Aus der Tabelle geht hervor, dass die Vorhydrierung des TTH-Schwerbenzins trotz der Erhöhung des Anilinpunktes von 39 auf 50 einen günstigen Einfluss auf die für einen bestimmten Aromatengehalt benötigte Reaktionstemperatur und damit auf die Periodenlänge der Dehydrierung ausübt. Unter gleichen Bedingungen wurde bei etwa gleichem Aromatengehalt[1]) die mittlere Reaktionstemperatur der ersten 18 Betriebsstunden von 515° C auf 506° C erniedrigt. Dagegen wird die Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer durch die Vorhydrierung zumindest nicht verbessert. Wahrscheinlich wird der günstige Einfluss der Raffination durch die Aufhydrierung der Aromaten kompensiert.

Es sei erwähnt, dass zur Zeit Versuche über den Einfluss von O-, N- und S-Verbindungen sowie von Ungesättigten auf die Reaktionstemperatur, Zykluslänge und Ausbeute bei der Dehydrierung durchgeführt werden. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen haben S-Mengen von über 0,1 Gew.% bereits eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bezogen auf einen bestimmten Aromatengehalt im Anfallprodukt und damit eine entsprechende Verkürzung der Periodenlänge sowie eine Verminderung der Ausbeute zur Folge.

Der Sammelabstreifer der Versuche mit dem TTH-Schwerbenzin vom 26.1. wurde stabilisiert, redestilliert und mit den zugehörigen stabil. leichten Anteilen -90° gemischt. Das so erhaltene DHD-Benzin (Vergl.Anlage 3) hatte bei 51 Vol.% Aromaten und einem Dampfdruck von 0,270 n.R. eine Restbenzinoktanzahl von 60,8 und eine Überladekurve, die nach einer Bestimmung des Techn.Prüfstandes Oppau (8079H) überraschenderweise im Minimum ca.1/2 atm über der Überladekurve des CV_2b-Vergleichskraftstoffes liegt. Eine Fehlbestimmung der Restbenzinoktanzahl erscheint unwahrscheinlich, da eine ähnliche Restbenzinoktanzahl auch für das DHD-Benzin aus dem TTH-Benzin der ersten Sendung bestimmt wurde (60,5). Danach dürfte die Überladekurve etwas zu günstig ausgefallen sein. Immerhin kann gesagt werden, dass bei Einstellung auf Dampfdruck 0,4 atm CV_2b-Qualität mit Sicherheit erreicht wird.

Gemeinsam mit
Dr.Donath
Dr.Reitz
Dr.Rotter
Dr.Hirschberger,
Dipl.Ch. Lajus.

---

1) Eine gewisse Unsicherheit ist hierbei insofern vorhanden, als die am Ofen bestimmten Anilinpunkte etwas von den im Labor bestimmten abweichen.

Das TTH-Schwerbenzin Zeitz der Sendung vom 26.1.43 lässt sich demnach trotz etwa gleichen Aromaten- und Naphthengehaltes erheblich schlechter dehydrieren als das Erdölschwerbenzin P 1518 > 90°C. Es benötigt im Vergleich zu diesem für die ersten 8 Stunden bezogen auf den gleichen Aromatengehalt im Mittel[1] eine um etwa 20°C höhere Reaktionstemperatur und gibt eine um ca. 6 % schlechtere Ausbeute. Die maximale Periodenlänge beträgt je nach dem verwendeten Kontakt und den speziellen Versuchsbedingungen nur 1/6 bis 1/2 der mit P 1518 >90° erreichbaren Periodenlänge. Die Versuche mit dem TTH-Benzin der ersten Sendung lassen sich nur schlecht zu einem Vergleich hiermit heranziehen, da sie mit einem anderen Kontakt und ohne vorherige Abtrennung der leichten Anteile durchgeführt wurden. Nimmt man an, dass die leichten Anteile keine Temperaturerhöhung und keine zusätzliche Vergasung bringen, so ergibt sich aus den Versuchen durch Rechnung, dass bei der Dehydrierung des Schwerbenzins die Temperaturen um ca. 5-10°C höher und die Ausbeuten um ca. 4% niedriger liegen als bei den Versuchen mit P 1518 >90° über den gleichen Kontakt. Trotz ungünstiger Annahmen ist das Resultat also besser, als bei den Versuchen mit dem TTH-Schwerbenzin der 2.Sendung.

Es liegt nahe, den hohen S-Gehalt des TTH-Benzins vom 26.1.43 für die schlechte Verarbeitbarkeit verantwortlich zu machen. Diese Annahme wird gestützt durch den Unterschied zwischen den Ergebnissen, die unter gleichen Bedingungen mit dem TTH-Schwerbenzin vom 26.1. ohne und mit vorhergehender Vorhydrierung erhalten wurden.

Die Vorhydrierung wurde im Ofen 316 vom 23.2. o bis 25.2. o über 5058 bis 250 atm, 357°C und 0,8 kg/L & Std. durchgeführt und lieferte ein praktisch völlig aufhydriertes Anfallprodukt mit einwandfreien Testen. Eine genaue Aufzeichnung des Verlaufs der Dehydrierungsversuche ohne und mit vorhergehender Vorhydrierung sind in dem Kurvenblatt in der Anlage enthalten, die wichtigsten Ergebnisse sind in folgender Tabelle wiederholt.

Tabelle 2.

