sonderkonstruktionen nicht den gewünschten Erfolg brachten, wurde die Rollmaschine der Firma Franke, Leipzig, zur Erzeugung von Kugeln eingesetzt. Dazu war es nötig, plastische Massen zu bekommen, die auch in Duplex-Knetern der Firma Werner & Pfleiderer aus feingemahlenem Tonerdeoxyd und Oxydhydraten unter Zugabe von etwas Salpetersäure und anderen Komponenten hergestellt werden konnten. Mittels Schneckenpressen wurden Stränge erzeugt, die in der Rollmaschine zu Kugeln verformt wurden. Wichtig für die Herstellung der Massen und auch der Härte der Endprodukte ist die Mahlfeinheit der Ausgangsmaterialien. (Vergleich mit Zement bezw. Beton)

Notwendige Siebanalyse:

10 % kleiner als 16 900 Masch./cm^2
80-85 % kleiner als 10 000 Masch./cm^2
10- 5 % kleiner als 4 900 Masch./cm^2.

Auch bei der Verformung von Aktivtonerde für die A7 244-Kontakte und bei der Erzeugung von harten Würfeln aus Aktivtonerde ist diese Feinheit zu beachten. Heute gelingt es, Aktivtonerde und reaktionsfähige Tonerdegemische in Kugeln zu verformen. Nachdem seit Jahren die plastischen Massen durch teilweise Peptisation des Tonerdehydrats gewonnen wurden, ist es neuerdings gelungen, feingemahlene Aktivtonerde durch Zugabe von mechanisch hergestellten kolloiden Suspensionen in Massen zu überführen, die ebenfalls nach Verarbeitung und Glühung mit denselben Maschinen außerordentlich harte und abriebfeste Formlinge ergeben.

2) Dr. L a n g e : (f.Dr.Droxler) Über Verformung von Tonerde in der Strangpresse.

Die Erfahrungen hinsichtlich der Anwendung der Strangpresse, über die Herr Dr. Hill berichtet hat, entsprechen durchaus den Erfahrungen, die auch hier in Oppau seit längerer Zeit gemacht wurden. Die Strangpresse ist leider zur Mechanisierung der umständlichen Verformung von Hand nicht anwendbar, da die katalytische Aktivität der Träger und Kontakte durch Vorbehandlung in der Strangpresse erheblich verschlechtert wird.

Diskussion.

Dir. Dr. H e r o l d stellt im Anschluß an die Ausführungen von Dr. Lange über die Strangpresse die Frage, warum eine Verformung der plastischen Tonerde zu Kugeln von Hand durchgeführt wird, wenn dazu technische Möglichkeiten vorhanden sind.

Dr. L a n g e u. Dr. H i l l betonen, daß die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators bei der mechanischen Verformung erheblich leiden, daß z.B. der Anilinpunkt bei dieser Herstellung bis auf +3 steigt.

3) Dr. C o n r a d : Oppauer Arbeiten zur Herstellung von Kugelkontakten auf Al_2O_3-Basis.

Chromtonerdepaste mit Oppauer RT läßt sich gut auf Frankonia-Maschinen zu Kugeln verformen. Bei einer Tonerdepaste störte zunächst die seifige Beschaffenheit. Die Verwendung von Aluminiumnitrat als Peptisationsmittel

ergibt eine geschmeidige gut verformbare Paste.

Versuche, Tonerde auf Kilianpressen in angenäherte Kugelform zu pressen, führten erst dann zu einem befriedigenden Ergebnis, als das lästige Kleben der Tonerde an den Stempeln und Matrizen durch Bestreuung mit Aluminiumseife beseitigt wurde. Es wurde bei der Firma Kilian eine größere Menge (250 Liter) seifenfürmiger Tonerdekontakt hergestellt und in Oppau mit Chromverbindungen getränkt. Der Kontakt gab im Leunaer Versuchsofen befriedigende Resultate bezüglich Umsatz und Schleusbarkeit.

Diskussion.

Dr. von Füner: Die von Dr. Conrad erwähnte Kaolin-Beimengung zu Tonerdekatalysatoren ist für das DHD-Verfahren nicht brauchbar.

Dr. Conrad: Der Kaolinzusatz erfolgt nur zur Erhöhung der mechanischen Eigenschaften.

Dr. von Füner: betont, daß aus Oppauer Tonerde eine Herstellung von Pillen nicht möglich ist,

Dr. Conrad: weist darauf hin, daß bei der Herstellung von Pillen eine Beimengung weniger Prozente Aluminiumstearat von großer Bedeutung ist.

Dr. Anthes: fragt, ob Pillen von 15 mm ϕ auf diese Weise noch hergestellt werden können.

Dr. Conrad: ist möglich.

Dr. von Füner: erwähnt nochmals die Schwierigkeiten, besonders die bei der Ablösung der Pillen aus der Preßform entstehen.

Dr. Grimm: fragt nach der Methode des Einstreuens der Formen bei der Pillenherstellung.

Dr. Conrad: schildert die in Oppau angewandte Methode.

III. Prüfung der Tonerde.

1) Dr. H e r b s t : Beobachtungen bei der röntgenographischen Untersuchung von Tonerdekontakten.

Verschiedene aktive Tonerden lassen bei der röntgenographischen Untersuchung keinerlei Unterschiede erkennen, gleichgültig ob es sich um kreidige oder porzellanartige Produkte handelt, ob dieselben brauchbare oder unwirksame Kontakte ergeben. Stets wird das Diagramm des γ-Al_2O_3 erhalten, ohne daß Beimengungen oder Unterschiede der Teilchengröße oder Gitterstörungen zu erkennen wären. Der Umstand, daß aber das Vorprodukt, nämlich die reaktionsfähige Tonerde bei der Röntgenuntersuchung bald als reiner Böhmit, bald als solcher mit kleineren oder größeren Anteilen an Bayerit gefunden wird und ein Bayeritgehalt offenbar für die Eigenschaften der aus solcher RT hergestellten AT günstig ist, gab Veranlassung dazu, die Umwandlung von Böhmit und Bayerit (und zur Ergänzung auch von Hydrargillit) in γ-Al_2O_3 röntgenographisch zu verfolgen.

Proben der genannten Substanzen wurden jeweils eine Stunde in Stickstoffstrom auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und dann davon Debye-Aufnahmen hergestellt. Es zeigte sich, daß Böhmit bei 400° die ersten Spuren der Umwandlung zeigt und daß bei 450° alles in γ-Al_2O_3 umgewandelt war. Bei Bayerit beginnt die Umwandlung schon unterhalb 300° und ist bei 400° vollständig, während Hydrargillit bei 250° bereits die ersten Veränderungen zeigt, aber erst oberhalb 500° alles als γ-Al_2O_3 vorliegt. Die Teilchengrößen der Umwandlungsprodukte sind verschieden: Böhmit lieferte ein γ-Al_2O_3 mit Teilchen von 27 Å, Bayerit ein solches mit Teilchen von 44 Å; (für das Produkt aus Hydrargillit lag der Wert zwischen diesen beiden, bei 33 Å). Dieser Befund war umso erstaunlicher, als AT diese Unterschiede in der Teilchengröße nicht zeigt, gleichgültig ob sie aus reinem Böhmit oder aus einer RT, welche Bayerit enthält, entstanden war. Es wurden deshalb Mischungen von γ-Al_2O_3 aus Böhmit und aus Bayerit auf ihre Teilchengröße hin röntgenographisch untersucht und es ergab sich: bis zu einem Mischungsverhältnis beider von etwa 1:1 zeigten die Mischungen praktisch die Teilchengröße der kleineren Komponente, erst bei höherem Anteil des größeren Bestandteiles steigt die Teilchengröße merklich an.

Eine Erklärung für diese Erscheinung kann nicht gegeben werden, es muß nur darauf hingewiesen werden, daß, wie diese Untersuchung zeigt, die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung bei Mischung von feinen und groben Teilchen nicht unter allen Umständen einen Mittelwert liefert. Es ist also anzunehmen, daß aus Bayerit enthaltenden Vorprodukt entstandene AT ein Gemisch aus feinen und groben γ-Al_2O_3 Teilchen darstellt und daß den letzteren eine besondere Rolle bei der katalytischen Wirksamkeit zufällt.

Diskussion.

Dr. Röber zeigt Elektronenbeugungsaufnahmen und Röntgendiagramme von getemperten Tonerdeproben. Gemeinsam mit den Röntgenaufnahmen ergibt die Untersuchung durch Elektronenstrahlen guten Aufschluß über den Aufbau und die Art des Aluminiumoxyds.

Dr. Peters erwähnt, daß die Röntgeninterferenzen den Aufbau des gesamten Tonerdeträgers wiedergeben und daß zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit Elektronenbeugungsaufnahmen herangezogen werden können. Auf diese Weise sind Untersuchungen der Umwandlung der Oberflächenbeschaffenheit möglich.

Dr. Röber hat Tonerdefällungen erhalten, die nach Röntgenuntersuchungen für amorph anzusprechen sind, gemäß Elektronenbeugungsaufnahmen jedoch nicht strukturlos sind.

Dr. Otto schildert verschiedene unterschiedliche linienreiche und linienarme Bayerit-Strukturen der Tonerdebetriebsfällungen. Die Bayerit-haltig waren, zeigten stets das linienarme Röntgendiagramm.

2) Dr. P e t e r s : Untersuchung von Aktiv-Tonerde nach der Hahnschen Emaniermethode.

Es wurden an AT glasig (Std) und kreidig (Hau) mittels der Hahnschen Emaniermethode die inneren Oberflächen bestimmt. Es ergab sich, daß diese bei beiden Kontakten fast gleich sind. Sie betragen etwa 16 m^2/g. Daraus errechnet sich eine vorliegende Größe der Sekundärteilchen von 10^{-5} cm, die 25 mal größer ist als die röntgenographisch ermittelte Primärteilchengröße.

Die Erhitzungsdiagramme zeigen:

1) daß ein gutes Auswaschen wichtig ist für die Ausbildung der inneren Oberfläche,

2) daß schlecht gewaschene AT schneller sammelkristalliert,

3) daß die AT oberhalb 700° ohne scharfen Umwandlungspunkt vom γ-Gitter auf das α-Gitter zusammensintern.

Fluoreszenz-Analyse nach Prof. Tomaschek.

Von R. Tomaschek-München wurde eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet, etwas auszusagen über die Größe und Struktur der elektrischen Felder, die Oberflächenatome eines festen Körpers auf ein in ihre Nähe gebrachtes Europium-Atom ausüben. Dazu wird das eingebaute Europium-Atom durch U.V. zur Fluoreszenz angeregt und die erzeugte Fluoreszenzstrahlung spektographisch analysiert. Es gelingt ihm z. B. röntgenographisch identisches MgO verschiedener Herstellungsart deutlich zu unterscheiden.

Die von Tomaschek an Aktiv-Tonerden durchgeführten Versuche bedürfen der Ergänzung und die Ergebnisse weiterer Diskussion.

3) Dr. A b r a h a m o z i k : Physiko-chemische Untersuchungsmethoden für Aktiv-Tonerde.

Die Aufgabe, die dem Analyt.Labor.Op. gestellt wurde, ist die Kennzeichnung der Tonerde durch physikalisch-chemische Analysenwerte. Statistische Auswertung der Ergebnisse soll später ermöglichen, aus dem einen oder anderen dieser Kennwerte auch die Brauchbarkeit der Tonerden für den bestimmten Zweck zu schließen.

Von den in verschiedenen Richtungen durchgeführten Arbeiten wurden 2 Verfahren in dem Referat behandelt: Die Bestimmung des Porenvolumens als Beispiel für eine auch betriebsmäßig ausführbare Bestimmung und die Anwendung der Elektrodialyse als Beispiel für eine Labormethode, die Einblick in den inneren Bau der Tonerden geben soll. Die Bestimmung des Porenvolumens gibt Aufschluß über den Grobbau der Tonerden. Man benötigt hierzu die pyknometrische Bestimmung der "wahren" Dichte, z.B. mit Benzol oder Wasser als Pyknometerflüssigkeit und der "scheinbaren" Dichte mit Quecksilber als Pyknometerflüssigkeit. Während Benzol oder Wasser auch die feinsten Poren erfüllen, dringt Hg nur in die ganz großen Poren ein. Durch einfache Rechnung ermittelt man aus den beiden Werten das Volumen der feinen Poren und gibt es in Prozenten des Gesamtvolumens an. In den untersuchten AT-Proben schwankt das Porenvolumen zwischen 45 und 70 %. AT mit weniger als 58 % Porenvolumen ist im allgemeinen porzellanartig, mit mehr als 60 % ausgesprochen kreidig.

Die Elektrodialyse der Tonerde erfolgt in einer aus 3 Kammern bestehenden Apparatur. Die zylindrischen Kammern sind durch Membranen (Pergament oder Cellophan) voneinander getrennt. Die Mittelkammer enthält die zu dialysierende Substanz in wässriger Aufschlämmung, die beiden äußeren enthalten je eine Elektrode und werden dauernd oder in bestimmten Zeitabständen mit destilliertem Wasser durchspült. Während die Tonerde die Poren der Membranen nicht passieren kann, wandern ihre beweglichen Nebenbestandteile (insbesondere Na, NH_4, Ca, Mg, NO_3, SO_4) in die Nebenkammern und werden entfernt. Bei Anwendung von Spannungen bis zu 220 Volt kann z. B. AT im Verlauf einiger Tage quantitativ von Na und NO_3 und zum größten Teil von Ca, Mg und SO_4 befreit werden. An Stelle dieser Ionen enthält das Tonerdegerüst nunmehr H und OH-Gruppen. Dementsprechend ist das Verhalten der elektrodialysierten Tonerde ein ganz

anderes, z.B. bei der Benzoladsorption, als das des unbehandelten Kontaktes. Die Entfernung der Ionen aus der Tonerde erfolgt nicht gleichmäßig. Während der Nitratgehalt sehr rasch bis 0 abnimmt und auch das Sulfat sich kontinuierlich, aber viel langsamer vermindert, zeigt die Elektrodialyse des Na-Gehaltes eine deutliche, von Probe zu Probe verschiedene Periodizität, die vermutlich in verschiedener Bindungsart des Na ihre Ursache hat.

Diskussion.

Dr. O t t o erwähnt, daß die Feststellung der Lichtbrechung von Tonerdekatalysatoren auch eine Methode zur Untersuchung ihrer Eigenschaften darstellt und daß durch sie möglicherweise eine Vorwegnahme des Röntgenbefundes gegeben ist.

4) Dr. L a n g e : Prüfung der Absorptionsfähigkeit und Aktivität von Aktiv-Tonerde.

Die Prüfungen der Absorptionsfähigkeit und der Aktivität z.B. bei der Wasserabspaltung von aktiver Tonerde dienen zwei verschiedenen Zwecken. Einmal soll geprüft werden, wie die jeweilige Tonerde als Adsorbens und Katalysator allgemein wirkt. Zum anderen soll die Untersuchung ergeben, ob zwischen Herstellungsverfahren der Tonerde, adsorbierender bezw. katalytischer z.B. wasserabspaltender Wirkung und komplizierter verlaufenden katalytischen Reaktionen an dieser Tonerde z.B. Dehydrierung und Hydrierung Be-

sichungen bestehen, die es ermöglichen würden, die relativ einfachen Untersuchungsverfahren, wie Absorption oder Dehydratisierung als Testverfahren für die Aktivität der betreffenden Tonerde für kompliziertere Reaktionen an ihr anzuwenden. Eine allgemeine Testmethode auf Grund der Überlegungen ist bisher nicht gefunden worden.

Es wurde sodann zunächst Tonerde in der Funktion als Adsorbens besprochen und zwar im Vergleich zu weit-, mittel- und engporigem Kieselgel. Vergleicht man z.B. Gleichgewichtsbelastungen in Abhängigkeit vom Benzolgehalt eines Gasgemisches von einer "porzellanartigen" und einer "kreidigen" Al mit denen der verschiedenen Kieselgelsorten, dann verhalten sich die Tonerden allgemein wie mittelporige Kieselgele. Eine tatsächlich engporige Tonerde ist bisher nicht gefunden worden. Entsprechende Ergebnisse wurden beim Vergleich der isothermen Absorption von Wasserdampf an Kieselsäure und an aktiver Tonerde, sowie beim Vergleich der Gleichgewichtsbelastung in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Luft bei verschiedenen Temperaturen gefunden.

Weiterhin wurde die Dehydratisierung von Isobutylalkohol zu Isobutylen besprochen, wobei insbesondere zu bemerken ist, daß bei Anwendung der sonst als guter Dehydratisierungskontakt bekannten Tonerde Typ 626 teilweise im Spaltwasser beträchtliche Mengen Aldehyd, daneben Äther und reichliche Mengen unumgesetzter Alkohol gefunden wurden, während eine nach anderem Verfahren hergestellte Tonerde (Typ 967) die Reaktion gegenüber Typ 626 deutlich verschieden beeinflußt, insbesondere, wenn man die Reaktionstemperaturen mit in Betracht zieht.

Für die Dehydratisierung von Isobutylalkohol:

Allgemein gilt:

1) Der Verlauf der Reaktion am Tonerdekontakt ist
   a) stark temperaturempfindlich
   b) abhängig von der Kontaktsorte.
2) Es ist notwendig, die Arbeitstemperatur auf jeden Kontakt abzustimmen, um den Höchstumsatz von Isobutylalkohol zu Olefinen bei nur geringen Anteilen an Alkohol, Aldehyd oder gar Säuren im Spaltwasser zu erhalten.

3) Bei steigender Temperatur steigt die Ausbeute an Olefinen, während der Alkohol- und Aldehydgehalt zum Spaltwasser stark abnimmt.

Diskussion.

Dr. W i e t z e l diskutiert die Kurven der Gleichgewichtsbelastung in Abhängigkeit vom Benzolgehalt des Trägergases an zwei ΔT und den Kieselgelsorten und vertritt den Standpunkt, daß das porzellanartige Produkt nicht dem mittelporigen, sondern dem engporigen Kieselgel ähnelt.

Dr. R a b e meint, daß die porzellanartige Tonerde einem mittelporigen Kieselgel ähnelt und regt an, die Absorptionswärme von Tonerdekatalysatoren zu messen, um durch sie einen Rückschluß auf ihre Absorptionswirkung zu haben (Bewertung von Tonerde als Absorbens gegenüber Kieselgel).