Einspritzprodukt	P 1543 >90° v.26.1.43	P 1543>90° vorhyd.
Anilinpunkt	39	ca. 50
Druck atü	10	
Mittl.Reaktionstemperatur von der 2.-10.Betriebsst. °C	503	504
Mittl.Anilinpunkt des Anfalls nach Bestimmung am Ofen	-1,6 ber.	-3,4 ber.
Gew.% Aromaten (im Labor bestimmt)	62,5	64
Mittl.Reaktionstemp. von der 10-18.Betriebsst. °C	528	508
Mittl.Anilinpunkt des Anfalls nach Bestimmung am Ofen	-2,6 ber.	-1,4 ber.
Gew.% Aromaten (im Labor best)	66,5	62
Gew.% Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer von der 2.-15.Betriebsperiode	88,7	88

1) Von der letzten herausfallenden Spalte abgesehen.

Die Eigenschaften der beiden TTH-Benzine, sowie der Leicht- und Schwerbenzinfraktion der zweiten Sendung sind in Anlage 1 enthalten. Zum Vergleich ist in der letzten Spalte ein ungarisches Schwerbenzin, das als Eichbenzin für die Prüfung von IHD-Kontakten verwendet wird (P 1518), mitaufgeführt. Das TTH-Benzin hat etwa den gleichen Aromaten- und Naphthengehalt wie dieses, aber erwartungsgemäss eine erheblich höhere Jodzahl. Ganz unerklärlich und im Widerspruch zu einer Angabe von Dr.Wille bei seinem Besuch am 19.12.42[1]) ist der hohe S-Gehalt von 0,36 Gew.% des TTH-Schwerbenzins der zweiten Sendung. Da möglicherweise ein Bestimmungsfehler vorlag und das Produkt für eine zweite S-Bestimmung nicht mehr zur Verfügung stand, wurde aus einem TTH-Abstreifer einer Sendung vom 12.12.42 (P 1559) das Benzin -170° herausgeschnitten und auf seinen S-Gehalt untersucht. Es wurde gleichfalls ein Wert von 0,38 Gew.% S erhalten. Da, wie weiter unten näher ausgeführt wird, der S-Gehalt von Bedeutung für die IHD-Verarbeitung von Benzinen ist, muss diese Frage noch geklärt werden.

Die Bedingungen und Ergebnisse der Dehydrierungsversuche sind in Anlage 2 enthalten. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Ergebnisse einander gegenübergestellt, die in den ersten 8-10 Stunden einerseits mit dem TTH-Schwerbenzin der zweiten Sendung, andererseits mit dem ungarischen Eichbenzin P 1518 > 90° unter gleichen Bedingungen über dem gleichen Kontakt erhalten wurden.

Tabelle 1.

1000 ccm-Öfen, 8 Stunden Betrieb, 0,5 kg/L & Std.Durchsatz, 1,0 cbm/kg Gas/Öl.

Einspritzprodukt	TTH-Schwerbi Zeitz vom 26.1.43		P 1518 > 90°		
Siedebereich	103-174		100-200		
Anilinpunkt I/II	39,5/ca.56		39/59		
Jodzahl	16,6		ca.4		
Schwefel Gew.%	0,36		<0,001		
Kontakt	7935 J 829 10 mm Pi.		7935 F 535-776 10 mm Pil.	7360 Faß 1577-1638		
Druck a-tü	20	10	10	20[2])	20[3])	10[3])
Anfall des TTH-Schwerbenzins: Gew.% Aromaten	61	59,5	63	70	69	60
Benötigte Reaktionstemp. °C (im Laufe des Versuchs ansteigend)	500→ca.535	500→ca.535	484→582	505→535	527→547	(525→540)
Mittelwert	513	512	497	528	541	(532)
dto.für P 1518>90° Mittelwert	493	490	476	510	519	(494)
Ausbeute an C_4fr.Abstreifer	87,7	86,2	91,4	72	66,5	(79,0)
dto.für P 1518>90°	92,5	94,0	94	80	73	(91)
max.Zykluslänge bis 535°C Stunden:	8	8	18	8	41	(6)
dto.für P 1518>90°	ca.50	ca.30	ca.35	ca.50	-	-

1) S-Gehalt <0,01 %.
2) Im Laufe dieses Versuches, der über die angegebenen 8 Std.noch weitere 8 Std. bis 550°C gefahren wurde, wurde der Kontakt erheblich geschädigt.
3) Kontakt geschädigt. Vergleich gilt für den geschädigten Kontakt.

Für TTH-Benzin Zeitz mit geringem S-Gehalt ergibt sich nach dem Gesagten, für grosstechnische Apparaturen und technischen Kontakt geschätzt, folgender Verarbeitungsgang. Zur Prüfung der Zahlen sind weitere Versuche mit schwefelarmem TTH-Benzin nötig. Ausserdem muss geprüft werden, ob bei richtiger Fahrweise in Zeitz die angenommene niedrige S-Grenze eingehalten werden kann.

1000 kg stab. TTH-Benzin Zeitz -180°C
Anilinpunkt I 40
II 56,5
Jodzahl ca. 16
S < 0,05 Gew.%

120 kg Leichtbenzin

880 kg Schwerbenzin
DHD 50 atm Gesamtdruck
0,4 kg/l & Std. Durchsatz
Zykluslänge 60 Stunden

695 kg stab. DHD-Abstreifer

660 kg Benzin

35 kg DHD-Rückstand

780 kg DHD-Benzin (50 Vol.% Aromaten)
D.D. 0,3-0,4 atm
Restbenzin: OZ.Motor ca. 62
Überladung: wie CV_2b-Vergleichskraftstoff.