199

Zusammenstellung

der Probleme Aktiv-Tonerde und Wasserlösliche-Tonerde betreffend, deren Klärung während des Tonerde-Erfahrungsaustausches vordringlich erscheinen.

A. Allgemeine Probleme.

1) Bestatellung des Energieinhaltes von AT-Trägern durch Bestimmung ihrer Lösungswärmen.

2) Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Größe der Primär- und Sekundärteilchen.

3) Einfluß der Modifikation des Oxydhydrates der RT sowie ihrer Teilchengröße auf die Eigenschaften der Endprodukte: AT und WLT.

4) Einfluß der Konzentration an Al_2O_3 in der Fällungssuspension auf die Löslichkeit und Stabilität der WLT.

5) Zusammenhang zwischen der Ladung der Teilchen und der Aktivität.

6) γ-α Umwandlung und ihre Beeinflussung durch Druck, Temperatur, Stabilisatoren und Mineralisatoren.

7) Oberflächenbeschaffenheit der AT-Träger in Zusammenhang mit der Aktivität der AT (Elektronenbeugung, elektronenmikroskop. Untersuchung, Röntgenuntersuchung, Fluoreszens-Analyse).

8) Einfluß der Reaktionspartner bei verschiedenen Fällungsverfahren auf die Aktivität.

9) Einfluß der Verfahrensschritte bei der Weiterverarbeitung von IT zu AT (Peptisieren, Abmagern, Formen, Härten, Waschen, Aktivieren).

10) Beeinflussung der Aktivität durch Metallionen.

11) Die Bedeutung der kontinuierlichen Fällung in Zusammenhang mit der Reproduzierbarkeit der katalytischen Eigenschaften (Einflüsse von Konzentration, Druck, Düsenkonstruktion).

B. Prüfungsfragen.

1) Schaffung verbindlicher Methoden zur Bestimmung der Dichte, des Schüttgewichtes an AT und der Peptisierbarkeit an RT.

2) Schaffung verbindlicher, allgemeiner, betriebsfester Testmethoden zur Bestimmung der Aktivität von AT-Trägern für ein Dehydrier- Dehydratisierungs- und Aromatisierungsverfahren.

3) Ausbau der von Leuna angewandten Punktbewertung beim HF-Verfahren und bei der Dehydrierung sowie Koordination mit anderen Prüfergebnissen.

C. Spezielle katalytische Probleme.

1) Verminderung der Spaltung bei Anwendung von Aluminattonerde und Verlängerung der Zyklusdauer sowie Vermehrung der Aktivität bei Anwendung von Sulfattonerde beim DHD-Verfahren.

2) Kohlenstoffabscheidung beim Dehydrieren von Butan zu Butylen und ihre Beeinflussung durch Zusätze bezw. durch verschieden gefällte Tonerden.

D. Probleme bei der Verformung von γ-Al_2O_3

1) Verbesserung der keramischen Festigkeit der AT-Träger.

2) Verfestigung verschiedener Tonerden in der Pillen- und Kugelpresse.

(Kienitz)

Kienitz

Korr. G. Wietzel

TITLE PAGE

IIA. Hochdruckversuche Laboratories.
Papers on prehydrogenation.
Files of Dr. Pier. Folder No.832/VII-D-6.

TITLE PAGE

1. Entwicklung der Vorhydrierungskontakte. I. Teil bis zum 7745.
   Development of catalysts for prehydrogenation. Part I. up to catalyst 7745.

   Frame Nos. 201 - 208

Hochdruckversuche!
Lu 558

12. 10. 1940. Gth/Pf.

Zurück an
Verzimmer Dr. Dr. Pier 201

Entwicklung der Vorhydrierungskontakte.

I. Teil bis zum 7745 [1]

Zusammenfassung.

Infolge Wolfram-Mangels muß in den Großanlagen der 5058 durch Wolfram-ärmere Kontakte ersetzt werden. Der Eisen-Nickel-Wolfram-Kontakt 6719 sowie entsprechende Kontakte mit mehr Wolfram gaben nicht befriedigende Ergebnisse.

Mit einem Fe-Ni-W-Al_2O_3-Kontakt (7745) wurden bei 22,5 MV. wohl vorerst hydriermäßig befriedigende Ergebnisse erhalten (A.P.-B-M'Öl, N und Phenol-Raffination). Der Kontakt arbeitete auch ohne Abklingen. Jedoch ließen sich die erhaltenen B'M'öle überraschenderweise nicht mit genügender Leistung benzinieren. Erst bei 23 MV. in der Vorhydrierung wurden gut benzinierbare B-M'Öle erhalten.

Der 7745 hat damit in der Vorhydrierung nur eine sehr geringe Temperatur-Reserve, sodaß er den 5058 in den Großanlagen nicht vollwertig ersetzen kann.

Günther

Gemeinsam mit

Dr. Grabl
" Peters
" Reitz
" Trofimow
" Dehn
" Donath u. Mitarb.
" v. Füner
" Fürst
" Meier.

1) In später folgenden Teilen soll die weitere Entwicklung beschrieben werden. Sie geht in folgender Richtung: 1) Ton-Mo-Kontakte mit nachgeschalteten Wolfram-Kontakten. 2) Ton-Mo-Ni-Kontakte auf der Basis geformter aktiver Tonerde von Dr. Stöwener, Oppau 3) Ersatz der Stöwener-Tonerde durch andere Al_2O_3-haltige Träger.

17453

Den Begriff der Vorhydrierung kennt man erst seit der Einführung des 6434. Dieser Terrana-Kontakt ist Wasser- und Stickstoff-empfindlich. Man muß deshalb die phenol- und N-haltigen Verflüssigungsmittelöle vom Sauerstoff und Stickstoff weitgehend befreien, ehe man sie über 6434 weiterverarbeiten kann. Dies wird durch die „Vorhydrierung" erreicht. Hierbei wird der Sauerstoff und Stickstoff der Öle in Wasser bezw. Ammoniak übergeführt. Nebenbei gehen hierbei zum großen Teil Aromaten in Naphthene und Olefine in Paraffine über, ein Effekt, der nur in beschränktem Ausmaß erwünscht ist (Tiefhalten des A.P. des Anfall-Mittelöls wegen der Oktanzahlen des Endbenzins). Für die Vorhydrierung wird seit langem mit Erfolg in allen Großanlagen (Braunkohle und Steinkohle) der Kontakt 5058 benutzt. Es werden aus Steinkohle B-Mittelöle mit A.P. + 40 bis + 50 erhalten, die sich über 6434 gut weiterverarbeiten lassen.

Schon 1937/38 wurde ein Fe-Ni-N-Kontakt für die Vorhydrierung entwickelt (6719). Dieser Kontakt ergab bei etwas geringerem Durchsatz als 5058 und ausreichender Phenol- und Stickstoffraffination aus Steinkohle Produkte mit A.P. + 25 bis + 30. Die Benzinierung dieser Produkte über 6434 bereitete allerdings bisweilen Schwierigkeiten. Die Großanlagen benutzten vorläufig weiterhin den 5058. Zu einem Einsatz des 6719 kam es vorläufig nicht.

Mit Beginn des Krieges im Herbst 1939 und der damit einsetzenden Blockade wurde Deutschland von den überseeischen Wolframerzlagerstätten abgeschnitten. Zur Aufrechterhaltung einer genügenden Benzin-Produktion mußte nunmehr ein Weg gefunden werden, mit wesentlich weniger Wolfram brauchbare Vorhydrierungskontakte herzustellen. Neuerliche Versuche mit

dem 6719 (75 % FeS 3 % NiS 22 % WS_2) ergaben nicht befriedigende Ergebnisse. Ähnliche Kontakte mit mehr Wolfram (7525 mit 30 % WS_2 und 7675 mit 44 % WS_2) konnten auch den 5058 noch nicht vollwertig ersetzen [1]. Außerdem haben sie einen Wolframgehalt, bez. auf den Kontaktraum, der ihren Einsatz in allen Großanlagen nicht erlauben würde.

Bei weiteren Versuchen wurde ein Kontakt (7745) entwickelt, der dem 7525 ähnlich ist, aber außerdem noch 10 % Al_2O_3 enthält (56 % FeS 4 % NiS 30 % WS_2 10 % Al_2O_3). Das Schüttgewicht dieses Kontaktes ist ähnlich dem des 6719 und 7525, nämlich 1,85. Der Kontakt enthält 41 kg Wolfram-Metall/cbm gegenüber 200 kg/cbm beim 5058. Mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl lieferte der Kontakt im Vergleich zu 6719 folgendes Mittelöl (Durchschnitt vieler Versuche):

Kontakt	7745	6719
Temp. (MV.)	225	225
Druck	250 at	250 at
Durchsatz	0,8	0,8
A.P. B'Mittelöl	33-36	ca. 22-27 [2]
% Phenole B-M'Öl	0,005-0,05	0,1 - 0,2
% N im B-M'Öl	0,006-0,015	ca. 0,010 .

Von diesen 7745-B-Mittelölen konnte man nach obigen Zahlen erwarten, daß sie sich über 6434 mit guter Leistung würden verarbeiten lassen. Dies war aber nicht der Fall. Sowohl mit dem in

1) mit Braunkohleverflüssigungsmittelöl wurden in Leuna auch nicht genügend gute Ergebnisse erhalten.

2) meist unter geringem Abklingen.

kleinsten Ofen (250 ccm, Dr. Peters) als auch mit dem im 1 Ltr.-Ofen von Dr. Donath gewonnenen Produkt wurden bei der Benzinierung nur Leistungen bis 0,40 (nach Konstantwerden des Ofens) erreicht gegenüber Leistungen von ca. 0,80 - 0,90 bei 5058 - B-Mittelölen. Daraufhin wurden von Dr. Donath weitere Vorhydrierungsversuche bei 23 MV. ausgeführt. Gegenüber den Ergebnissen bei 22,5 wurden erhalten:

	22,5 MV. Durchschn. vieler Versuche	22,5 MV. beste Einzelversuche		23 MV. Einzelversuche
A.P. Anfallmittelöl	33 - 36	34	43	36
% Phenole im M'Öl	0,005-0,05	0,02	0,02	0,02
% N im Mittelöl	0,006-0,015	0,006	0,009	0,008
150°-Benzin-Leistg. über 643 l/MV.	0,30/20-22	0,40/22	0,20/21,5	0,80/19,2

Nach den Analysen-Zahlen waren also besonders auffällige Unterschiede nicht vorhanden. Überraschenderweise ließ sich aber das Mittelöl vom 23 MV.-Versuch mit ähnlicher Leistung (ohne Abklingen) benzinieren wie 5058-B-Mittelöle. Die einzigen Nachteile des 7745 sind:

1.) Er wird sich wahrscheinlich nicht mit Durchsatz 1,0 belasten lassen wie 5058.

2.) Der 7745 hat mit maximal 1 MV. eine bedeutend geringere Temperatur-Reserve als 5058 mit mindestens 3,5 MV.

In der Vergasung bestehen zwischen den Fahrweisen 5058/6434 und 7745/6434 vermutlich keine wesentlichen Unterschiede [1].

1) In den Tabelle treten Unterschiede hinsichtlich Vergasung auf. Diese werden aber vermutlich nicht reproduzierbar sein. Man muß generell mit 20-22 % Vergasung rechnen.

Das 7745/6434-Benzin hat nur unwesentlich bessere Klopfzahlen als 5058/6434-Benzin. In den folgenden Tabellen sind Einzelheiten über die Ergebnisse der 7745-Versuche enthalten. Sämtliche Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

	Vorhydrierung	Benzinierung
Ausgangsprodukt	B-M'Öl Scholven (1271)	B-M'Öl 7150 aus Vorhydrierungs-Versuch
Kontakt	7745 (bezw. 5058)	6434
Druck	250	250
Durchsatz	0,8	1,5
cbm Gas/kg Öl	3,0	2,67
Zusatz (CS_2)	1,0 %	0,75 %
Temperatur MV.	22,5 bezw. 23,0	19 bis 22 MV.

Tabelle 1.

Versuche mit K

Vorhydrierung	Kontakt	7745	7745 technisch	7745 Partie 81-120	7745	
	Ofen/Blatt	1/3368	22/3397	329/3443	326/-	
	von	17.6.40	29.6.40	24.7.40	2.7.40	
	bis	23.7.40	11.7.40	11.8.40	4.7.40	
Bedingungen	Temperatur M.V.	22,5	22,5	22,5	22/22,5	
Anfall-M-M'Öl	spez. Gew.	0,872	0,878	0,872	0,889	
	Siedebeginn	160	167	158	192	
	Siedeende	315	304	300	320	
	A.P.	36	33	36	31	
	Phenolgehalt	u.0,02	u.0,02	u.0.02	u. 0,02	
	M-Gehalt %	0,014	0,011	0,013	0,006	
Benzinierung	Ofen/Blatt	5/3400	8/3429	8/3501	2/3415	2
	von	2.7.	17.7.	17.8.	7.7.	
	bis	12.7.40	28.7.40	25.8.40	9.7.40	
Bedingungen	Temperatur M.V.	bis 21.8.	21.5.	bis 20.5.	bis 22.	
Spez. Gewicht Anfall		0,815	0,810	0,784	0,843	
Benzinkonzentration -150		33,5	39,5	40	ca. 20	
Leistung unstab.		0,43	0,55	0,61	ca. 0,30	
% Vergasung/B + V unstab.		ca. 19	13,2	—	—	
Benzin	Spez. Gewicht	0,743	0,732	0,714	—	
	Anilinpunkt	40	39	47	—	
	Siedebeginn	45	38	29	—	
	% - 70	—	—	—	—	
	% -100	46	50	60	—	
	% -150	—	—	—	—	
	Endpunkt	153	156	153	—	
Zusammensetzung						
	% Paraffine	—	—	—	—	
	% Naphthene	—	—	—	—	
	% Aromaten	—	—	—	—	
	% Ungesättigte	—	—	—	—	
O.Z.	Res.	—	—	—	—	
	Mot.	78	79	77	—	
	Mot. + 0,09 Blei	90	90,5	—	—	
Mittelöl	Spez. Gewicht	0,855	0,858	0,850	—	
	Anilinpunkt	35	39	38	—	
Bemerkungen		Auch mit demselben Produkt raffiniert keine gute Leistung				

Tabelle II

Tausch mit Kontakt 7745.

7745 rtie 81-120 9/3443 ?. .8.	7745 316/- 2.7.40 4.7.40	7745 316/- 9.7.40 10.7.40	7745 316/- 13.7.40 14.7.40	7745 316/- 15.7.40 23.7.40	7745 316/- 15.8.40 18.8.40	5058 17/3504 31.8.40 10.9.40	5058 Scholven (P 1422 ≫150°)
	22/22,5	22,5	22/22,5	22/22,5	23	19,0	ca. 21,5
,872	0,869	0,884	0,864	0,877	0,874	0,856	0,845
58	192	184	188	182	168	146	155
00	320	305	293	315	308	305	285
	31	33	43	38	36	44	39
.02	∠ 0,02	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02	0,08
.013	0,006	—	0,009	0,013	0,008	0,027 (?)	0,012
3501	2/3415	2/3421	2/3427	9/3448	7/3506	7/3530	11/3503
,8		12.7.	17.7.	25.7.	20.8.	3.9.	17.8.
.8		14.7.40	21.7.40	9.8.40	2.9.40	25.9.40	12.9.40
		bis 22	22	19,2-21	19,2	19	20,5
		0,843	0,830	0,794	0,742	0,754	0,763
	ca. 20	15	ca.25	36	68	65	56
61	ca.0,30	0,21	ca. 0,35	0,50 ↓	0,83	0,85	0,75
	—	—	—	10,0	11,7	12,3	17,4(!)
714	—	0,752	—	0,727	0,715	0,715	0,710
	—	34	—	44	48	51	48
	—	65	—	38	34	36	35
	—	—	—	—	—	19	26
	—	49	—	34	62	52	61
	—	—	—	—	—	94	92
	—	155	—	156	152	152	154
	—	—	—	—	41	ca. 44	41
	—	—	—	—	50	" 52	52
	—	—	—	—	8	" 3	6
	—	—	—	—	1	" 1	1
	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	78,5	76	77	76
	—	—	—	—	92	—	89
350	—	0,866	0,850	0,846	0,827	0,823	0,846
		33	41	35	37	46	37
					einziger Versuch ohne Abklingen der Leistung, vgl. Kurvenblatt. Stabilisiert. Benzin Tab. II.	Stabilisiertes Benzin Tabelle II.	Stabilis. Benzin siehe Tab. II.

Tabelle II.

Stabilisierte Benzine.

Einspritz-Produkt:	P 1271-5058-B-Mittelöl	P 1422 über 150° -5058 B-M'Öl Scholven	P 1271-7745-B-Mittelöl über 150° vom Ofen 316 vom 15.-18.8.40 (bei 23 MV. vorhydriert
Spez. Gewicht	0,856	0,845	0,874
Anilinpunkt	44	39	36
Siedegrenzen	146 - 305	155 - 285	168 / 308
Phenolgehalt	u. 0,02	0,08	u. 0,02
N-Gehalt	0,027 (?)	0,012	0,008
Kontakt	6434	6434	6434
Druck	250	250	250
Temperatur	19	20,5	19,2
Durchsatz	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl	2,67	2,67	2,67
Spez. Gewicht	0,747	0,763	0,742
Benzinkonzentration stabil	61	51	67
Leistung stabil	0,82	0,68	0,90
% Vergasung / B + V stabil	22,2	24,7 (!)	18,0 (!)
Dampfdruck des Benzins	0,48 1)	0,52 1)	0,51 1)
Benzin Spez. Gewicht	0,730	0,725	0,728
Anilinpunkt	49	47	46
Teste	gut	gut	gut
Siedebeginn	49	50	48
% - 70	9	15	14
% - 100	50	59	59
% - 150	95	95	95
Endpunkt	154/99	156/99	158/99
Zusammensetzung			
% Paraffine	42	41	41
% Naphthene	53	52	50
% Aromaten	4	6	8
% Ungesättigte	1	1	1
O.Z. (stabil) Res.	--	--	--
Mot.	76,5	76,5	78,0
Mot. + 0,09 Blei	91,0	91,0	90,5
Mittelöl Spez. Gewicht	0,820	0,844	0,828
Anilinpunkt	46	38	38
Ofen/Datum 1940	7/19.9.	11/7.9.	7/30.8.
Betriebsstunden	382	305	250
Ofenblatt	3530	3503	3506

Bemerkungen: 1) Durch Zumischen des jeweiligen Vorhydrierungsbenzins gehen die Dampfdrucke um 0,08 bis 0,15 herunter.