Versuchsbericht.

Von Zeitz wurde uns am 10.7.42 und am 26.1.43 je ein Fass TTH-Benzin[1] zugesandt, um das Benzin auf seine Eignung für die Verarbeitung nach dem DHD-Verfahren zu prüfen.

Die Prüfung erfolgte in 8-Std.-Perioden und in Dauerversuchen in 1000 ccm Öfen über DHD-Kontakte auf Oppauer und Ludwigshafener aktiver Tonerde. Das Benzin der ersten Sendung wurde ohne vorherige Abtrennung der leichten Anteile dehydriert, das Benzin der zweiten Sendung dagegen wurde zunächst in 11,6 Gew.% Leichtbenzin -90°C und 88,4 Gew.% Schwerbenzin >90° zerlegt und nur das Schwerbenzin weiter verarbeitet.

1) Den Eigenschaften des übersandten Benzins nach zu entnehmen, handelt es sich um keine reinen TTH-Benzine, sondern um Benzin einer zwischen TTH und MTH liegenden Fahrweise, wobei das Produkt vom 10.7.42 mehr einem MTH-, das Produkt vom 26.1.43 mehr einem TTH-Benzin ähnelt.

-3-

Hochdruckversuche
Lu 1.

23. Oktober 1943. No/Le.

Zurück an
Verf.mmer Dir. Dr. Pier

Verarbeitung von Zeitzer TTH-Benzin auf Hochleistungskraftstoff nach dem DHD-Verfahren.

Zusammenfassung.

Zeitzer TTH-Benzin zweier Sendungen (vom 10.7.42 und vom 26.1.43) wurde in 1000 ccm-Öfen nach dem DHD-Verfahren auf Hochleistungskraftstoff verarbeitet. Die Versuche mit dem Benzin der ersten Sendung, die ohne Abtrennung der leichten Anteile durchgeführt wurden, hatten nur orientierenden Charakter. Auf Schwerbenzin umgerechnet war auf gleichen Aromatengehalt bezogen eine etwa 5-10°C höhere Reaktionstemperatur erforderlich und wurde eine um max. 4 % niedrigere Ausbeute[1]) erhalten als mit ungarischem Erdölschwerbenzin P 1518 >90°, das etwa gleichen Anilinpunkt I und II besitzt. Mit dem Benzin der zweiten Sendung wurde nach Abtrennung der leichten Anteile eine systematische Versuchsreihe ohne und mit vorhergehender Vorhydrierung durchgeführt. Es musste ohne vorhergehende Vorhydrierung zur Erzielung eines bestimmten Aromatengehaltes eine um ca. 20°C höhere Reaktionstemperatur angewendet werden und es wurde eine um ca. 6% niedrigere Ausbeute erhalten als bei den entsprechenden Versuchen mit P 1518 >90°. Die Periodenlänge betrug nur 1/6 bis 1/2 der Periodenlänge, die mit P 1518 >90° erreicht wurde. Dieser grosse Unterschied in der Verarbeitbarkeit der beiden Schwerbenzine nach dem DHD-Verfahren muss jedenfalls zum grössten Teil, wie aus den Versuchen mit vorhydriertem TTH-Schwerbenzin sowie aus neueren Versuchen über den Einfluss von Schwefel auf die Dehydrierung hervorgeht, auf den überraschend hohen Schwefelgehalt von 0,36 Gew.% des TTH-Schwerbenzins der zweiten Sendung zurückgeführt werden. Es wird geschätzt, dass bei Einhaltung eines S-Gehaltes von weniger als 0,05 Gew.% im TTH-Benzin bei sonst gleichen Testen etwa die gleiche Periodenlänge und höchstens eine um 3 % niedrigere Ausbeute als mit P 1518>90° erhalten wird.

Aus dem TTH-Benzin der zweiten Sendung wurde eine grössere Menge DHD-Benzin hergestellt. Es hatte einen Dampfdruck von 0,27 atm, eine Restbenzinoktanzahl von 60,8 und nach einer Bestimmung des techn. Prüfstandes Oppau eine Überladekurve, die ca. 1/2 atm über der OV_2b-Vergleichskurve liegt. Wenn auch die Überladekurve im Vergleich zu der Restbenzinoktanzahl zu hoch erscheint, so ist doch bei Einhaltung des zulässigen Dampfdruckes von 0,4 atm mit mindestens OV_2b-Qualität zu rechnen.

---

1) Bei der Berechnung dieser Ausbeutedifferenz wurde angenommen, dass die leichten Anteile bei der Dehydrierung keine zusätzliche Vergasung liefern. Ist dies doch der Fall, erniedrigt sich natürlich die angegebene Ausbeutedifferenz.

21973.

TITLE PAGE

9. Verarbeitung von Benzin aus der milden Aromatisierung (Kontakt 7501) nach dem DHD-Verfahren.
Processing of gasoline from mild aromatization (contact 7501) by the DHD method.