Bimetallverguß aus Stahl-Rohr 3,6 mm dick 30 cm lang 25 kW verbogen Kanal 3 [illegible]

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
DIN-Format A 4 (210 × 297 mm)

20 kW
19,5 kW
19,2 kW

70–100 m/Sek. Umfangsgeschw.
Bi-Lot-Ti Umschlag
Bi-Kupfer –150° Umschlag
SPAN Gewicht Umfang

stabil
stabil
stabil

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 Betriebstage

SR/Ja

Hochdruckversuche
Tr/Lu 558

10. September 1940/Pr.
Zurück an Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Vorhydrierungskontakte.

Kontakt Nr.	WS_2	NiS	FeS	MoO_3	Al_2O_3	Ni_2O_3	Schüttgewicht	kg WS_2 bzw. MoO_3 je cbm Vol	kg W bzw. Mo je Ltr. Vol	kg Ni je Ltr. Vol	% 5058	Bemerkungen
5058	100						2,70	2 700	2,00		100,0	
7675	44	6	50				1,92	845	0,62	0,074	31,0	
7525	30	5	65				1,80	540	0,40	0,058	20,0	
6719	22	3	75				1,85	407	0,30	0,036	15,1	
7716	30	4	34		32		1,78	534	0,40	0,046	19,8	gefällt
7745	30	4	56		10		1,85	554	0,41	0,048	20,5	gefällt
7796	30	4	56		10		1,68	505	0,37	0,044	18,7	gefällt, 10% Terrana-Zusatz.
3510	15 MgO,31 ZnO		54	-			1,30	700	0,47	-	-	
7776				1	100		0,66	1	0,005			
7360				6	100		0,71	40	0,027			
7806				6	100		0,73	41	0,027			
7603				6	100	2	0,72	40	0,027	0,009		geschwefelt
7827				6	100	3	0,84	46	0,031	0,016		
7812				6	100[x]		0,82	47	0,031			
7826				6	100[x]	3	0,86	47	0,031	0,016		
7424				10	100		0,67	61	0,041			
6469				20	100		0,80	133	0,089			
7834				20	100	3	0,82	133	0,089	0,014		
7820				30	100		0,97	224	0,149	0,009		
7822				30	100	3	1,00	226	0,151	0,016		

x) Indischer Bauxit statt Al_2O_3

M 7911

Pier

TITLE PAGE

2. Stand der Vorhydrierungsversuche am 8. August 1940. (Verbesserung des Fe-W-Ni-Kontaktes 6719).
Status of experiments on prehydrogenation on 8-8-40. (Improving of the Fe-W-Ni-catalyst 6719).

Frame Nos. 209 - 217

HOCHDRUCKVERSUCHE
Gth/Lu 558

25. August 1940.Ob.

Zurück an 209
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Stand der Vorhydrierversuche am 8.August 1940.
(Verbesserung des Fe-W-Ni-Kontaktes 6719)

Bericht über Versuche, die einschließlich der nachfolgenden Weiterverarbeitung über 6434 abgeschlossen sind.

Bisher wurden 23 Versuche dieser Art abgeschlossen. Als Vorhydrierkontakte wurden verwendet:

2 mal	7525	65% FeS	32% WS_2	3% NiS		
1 "	7697	32% FeS	35% WS_2	5% NiS	28% akt.Tonerde	
3 "	7716	34% FeS	30% WS_2	4% NiS	32% "	"
3 "	7735	32% FeS (ungeklärt)	35% WS_2	5% NiS	28% "	"
10 "	7745	56% FeS	30% WS_2	4% NiS	10% "	"
1 "	7793	7745 + 5% 6109	trocken zugemischt			
2 "	7796	7745 +10% 6109	nass	"		
1 "	7360+5058	7360 = akt.Tonerde + 6% MoO_3				

Ein Verzeichnis der einzelnen Versuche gibt die anliegende Tabelle. In der Vorhydrierung selbst wurden gegenüber 6719 erheblich wirksamere Kontakte gefunden.

Man kann die untersuchten Kontakte in 4 Gruppen einteilen:

17284 1

I.) Kontakte vom Typ 6719 mit mehr Wolfram. (In der Tabelle Kontakt 7725, die ersten beiden Versuche). Es wurde kein besserer A.P. als bei 6719 erreicht, ebenfalls keine bessere Stickstoff - raffination und nur eine wenig bessere Phenolreduktion.
Das Ergebnis der Benzinierung läßt weiteres Arbeiten auf diesem Gebiet als aussichtsreich erscheinen.

II.) Kontakte vom Typ des 6719 unter Zusatz von aktiver Tonerde (10-30%) mit ähnlichen oder etwas höheren Wolfram-Konzentrationen wie 6719 (7697, 7716, 7735, 7745).
Es wurden im Mittelöl Anilinpunkte zwischen 30 und 43°C erhalten (also wesentlich höhere als bei 6719), was an und für sich für die Benzinierung ausreichend sein sollte. Die Phenolreduktion war ebenfalls fast stets hervorragend. Die Stickstoffreduktion war etwa ebensogut oder nur unwesentlich schlechter als bei 6719.
Eines dieser Produkte (Versuch 6) ließ sich einigermaßen zufriedenstellend benzinieren (30 Tage-Lauf). Die übrigen 16 Produkte, darunter vier vom Ofen 316 von Dr. Donath bewirkten bei Durchsatz 1,5 stets mehr oder weniger schnelles Kontaktabklingen, darunter auch alle über Kontakt 7745 erhaltenen Produkte. Worauf dies zurückzuführen ist, konnte bisher nicht geklärt werden.

III.) Da vermutet wurde, dass die schlechte Benzinierbarkeit der Produkte aus Gruppe II) ihren Grund in zu schlechter Stickstoffraffination in der Vorhydrierung hat, wurde versucht, die Stickstoffraffination durch Zusatz geringer Mengen Terrana zu verbessern (7793, 7796, drei Versuche). Diese Maßnahme hatte

keinen Erfolg. Im Übrigen erscheint es zweifelhaft, obeder Stickstoffgehalt der Grund der Mißerfolge ist, da auch raffinierte Produkte mit allerdings nur wenig besserem N-Gehalt (Versuche 5 und 22) keine besseren Ergebnisse hatten.

IV.) Kontakte auf Tonerde-Mo-Basis, Versuch 23:
Bei relativ niederem AP (~ 6719) wurde etwa dieselbe Stickstoff-Raffination und bessere Phenolraffination erreicht als bei 6719. Das Anfallprodukt ließ sich zwar auch nicht einwandfrei benzinieren, aber weitere Versuche in dieser Richtung erscheinen aussichtsreich und sind in größerer Zahl in Arbeit.
Die Vorhydrierung für vorstehenden Versuch wurde von Dr.Donath ausgeführt.

Auf die einzelnen Ergebnisse der Versuche hinsichtlich Oktanzahlen und Vergasungen soll hier nicht näher eingegangen werden, da nach Erreichung einer befriedigenden Leistung ohne Abklingen die Erfüllung der hier gestellten Forderungen keine Schwierigkeiten bieten wird.

gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Graßl
" Reitz
Trofimow
Dr. Fürst
" Füner

Günther.

Anlage: 1 Tabelle

Verzeichnis der Ver

Nr.	Vorhydr. Kontakt	Vorhydr. Ofenblatt	Benzinierg. Ofenblatt	Vorhydrierung Ofen	Vorhydrierung Betr.Tage	Einfüllprodukt Benzin Siedegrenzen	Phenole	N	AP	
1	7725	3223	3303	19	14 - 35	115 - 302	0,070	0,024	+ 23	n
2	7725	3223	3303	19	14 - 35	182 - 309	0,080	0,006	24	z
3	7735	3322	3363	15	1 - 17	158 - 297	0,030	0,012	40	g
4	7735	3322	3390	15	18 - 34	163 - 306	0,020	0,011	36	s
5	7735	3322	3412	15	18 - 34 raff.	160 - 305	-	0,009	36	r 2
6	7716	3292	3352	329	7 - 24	198 - 320	0,020	0,011	31	S b
7	7716	3292	3407	329	25 - 45	183 - 314	0,010	0,007	30	I t
8	7716	3292	3417	329	25 - 45	183 - 314	0,010	0,007	30	n r
9	7697	3270	3316	1	15 - 23	186 - 311	0,002	0,008	33	s
10	7745	3348	3379	19	2 - 20	164 - 310	0,140	0,012	33	r
11	7745	3368	3400	1	1 - 13	160 - 315	0,005	0,014	36	s
12	7745	3368	3436	1	14 - 25	162 - 305	0,015	0,015	36	m
13	7745	3368	3441	1	26 - 33	170 - 310	0,025	0,014	33	r
14	7745	3368	3436	1	26 - 33	170 - 310	0,023	0,014	32	e
15	7745	Do	3415	316	2.-4.7.40	192 - 320	0,015	0,006	31	g
16	7745	Do	3416	316	8.-18.6."	203 - 308	0,063	0,038	41	r
17	7745	Do	3421	316	9.-10.7."	184 - 305	0,016	0,009	33	g
18	7745	Do	3427	316	13.-14.7."	188 - 293	0,006	0,009	43	r
19	7745	3397	3429	22	2 - 12	167 - 304	0,040	0,011	33	r
20	7793	3402	3426	17	1 - 10	144 - 298	0,090	0,006	21	a
21	7796	3387	3442	328	1 - 6	153 - 296	0,050	0,013	38	n
22	7796	3387	3442	328	7 - 14 raff.	82 - 288		0,009	35	Ve ni
23	7360/5058	Do	3456	308/III	25.-28.7.	181 - 312		0,012	25	mä mi
	6719	Mittelwerte vieler Versuche				180 - 310	0,1-0,2	0,01	22-27	ve

[redacted] ...te der Versuche.

Anlage 21?

Phenole	N	ΔP	Kritik der Benzinierung	Leistung Beginn: Auto-Bi	Leistung Beginn: L-Bi	Leistung konstant: Auto-Bi	Leistung konstant: L-Bi
0,070	0,021	+ 23	nur 2 Tage	-	-	-	-
0,080	0,006	24	zu Beginn ganz gut, nach 20 Tagen bei 230 Atm. gerutscht.	0,97	-	ca.0,70	u.0,40
0,030	0,012	40	schnell gerutscht trotz Temp.-Erhöhung.	-	0,72	-	ca.0,40
0,020	0,011	36	" " " " "	-	0,67		" 0,40?
	0,009	36	rutscht wahrscheinlich, in 8 Tagen Temp.von 20 auf 21,5 MV. Leistg.von 0,74 auf 0,69		0,74		?
0,020	0,011	31	Schwaches Abklingen, Beginn mit Leistg. 0,83 bei 19,5 MV, nach 30 Tagen Leistg.1,00 b.22 MV	0,83	-	ca.0,80	" 0,60
0,010	0,007	30	Ist nie über Auto-Benzin-Leistg.gekommen, trotz 22 MV	0,56		u.0,40	
0,010	0,007	30	mit 2% P 471, sonst wie vorst.Versuch, rutscht schnell	0,79	-	-	u.0,50
[redacted]		33	schnell gerutscht (bei 230 Atm.)	-	-	-	-
		33	rutscht schnell		0,51	-	u.0,40
		36	schnell gerutscht trotz Temp.-Erhöhung	-	0,67	-	ca.0,40
0,022	0,028	36	mäßiges Rutschen	-	0,71	-	" 0,50
0,025	0,014	33	rutscht sehr schnell	-	0,75	-	" 0,25
0,023	0,014	32	etwas schlechter als Versuch Nr.12, nur 2 Tage	-	-	-	-
0,015	0,006	31	ging ganz schlecht, Leistg.Beginn 0,50," "	0,50	-	u.0,40	-
0,063	0,038	41	rutscht schnell	-	0,62	-	u.0,50
0,016	0,009	33	ging ganz schlecht, nur 2 Tage bei 22 MV.	-	0,21	-	-
0,008	0,009	43	rutscht sehr schnell	-	0,60	-	u.0,20
0,040	0,011	33	rutscht zuerst langsam, bei Temp.Erhöhung schnell	-	0,65	-	ca.0,40
0,090	0,006	21	ab 3.Tag schnell gerutscht	-	0,60	-	" 0,30
0,050	0,013	38	nur 2 Tage, schnelles Rutschen,vergl.Vers.22	-	0,61	-	?
	0,009	35	vergl.Vers.21,ähnliches Prod.raff., geht auch nicht besser	-	-	-	-
	0,012	25	mäßig bis schlecht, nach 4 Tagen abgest. Wird mit besserem Produkt wiederholt.	-	0,83	-	?
0,1-0,2	0,01	22-27	verläuft unter schnellem Kontaktabklingen				

u= unter

Über die Vorhydrierung.

Im Herbst 1937 habe ich unter der Leitung von Dr. Simon mit den Versuchen zur Herstellung eines mit FeS verdünnten WS_2-Kontaktes begonnen, der bei gleicher Raffinationswirkung eine geringere Hydrierwirkung als 5058 geben sollte, um bei weiterer Benzinierung des dabei gewonnenen Mittelöles ein Benzin mit höherer Oktanzahl zu bekommen. Ausgehend von dem Kontakt 6525 (80 FeS + 20 WS_2) wurde durch geringe Zusätze an einer dritten Komponente und durch Abänderung der Herstellungsweise versucht, zu einem brauchbaren Kontakt zu kommen.

Anfang Januar 1938 ist der Kontakt 6719 als ein den gestellten Anforderungen entsprechender Kontakt erkannt worden. Dabei hatte sich gezeigt, dass die darin enthaltenen geringen Mengen Ni's die Aktivität des Kontaktes stark steigerten und zwar nur in dem Fall, wenn das Ni als Ni-ammoniumoxalat (in Ammonoxalat gelöst) in die Paste von FeS + Gelbsalz eingebracht wird. Zugabe von Ni vor dem Gelbsalz oder als anderes Salz (Carbonat, Acetat) oder eine gemeinsame Fällung mit Eisen führte zu bedeutend schlechteren Kontakten. Dieser Kontakt 6719 wurde von der Kontaktfabrik Lu für den halbtechnischen Versuch mit ostniachem Schieferöl hergestellt.

Im weiteren Verlauf wurde versucht, durch Abänderung der FeS-Fällung zu aktiveren Kontakten zu kommen. Das gefällte FeS ist amorph und geht erst bei der Behandlung mit H_2 und H_2S bei 400°C, die zur Zersetzung des Gelbsalzes in WS_2 notwendig ist,

in das krystalline FeS über. In dieser Form ist das Kontakt-/pulver auch erst in der Pillenpresse zu verarbeiten. Wir versuchten auf verschiedene Weise, zu einem aktiven krystallinen FeS-Kontakt zu kommen, die Versuche verliefen aber negativ. Aus der Literatur ist es bekannt, dass CoS, NiS, MnS, US_2 in besonderer Form als krystalline Niederschläge in wässerigen Lösungen bei Zusatz von verschiedenen organischen Aminen, also bei einem bestimmten p_H, dargestellt werden können. Auch MoS_3 lässt sich in schönen Krystallen durch Zersetzung von dem Doppelsalz Piperidinsulfid-MoS_3 mit schwacher Salzsäure in der Kälte erhalten, obwohl durch saure Zersetzung des Ammoniumsulfomolybdats nur amorphes MoS_3 erhalten wird. Die Herstellung von FeS auf ähnliche Weise, ist bis jetzt aber noch nicht gelungen. Im August 1938 wurde das Hauptgewicht in der Kontaktentwicklung auf die Herstellung eines Aromatisierungskontaktes gelegt und sämtliche andere laufenden Versuche eingestellt. Nach der Entwicklung des 7019 im Oktober 1938 wurde das Interesse für die Vorhydrierung als nicht mehr vorhanden angesehen, da die Aromatisierung die Benzinierung ersetzen sollte. Es wurde hauptsächlich die Herstellung des Trägers für 7019 in Lu entwickelt. Sogar die Werke haben die Bestellungen für 6434 zurückgehalten und auf den kommenden Aromatisierungskontakt gewartet.

Durch den Ausbruch des Krieges wurden die bestehenden Möglichkeiten für die Belieferung der Werke mit Kontakten von den höheren Stellen überprüft und die Notwendigkeit eines verdünnten Vorhydrierungskontaktes erkannt. Am 15. Dezember 1939 wurde, fussend auf den Versuchen von 1938,

aus Berlin der telefonische Befehl zur Herstellung von 6719 für Scholven als Vorhydrierungskontakt gegeben. Bei der Prüfung der hergestellten Sendung für Scholven stellte es sich heraus, dass dieser Kontakt für das jetzige Scholvener Produkt ungenügend ist und in seiner Aktivität stark abnimmt. Es wurde dann versucht, durch Einführung einer weiteren Komponente die Raffinationswirkung und die Beständigkeit des FeS-WS_2-NiS-Kontaktes zu erhöhen. Gleichzeitig wurde gemeinsam mit Dr. Donath versucht, den für Dehydrierung entwickelten Al_2O_3-MoO_3-Kontakt in der Vorhydrierungsstufe zu verwenden. Kontakt 7360 zeigte eine gute Wirkung, war aber noch nicht vollständig befriedigend. Geringe Zusätze an Cr, Ni, Co, Zn, Mg führten auch nicht zu wesentlich besseren Kontakten. Andere Träger für MoO_3, wie ZnO, MgO, Silicagel, waren auch lange nicht so gut wie aktive Tonerde. So wurde deswegen versucht, durch Zusatz von Al_2O_3 oder MgO zu FeS einen beständigeren Kontakt zu erhalten. Kontakt 7745 lieferte dann ein Produkt mit besserer Aufhydrierung, besserer Phenolreduktion und gleicher Stickstoffentfernung als bei 6719. Das erhaltene Produkt lässt sich aber nur mit einer erniedrigten Leistung über 6434 benzinieren. Es wird jetzt versucht, durch weitere Abänderungen, wie Zusatz an Uransulfid, Borphosphat, Terrana, zu einem besseren Kontakt zu kommen.

v. Fischer

20. 7. 1940. Si/Pf.