Frame Nos. 310 - 319

Tabelle 5

Restbenzinuntersuchung des DHD-Abstreifers aus 7501 Schwerbenzin.
(Ofen 304 vom 15./16.5.1943; 27 MV, 25 at, Du = 0,5, Gas x 1)

Produkt	Gesamtprod.	red. -165°	Restbenzin	Extrakt
Gewicht %			22,8 %	74,6 %
Spez.Gewicht	0,835/15	0,826/15	0,727/15	0,870/15
Anilinpunkt I		+17,4)-22,7	+ 53,8	-1,3)-60,1
Anilinpunkt II		+55,5	+ 55,7	
- 165° C	92,0 %			
+165° C	7,2 %			
Verlust	0,8 %			
ASTM-Kurve	60°	58°	52°	
- 60			2,5 %	
- 70	1,0 %	1,0 %	7,5 %	
- 80	2,5 %	3,0 %	19,0 %	
- 90	7,0 %	7,0 %	39,0 %	
-100	16,0 %	17,0 %	58,5 %	
-110	32,0 %	35,5 %	74,0 %	
-120	49,0 %	55,5 %	84,5 %	
-130	64,0 %	73,0 %	90,0 %	
-140	77,0 %	85,0 %	94,5 %	
-150	83,0 %	82,5 %	97,0 %	
-160	88,0 %	96,0 %		
-170	91,0 %			
-180	94,0 %			
-190	96,0 %			
-200	96,5 %			
Endpunkt %	225°/98,0%	166°/98,2%	155°/98,3%	
Rückstand	1,2 %	1,2 %	1,2 %	
Verlust	0,8 %	0,6 %	0,5 %	
Paraffine		11,5 %	51,0 %	
Naphthene		10,5 %	45,5 %	
Aromaten		76,0 %	2,0 %	
Ung. KW		2,0 %	1,5 %	
OZ Mot.Meth.			67,1	

Tabelle 4

Bedingungen und Ergebnisse bei
DHD-Verfahre

Produkt	Schwerbenzin aus Sammelbenzin von Ofen 329 vo 5.2.1943 - 21.3.1943 aus P 1271		
Ofen	304 (1000 ccm)		
Kontakt	8937 (Oppauer Tonerde, 7 to-Sendung v. 20.3.1 + 80 g MoO_3/Ltr.)		
Datum	14./15.5.1943	15./16.5.1943	16./17
Zeit / Betriebsstunden	1 - 9 /580	1 - 9/589	3 -1
Druck at H_2	25	25	
Temperatur °C/mV	494/26,0	510 / 27,0	4
Einspritzung g /W	500	500	
Gas l /h	500	500	
Durchsatz	0,5	0,5	
Cykluslänge	8	8	
Anfall:			
Spez.Gew./20°C	0,828	0,826	
AP I/II	-17,0ber./55,0	-26,0 ber./55,5	-12
Siedebeginn °C	52	67	
% - 70°C	1,5	0,5	
% -100°C	13,5	15,0	
% -150°C	81,0	77,0	
% -160°C	86,5	84,0	
% -180°C	94,5	92,0	
% -200°C	97,0	95,0	
Siedeende °C	210/97,5	220/96,5	
Rückstand	1,5	2,0	
Verlust	1,0	1,5	
Gew.% Aromaten	71,5 x)	79,0	
Restbenzin OZ ber.	-	-	
% Rohbilanz	89,5	101,0	
% Ausbeute an C_4-freiem Produkt	(91,5)	88,1	
% C_1 - C_4	8,4	11,8	

x) In Mischung mit 50 % Normalbenzin

Tabelle 4

[redacted] ergebnisse beim Fahren nach dem [redacted]DHD-Verfahren.

Sammelbenzin von Ofen 329 vom - 21.3.1943 aus P 1271 (1000 dcm) [illegible] 7 to-Sendung v. 20.3.1943 br.)		Schwerbenzin aus Kolonne 308/III vom 18.6.-23.6.1941 aus P 1271 308/II (= 307) 7360, Faß 522 - 561.	
15./16.5.1943 1 - 9/589	16./17.5.1943 3 -11/598	29.6.1941 13 - 24 / -	30.6.1941 13 - 24/-
25	25	25	25
510 / 27,0	476 / 25,0	494 / 26,0	526 / 28,0
500	500	500	500
500	500	500	500
0,5	0,5	0,5	0,5
8	8	12	12
0,826	0,825	0,832	0,834
,0 ber./55,5	-12,0 ber./54,2	+21,5[x])/+58,5[x])	+18,5[x])/+58,5[x])
[redacted]	75	58	53
	-	1,5	1,5
	9,0	11,0	9,5
	76,0	75,5	73,5
	-	84,5	83,5
	92,0	95,5	94,0
93,0	96,0	-	-
220/96,5	225/98,0	194/97,5	189/97,5
52,0	1,5		
1,5	0,5		
79,0	68,0	78,0	83,0
-	-	69,0	-
101,0	98,0	92,8	97,3
88,1	96,0	93,2	89,9
11,8	3,8	6,7	1o,0

Tabelle 3

Zerlegung der Sammel-Benzine der milden Aromatisierung in Leicht- und Schwerbenzin.

Milde Aromatisierung; Ofen	329		Zum Vergleich 308 III	
Kontakt	7501 (Terrana HF + 1% MoO_3)		8239 (wie Welheim, nur 5,0% MoO_3 statt 0,5%)	
Datum	5.2. - 21.3.1943		18.6. - 23.6.1941	
Zerlegung in Gew.%	36,4 % Leichtbenzin	63,5 % Schwerbenzin	41,5 % Leichtbenzin	58,5 % Schwerbenzin
Spez.Gewicht/20°C	0,732	0,800	0,735	0,810
AP I/II	+31,0/49,0	+18,0/52,0	+28,5/51,8	+10,0/52,0
Siedebeginn °C	45	107	39	110
% - 70°C	23,5	-	30,5	-
% -100°C	96,0	-	90,5	-
% -150°C	-	78,5	-	49,0
% -160°C	-	86,0	-	67,0
Siedeende °C	107/98,0	195/98,5	113	172/99
Zusammensetzung				
Paraffine	24,0	25,5	29,0	22,0
Naphthene	54,5	37,0	43,5	33,0
Aromaten	20,5	36,5	26,5	43,0
Ungesättigte	1,0	1,0	1,0	(2,0)
Jodzahl	2,2	1,8	1,5	3,0
Oktanzahlen:				
OZ M.M.	77,5	70,5	80,0	73,5
OZ M.M. + 0,12 Pb	93,0	85,5	94,5	84,5
Restbenzin OZ berechnet mit Arom. OZ. 90	74,2	-	76,5	-

Tabelle 2

Sammelbenzine aus der milden Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl, Scholven.

Ofen Kontakt Datum	329 7501 5.2.-21.3.43	Zum Vergleich 308/III 8239 18.6.-23.6.41
Spez.Gewicht/20°C	0,776	0,774
A.P. I/II	+23/50,5	+17/51,8
Siedebeginn °C	62	38
% - 70°C	1	9
% -100°C	30	34
% -150°C	85	93,5
% -160°C	90	95,5
Siedeende °C	185/97,5	162/97,5
Zusammensetzung		
Paraffine	24,5	24,5
Naphthene	44,0	37,0
Aromaten	30,5	37,5
Ungesättigte	1,0	1,0
Jodzahl	1,0	2,1
Oktanzahlen:		
OZ. M.M.	73,8	76,2
OZ. M.M. + 0,12 Pb	90,0	90,0
Restbenzin OZ berechnet mit Arom. OZ 93,5	65,3	65,8

Tabelle 1

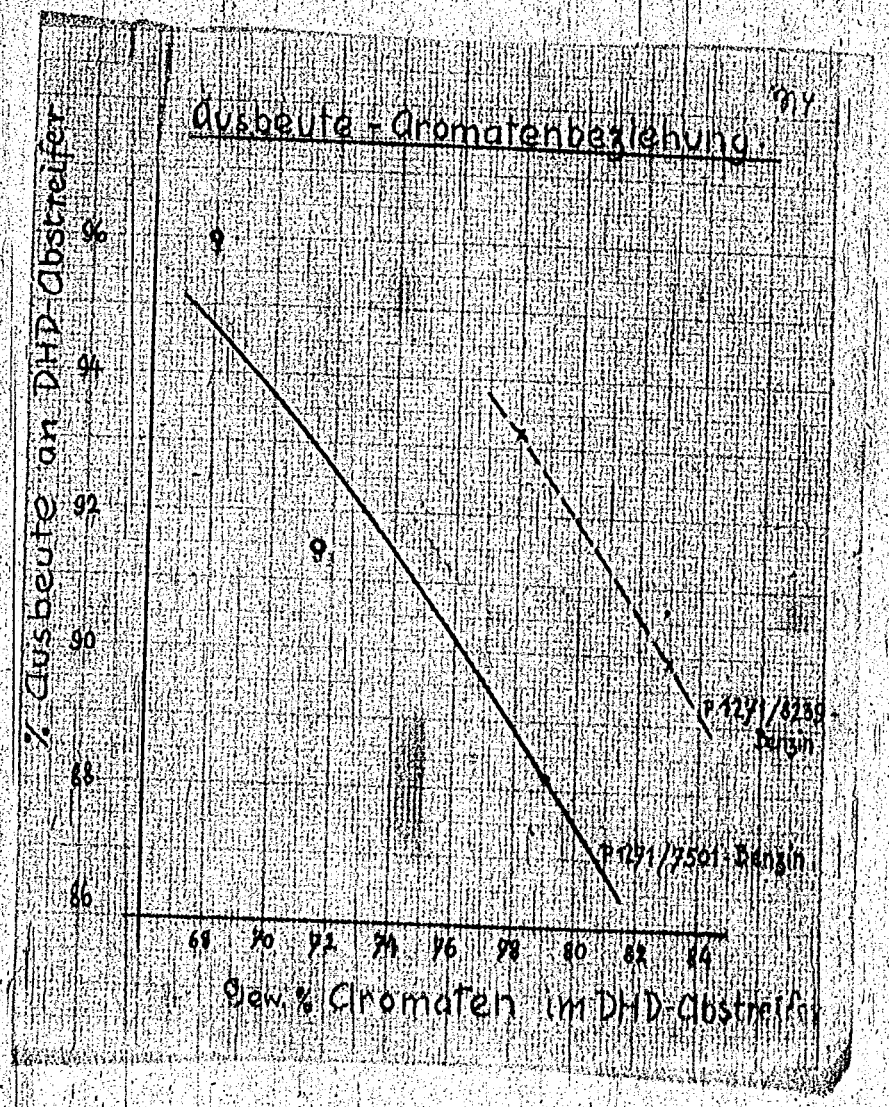
Steinkohleverflüssigungsmittel 81 (P 1271)

Ausgangsprodukte für die milde Aromatisierung.