Bemerkungen zur Vorhydrierung.

Ende 1939 oder Anfang 1940 wurde gefordert, 5058 durch einen wolfram- und molybdänfreien Kontakt bezw. möglichst wolframarmen Kontakt zu ersetzen, da Molybdän überhaupt nicht und Wolfram nur in beschränkter Menge für Gasphasekontakte vorhanden sei.

Bei den Erwägungen über diese Frage habe ich folgenden Standpunkt vertreten: Für Steinkohleverflüssigungsmittelöle, Brüxer-Teer-Mittelöl, Mittelöl aus estnischem Schieferöl und Mittelöl aus Krackrückständen ist 5058 (2 kg W/Ltr.) aufgrund der z.Zt. vorhandenen Versuche [1] durch Kontakt 6719 (0,3 kg W/Ltr.) als Vorhydrierungskontakt ersetzbar. Da dieser Kontakt 250 Atm H_2-Partialdruck benötigt, kommt er für Leuna nicht in Frage, es wird aber möglich sein, durch Erhöhung des Wolframgehaltes im 6719 einen Kontakt zu finden, der auch bei den Leunaer Druckverhältnissen 5058 ersetzen kann. Für die Herstellung von Dieselöl aus Braun- und Steinkohle-Produkten genügt 6719 nicht [2]. Halbtechnisch ist der Kontakt 6719 etwa 3/4 Jahr lang mit Mittelöl aus Schiefarteer befriedigend gelaufen, die mechanische Festigkeit ist nach diesem Versuch genügend.

In neu aufgenommenen Versuchen wurde zuerst ein Versuch mit Braunkohlemittelöl Ke bei 200 atm durchgeführt und zwar mit Kontakt 7525 (0,4 kg W/Ltr.). Dieser Versuch lief mit guten Ergebnissen 1000 Std. ohne Abklingen [3]. Der Kontakt wurde zusammen mit

vom 14.7.1940.

1) Versuchsgrundlagen vergl. Zusammenstllg. Peters, Simon, v. Pilner.
2) Mit Mittelöl aus rhein. Braunkohle im 6 Ltr.-Ofen trat außerdem Kontaktschädigung ein. Rheinbraun stand damals aber nicht mehr zur Debatte, da für sonder Anlage eingestellt war.
3) Nach einer Störung im Ofen waren die späteren Zahlen nicht mehr befriedigend.

Kontakt 7360 (Mo auf Tonerde) nach Me geschickt. Nach einer kürzlichen Mitteilung aus Leuna ist der Kontakt 7525 in der dortigen Kleinapparatur 6 Wochen lang mit konstanten Resultaten gelaufen.

Die weiteren Versuche mit den technisch hergestellten 6719-Chargen ergaben bei Scholvener Mittelöl Kontaktabklingen, das zunächst auf Mängel in der technischen Herstellung geschoben wurde. Da Scholven außerdem mitteilte, daß z.Zt. für einen 6719-Versuch nur ein Wasserstoffpartialdruck von 210 atm zur Verfügung stünde, wurde in einer Äußerung vom 16.4.40 vorgeschlagen, auch für Steinkohleverflüssigung zunächst den Kontakt 7525 (0,4 kg W/Ltr.) einzusetzen. Dies wurde jedoch abgelehnt, da dafür nicht genug Wolfram vorhanden sei. Überdies fiel ein Klein-Versuch, der in dieser Richtung unternommen wurde, unbefriedigend aus.

Inzwischen wurde durch Zusatz von Aluminiumsulfat vor der FeS-Füllung zum 6719 Verbesserungen derart erzielt, daß der Al-haltige 6719 bei der Vorhydrierung des heutigen Scholvener Mittelöls 3 - 5 Wochen konstant läuft und dabei Produkte mit höheren Anilinpunkte und besseren Phenolzahlen als der alte 6719-Kontakt liefert [1]. Die Weiterbenzinierung der vorhydrierten Produkte ging in einzelnen Füllen mit genügender Leistung, in anderen Füllen aber auch schlecht. Eine Ofenfüllung des Al-haltigen Kontaktes 7745 (ca. 0,4 kg W/Ltr.) ist nach Scholven geliefert und soll in Kombination mit 5058 zur Vorhydrierung verwendet werden. Durch Herausziehen von Proben nach den 7745-Ofen soll die Wirkungsweise des Kontaktes laufend verfolgt werden.

gez. S i m o n

---

1) Versuchsunterlagen vergl. Zusammenstellung v. 14.7.40 Bemerkung zur Vorhydrierung.

TITLE PAGE

3. Vorhydrierung mit Katalysatoren auf Basis aktive Tonerde.
Prehydrogenation over catalysts based on activated alumina.

Frame Nos. 218 - 219

Hochdruckversuche
No/Lu 558.

20. Juli 1940

218

Vorhydrierung mit Katalysatoren auf Basis aktive Tonerde.

Die Ergebnisse, die mit dem Al_2O_3-Katalysator mit 6-10 % MoO_3 erzielt wurden, sind bereits zusammengestellt (vgl. Zusammenstellung Dr. Donath vom 14. Juli 1940).

In der anhängenden Tabelle sind kurze orientierende Versuche zusammengestellt, bei denen folgende Zusätze zur fertigen aktiven Tonerde, allein und in Kombination miteinander, hinsichtlich ihrer Raffinationswirkung geprüft wurden: Cr_2O_3, V_2O_5, WS_2, FeS, NiS.

Von den geprüften Kontakten besitzt lediglich der Kontakt Al_2O_3 + 6NiS + 8WS_2 (auf 600 °C im H_2-Strom erhitzt) (Versuch Nr. 8) eine gute, aber für die Benzinierung des Mittelöls über 6434 noch nicht ausreichende Raffinationswirkung: (% Phenole 0,13, % N 0,04).

Der Vergleich der Tippversuche 6, 7 und 8 ergibt, dass die Kombination NiS-WS_2 als Zusatz zur aktiven Tonerde der Kombination FeS-WS_2 hinsichtlich Phenol- und Stickstoffreduktion und Aufhydrierung des Mittelöles wesentlich überlegen ist.

No

1 Tabelle.

Tabelle 1

Leunaer Verflüssigungs-Mittelöl

Nr.	Kat.Nr.	Kat.-Zusammensetzung.	Ofen		Ofen-volumen
1	6922	Al_2O_3 akt.	408	3 17./19.6.40	0,1
2	7669	Al_2O_3 + 10 WS_2, 400° H_2	408	5 18./29.4.40	0,1
3	7670	Al_2O_3 + 10 WS_2, 600° H_2	408	6 18./29.4.40	0,1
4	7719	Al_2O_3 + 20 FeS, 600° H_2	408	6 10./20.5.40	0,1
5	7722	Al_2O_3 + 10 V_2O_5, 600° H_2	408	7 10./20.5.40	0,1
6	7672	Al_2O_3 + 12 FeS 600° H_2 + 8 WS_2,	408	2 10./20.5.40	0,1
7	7671	Al_2O_3 + 12 FeS 400° H_2 + 8 WS_2,	408	1 11./13.6.40	0,1
8	7721	Al_2O_3 + 6 NiS 600° H_2 + 8 WS_2,	408	8 10./20.5.40	0,1
9	6915	Al_2O_3 + 10 Cr_2O_3	408	5 17./19.6.40	0,1
10	7778	Al_2O_3 + 5 V + 5 Cr	408	6 17./19.6.40	0,1
11	7613	Al_2O_3 + 10 Cr + 1 Mo	408	8 17./19.6.40	0,1
12	7671 + 5058	Al-Fe-W + 20% 5058	315	7./16.6.40	0,5

[redacted]abelle

[redacted]el61 (P 1251), Durchsatz 1,0, 3 obm Gas/kg 425°C (22 MV)

[redacted]fen	Ofen-Volumen	Druck atm	Anilinpunkt -150	Anilinpunkt >150	% -150	% Phenole	% N	Bemerkungen
17,/19,6,40	0,1	200	30,3	17	13	--	--	
18,/29,4,40/1	0,1	200	33↓	22↓	16	4,0	0,3	
18,/29,4,40/2	0,1	200	33↓	22↓	16	4,0	0,3	
10,/20,5,40	0,1	200	27		19	7,8	0,3	
10,/20,5,40	0,1	200	22		16	8,0	0,3	
10,/20,5,40	0,1	200	24		12	8,1	0,3	
11,/13,6,40	0,1	200	32,5	23	23,5	2,7	0,21	
10,/20,5,40	0,1	200	31,5		30	0,13	0,04	
17,/19,6,40	0,1	200	24,2	17	19	--	--	
7,	1	200	25	17	20	--	--	
7,	1	200	38	24	26	0,26	0,12	
7,	0,5	230	29	20↓	22	0,05↑	0,013	Einfluss von zugesetztem 5058 (vgl. Versuch 7)

TITLE PAGE

4. Bericht der Kontaktfabrik ueber Vorhydrierungskontakte.
Report of catalyst factory on prehydrogenation-catalysts.

Frame Nos. 220 - 221

HOCHDRUCKVERSUCHE
Soh/Lu 498

20.7.1940. Edt.

220

Bericht der Kontaktfabrik über Vorhydrierungskontakte.