	P 1271 EP für Ofen 329	P 1271 aus KW 51632 EP für Ofen 308/III
Spez.Gewicht	0,970	0,960
Anilinpunkt °C	- 20	- 17
Siedebeginn	185	138
% - 150°C	-	1,5
- 180°C	-	5,0
- 200°C	-	13,0
- 225°C	20,0	34,0
- 250°C	-	49,0
- 275°C	62,0	66,0
- 300°C	85,0	85,0
Siedeende	328/97	322/99
Phenole %	16-20	-

Für das DHD-Fertigbenzin läßt sich hieraus und mit Hilfe der berechneten Leichtbenzin-Oktanzahl (Tabelle 3) von 74,2 die Restbenzinoktanzahl zu 72 berechnen, während sich für das Vergleichsbenzin aus 8239-DHD-Benzin (OZ ber. 69,0) und Leichtbenzin (OZ ber. 76,5) in analoger Weise 75 ergibt.

Der Vergleich der Restbenzine der beiden Fertigbenzine zeigt, daß das 8239-Benzin auch in der Qualität dem 7501-Benzin überlegen ist. Diese bessere Qualität ist in den höheren Restbenzinoktanzahlen, vor allen des Leichtbenzins (7 % mehr leichte Anteile bis 70°), daneben auch des DHD-Benzins gelegen, und läßt sich auch weitgehend durch die Unterschiede der Siedekurven der Aromatisierung erklären.



Legt man diese Kurven einer Ausbeuteberechnung für fertiges, 50 Vol.% Aromaten enthaltendes DHD-Benzin, das durch Mischen des vorhandenen Leichtbenzins und des anfallenden DHD-Benzins im Anfallverhältnis herzustellen ist, zu Grunde, dann erhält man bei dem 7501-Benzin mit etwa 88% eine um 4 Gew.% geringere Ausbeute, als bei dem 8239-Benzin mit 93 % Ausbeute. Daneben fallen in beiden Fällen 3% DHD-Rückstand an.

Vergleich der Qualitäten.

In Tabelle 5 ist die Restbenzinuntersuchung des DHD-Abstreifers, redestilliert auf 165°, vom Versuch bei 27 mV (510°) enthalten. Die Restbenzinoktanzahl nach Motor-Methode ist 67,1.

Diese Tatsache kann vielleicht auf die verschiedene Schärfe der Fraktionierung der Aromatisierungsabstreifer u.zw. in langer kontinuierlicher Kolonne bei K 8239 bzw. diskontinuierlich bei K 7501 zurückgeführt werden.

Dehydrierung des Schwerbenzins.

Die Dehydrierung wurde in einem 1 l-Ofen bei einem H_2-Druck von 25 at mit Durchsatz 0,5 kg Produkt pro Ltr. Kontakt und Stunde und 1 Ltr. Gas pro kg Produkt und Stunde durchgeführt.

Zur Feststellung der Ausbeute-Aromatenbeziehung wurden drei Versuche bei verschiedenen Temperaturen (25, 26 und 27 mV 476°, 494° und 510° C) gemacht; die Ergebnisse und Fahrbedingungen sind in Tabelle 4 enthalten.

Es ist zu ersehen, daß die Versuchsbedingungen bei dem zu prüfenden 7501-Benzin einerseits und bei dem Vergleichsversuch mit 8239-Benzin andererseits gut vergleichbar sind; neben sonst gleicher Fahrweise unterschieden sich voneinander bloß die benützten DHD-Kontakte und die Cykluslängen.

Der bei dem Vergleichsverfahren verwendete Kontakt 7360, Faß 522-561 war nach der damaligen Prüfung mittelgut, während die Prüfung des Kontaktes 8937 (Oppauer Tonerde 7 to Sendung vom 20.3.43 mit 80 g MoO_3/Ltr., 7360/80 der Produktion) sehr gute Qualität ergab (Temp.-Note 95, Ausbeute-Note 80, Spaltnote 85).

Bei dem Vergleichsversuch wurde mit 12-stündigen Cyklen, bei der Prüfung des 7501-Benzins mit 8-ständigen Cyklen gearbeitet.

Vergleich der Ausbeuten.

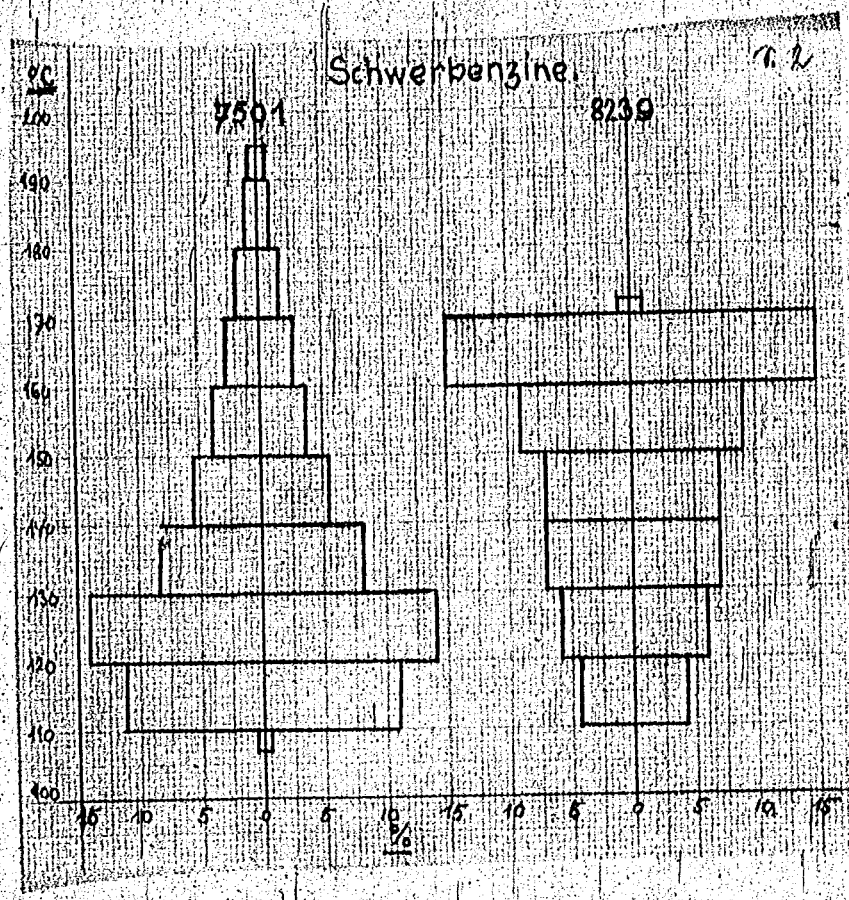
Trägt man den bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Aromatengehalt der Benzine gegen die dazugehörende erhaltene Ausbeute (aus Anfall, Vergasung und einem Erfahrungswert für Koksansatz), dann ergibt sich für die beiden Versuchsserien folgendes Bild:

Sammelbenzin von einem Dauerversuch der milden Aromatisierung (600 at Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Kontakt 7501) im 200 ccm-Ofen wurde nach Zerschneiden in Leicht- und Schwerbenzin nach dem DHD-Verfahren im 1 l-Ofen verarbeitet. Die erhaltenen Ergebnisse über Ausbeute und Qualität des DHD-Benzins werden mit jenen verglichen, die bei einem analogen Versuch im 1 l-Ofen erhalten wurden, bei dem als Aromatisierungskontakt der Kontakt 8239 (abgeänderter Welheimkontakt) verwendet wurde.

Die Tabelle 2 enthält die Gegenüberstellung der analytischen Daten der beiden Aromatisierungsbenzine.

Das 7501-Benzin enthält bei gleichem Gesamtringgehalt weniger Aromaten (um 7%) als das 8239-Benzin, die berechneten Restbenzinoktanzahlen zeigen den Unterschied, der auf die verschiedenen Siedekurven zurückzuführen ist.

Nach Zerlegung in Leichtbenzin und Schwerbenzin (Tabelle 3) wird ein Unterschied im Gesamtringgehalt der Schwerbenzine zu Gunsten des 8239-Benzins sichtbar; der Aromatengehalt ist ebenfalls um etwa 7 % höher. Wie folgende Darstellung der Siedekurven der beiden Schwerbenzine zeigt, ist das 7501-Benzin trotz höheren Siedeendes in den höheren Fraktionen bedeutend weniger voll, d.h. es enthält weniger hochsiedende Anteile, die für die Dehydrierung besonders wertvoll sind.



Hochdruckversuche
Lu 1

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier
8. November 1943 Ro/Ki

319

Verarbeitung von Benzin aus der milden Aromatisierung (Kontakt 7501) nach dem DHD-Verfahen.

Ein bei Dr. Peters hergestelltes Sammelbenzin aus der milden Aromatisierung von Steinkohleverflüssigung Scholven mit Kontakt 7501 (6109 + 1% MoO_3) wurde nach dem DHD-Verfahren verarbeitet, d.h. nach Abtrennung des Leichtbenzins -100° dehydriert. Dabei wurde die Ausbeute-Aromaten-Beziehung festgestellt und die Ausbeute an DHD-Fertigbenzin mit 50 Vol.% Aromaten und dessen Restbenzinoktanzahl berechnet. Ein Vergleich mit einem früher hergestellten DHD-Fertigbenzin aus einem mit Kontakt 8239 (abgeänderter Welheim-Kontakt) erhaltenen Aromatisierungsbenzin zeigt, daß das 8239-Benzin eine um etwa 4 % höhere Ausbeute an Fertigbenzin und eine um etwa 3 Einheiten bessere Restbenzinoktanzahl als das 7501-Benzin gibt.

Die höhere DHD-Ausbeute ist durch den höheren Aromaten- und Gesamt-Ringgehalt sowie die günstigere Siedekurve (mehr höhersiedende Anteile) des 8239-Schwerbenzins bedingt und wird bei dem 7501-Schwerbenzin trotz der Verwendung eines aktiveren DHD-Kontaktes und kürzerer Cyklusdauer nicht wett gemacht. Der Untersohied in den Schwerbenzinsiedekurven beruht wahrscheinlich darauf, daß der Abstreifer des K 8239-Versuches in einer schärfer trennenden kontinuierlichen Kolonne, der Abstreifer des K 7501-Versuches dagegen in einer wenig scharftrennenden Laborkolonne destilliert wurde, da für ein derart verschiedenes Verhalten von K 7501 und 8239 hinsichtlich der Benzinsiedekurve keine Anhaltspunkte vorliegen.