Die Produktion des Kontaktes 6719 wurde zu Beginn des Jahres aufgenommen. Die Tagesproduktion betrug anfänglich 0,5 to und wurde nach und nach erhöht. Ende Februar verließ die erste Sendung die Fabrik. Es waren dies 32 to, die das Hydrierwerk Scholven erhielt. Zu diesem Zeitpunkt betrug die laufende Produktion 2 tato. Im Laufe des Monats April stellte sich auf Grund der Versuche der Kleinapparatur heraus, daß bei dem z.Zt. in Scholven anfallenden Produkt der Kontakt 6719 nicht geht. Die Produktion von 6719 wurde deshalb am 17.4.40 eingestellt. Bis dahin waren im ganzen - also einschließlich der nach Scholven gelieferten 32 to - ca. 80 to hergestellt worden.

Nun wurden in Zusammenarbeit mit der Kleinapparatur und dem Kontaktlabor Versuche zur Verbesserung des Kontaktes 6719 durchgeführt und in der Kontaktfabrik kleine Mengen 7525 (= 6719 mit 30% WS_2) und 7716 (34 FeS, 30 WS_2, 32 Al_2O_3, 4 NiS) hergestellt. Zu Beginn des Monats Juni war der Kontakt 7745 entwickelt und es wurde mit dessen fabrikmäßiger Herstellung begonnen. Dieser Kontakt brachte in der Fabrikation gegenüber 6719 insofern einige Schwierigkeiten, als durch die verlängerten Filtrier-, Wasch- und Trockenzeiten die Tagesproduktion wesentlich kleiner war als beim 6719. Durch zusätzliches Aufstellen einer Filterpresse und hauptsächlich eines Walzentrockners konnte sie wieder so weit gesteigert werden, daß sie z.Zt. ca.1,0 tato beträgt. Wenn auch die mengenmäßige Leistung des Walzentrockners

durchaus befriedigend ist, so ist die durch seine Konstruktion bedingte Geruchsbelästigung im Bau 35 so stark, daß er in dieser Form nicht auf die Dauer im Betrieb gehalten werden kann. Eine weitere Schwierigkeit bei der derzeitigen Produktion ist die gegenüber 6719 stärkere Erhitzung der Pillen beim Pressen, die die Festigkeit der Pillen sehr ungünstig beeinflußt.

Von diesem Kontakt sind bisher im ganzen 25 to hergestellt worden, wovon Mitte Juli 16 to an Scholven geliefert worden sind.

Um aber weiterhin die Kontaktliefertermine einhalten zu können, muß die jetzige Tagesproduktion von knapp 1 to so rasch als möglich auf 2 tatos erhöht werden. Herbeischaffung, Aufstellung und Ausbau der Apparaturen für diese Produktionssteigerung sind im Gange.

TITLE PAGE

5. Vorhydrierungs-Versuche mit Kontakten auf Tonerde-basis.
Experiments on prehydrogenation with catalysts on alumina.

Frame Nos. 222 - 223

Hochdruckversuche
Gött/Lu 558

20. Juli 1940/Fr.

2220

Vorhydrierungs-Versuche mit Kontakten auf Tonerdebasis.

Die anhängende Tabelle enthält Werte, die bei der Vorhydrierung mit Steinkohleverflüssigung bei 250 Atm H_2 bei Durchsatz 1,0 kg/Ltr. und Stunde über Tonerde-Kontakt mit je 10 % WoO_3, Cr_2O_3 und MoO_3 erhalten wurden.

Es zeigt sich, dass mit Mo, trotz geringerer Raumkonzentration an Schwermetall im Reaktionsraum im b-Mittelöl die stärkste Aufhydrierung, beste Phenol- und Stickstoffentfernung stattfindet.

Es ergibt sich ferner bei allen drei Kontakten, dass oberhalb ca. 450°C die Aufhydrierung schwächer wird. Die Phenol- und Stickstoffentfernung ist im Gegensatz zur Aufhydrierung bei 500°C besser als unterhalb 450°C.

Mit Tonerde-Mo-Kontakt erhaltenes b-Mittelöl liess sich über 6434 verarbeiten; das bei 425°C erhaltene b-Mittelöl gab gegenüber den bei höheren Temperaturen vorhydrierten etwas schlechtere Leistung. Nach einer praktisch verlustfreien Wäsche mit 50 % H_2SO_4 gab es aber die gleiche Leistung wie die anderen.

Gött.

1 Tabelle.

Tabe

Kontakt	7515 Al_2O_3 + 10% WoO_3		g Wo/Ltr. = 60		
Ausgangsmaterial	Steinkohleverflüssigung				S
Druck H_2 Atm.	250	250	250	250	2
Temperatur °C	425	443	500	500	4
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0 mit Rückführung	
Benzinkonzentration %	11	14	34	21	
Benzin					
Anilinpunkt °C	+ 29	+ 31	+ 19	+ 11	+
% -100°C	32	43	20	18	
Endpunkt °C	150	130	155	161	
Oktanzahlen, Res.-Meth.	--	75	--	81	--
b-Mittelöl					
Anilinpunkt °C	-18,5	-13	-16	-20	-2
% Phenole	1,99	0,1	0,016	0,005	8
% Stickstoff	--	0,17	0,04	--	0,

Tabelle.

[redacted]	1 Fig Mo/Ltr = 60		6915 Al_2O_3 + 10% Cr_2O_3	g Cr/Ltr, = 50	7424 Al_2O_3 + 10% MoO	g Mo/Ltr, = 47
[redacted]			Steinkohleverflüssigung		Steinkohleverflüssigung	
			250	250	250	250	250
500	500		425	443	500	425	443	500
1,0	1,0	1,0 mit Rückführung	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
34	21		8	11,5	33	13	17	40
+ 19	+ 11		+ 6	+ 8	+ 5	+ 29	+ 24	+ 17
20	18		--	15	26	50	38	32
155	161		157	141	167	125	136	152
--	81		--	70	--	--	72	
	-20		-34	-23	-36	+6	+ 7	+ 2
0,01	0,005		8	0,8	0,008	0,015	0,005	0,006
0,04	--		0,46	0,4	0,029	0,011	0,007	0,009

TITLE PAGE

6. Zum gegenwaertigen Stand der Vorhydrierungskontaktversuche.
The present status of experiments on prehydrogenation catalysts.

Frame Nos. 224 - 225

Hochdruckversuche
Lu 558

20.Juli 1940 Rtz/Py.

224

Zum gegenwärtigen Stand der Vorhydrierungs-kontaktversuche.

Vom Jahre 1937 ab wurden Versuche gemacht, den Wolframkontakt für Vorhydrierung durch einen gleichwertigen verdünnten und damit bei dem hohem Wolframpreis billigeren Kontakt zu ersetzen. Die Versuche führten zur Entwicklung des Eisen-Nickel-Wolfram-Kontaktes (6719), mit 22 % WS_2, der bei seinem geringeren Schüttgewicht nur 15 % der Wolfram-Menge des konzentrierten Kontaktes enthielt und bei etwa 60° höherer Betriebstemperatur sowie nötigenfalls 20 % niedrigerem Durchsatz im allgemein ein Vorhydrierungsprodukt mit nur wenig niedrigerem Anilinpunkt ergab wie der konzentrierte Kontakt. Bei Braunkohlenverflüssigung schien ein etwas höherer Wolframgehalt des verdünnten Kontaktes günstig (Kontakt 7525).

Bei den erwähnten früheren Versuchen wurden auch eine grössere Reihe von Kontakten untersucht, die in ihrer Zusammensetzung dem Eisen-Nickel-Wolfram-Kontakt ähnlich waren, die aber Kobalt, Molybdän, Titan und ähnliche Metalle anstelle von Nickel und Wolfram oder anstelle eines dieser Elemente enthielten. Wie in einer Zusammenstellung in Bericht Nr. 15 731i vom 8.Januar 1940 gezeigt wurde, war keiner dieser Kontakte dem Eisen-Nickel-Wolfram-Kontakt überlegen. Es schien danach aber möglich, bei eintretendem Mangel an Nickel oder Wolfram das Nickel durch einen etwas kleineren Gehalt an Kobalt oder beide Metalle durch Molybdän bei gleichwertigen Kontakteigenschaften zu ersetzen. Neuere Versuche hierüber wurden nicht angestellt, da die Nickel- und Wolframvorräte für den verdünnten Kontakt ausreichend schienen, auch nachdem nach Kriegsbeginn eine Bewirtschaftung dieser beiden Metalle erforderlich geworden war.

Da infolge dieser Bewirtschaftung mit einer fabrikmässigen Herstellung des verdünnten Kontaktes begonnen wurde, zielten die in den ersten Monaten dieses Jahres angestellten Kleinversuche (vgl. Bericht 16 122i vom 1.März 1940) in Richtung einer vereinfachten Herstellung des Kontaktes, mit dem Erfolg, dass sich das langwierige Auswaschen des Kontaktes bei geringem Magnesia-Zusatz als unnötig erwies, und dass die Verformbarkeit nötigenfalls durch Graphitzusatz