Die günstigere Restbenzinoktanzahl ist im wesentlichen durch die bessere Restbenzinoktanzahl des 8239-Leichtbenzins, d.h. durch den größeren Gehalt an leichten Anteilen desselben erklärbar.

gez. Rotter

Gemeinsam mit:
Dr. Donath
Dr. Nonnenmacher
Dr. Reitz
Dr. Peters
D.C.Lajus

2/2078

TITLE PAGE

10. DHD-Versuche mit rumaenischem, in Poelitz zur Verarbeitung gelangenden Erdoelschwerbenzinen.
DHD experiments on Rumanian heavy petroleum gasoline, processed in Poelitz.

Frame Nos. 320 - 326

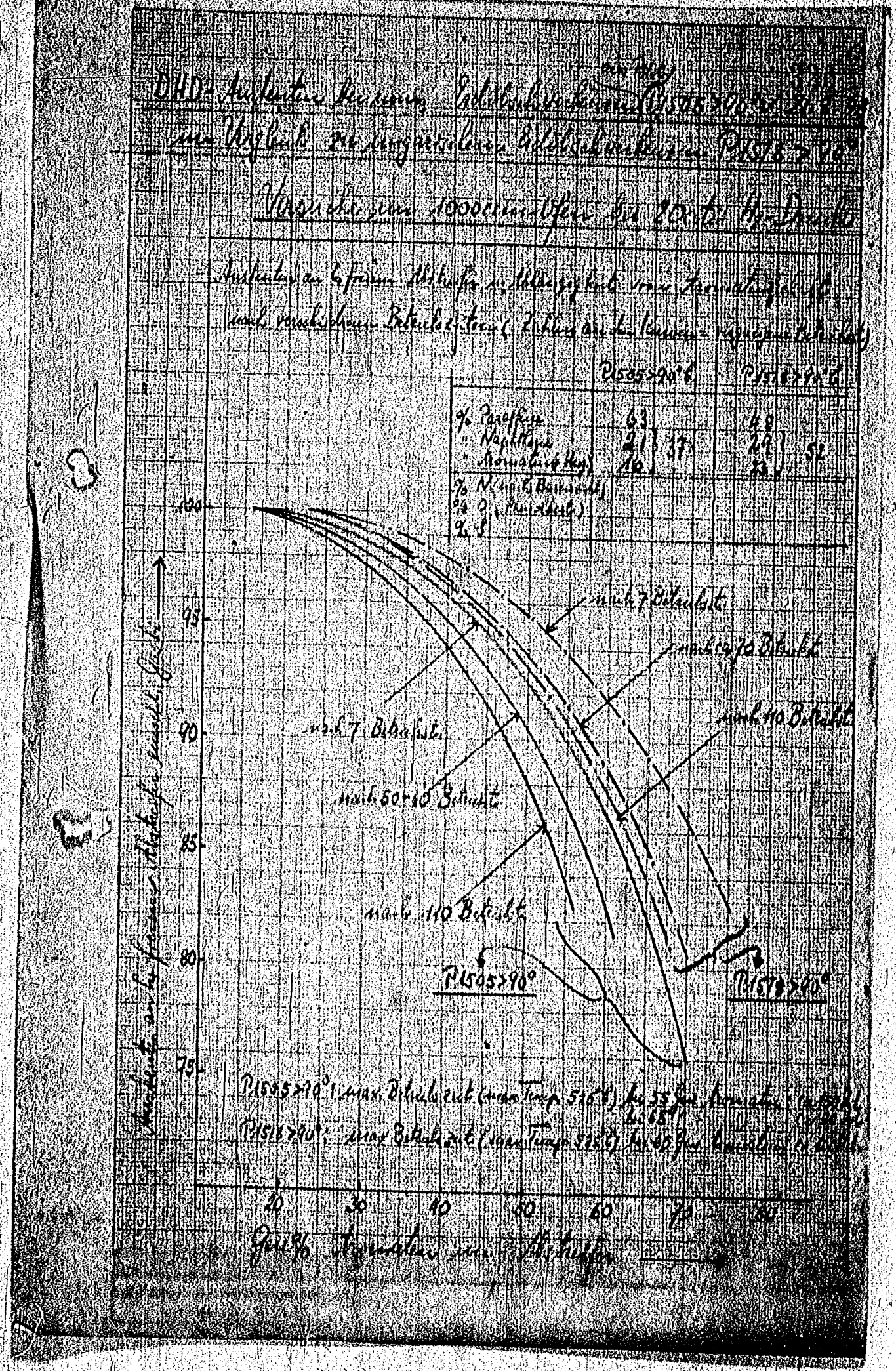
DHD-Anlage Reisenweg — Endabschaltung Pkt 570 ≥ 70° vor Pkt 535 ≥ 70°

zum Vergleich die ursprüngliche Abschaltung Pkt 570 ≥ 70°

Versuche zum 1000er Ofen für 20 to/h Durchsatz

Abschaltung am Ende der Abkühlstrecke in Abhängigkeit vom Paraffingehalt und verschiedenen Betriebsbedingungen (Zeitpunkt der Kühlung = Beginn der Abschaltung)

	Pkt 535 ≥ 90°		Pkt 570 ≥ 90°	
% Paraffine	63		48	
" Naphthene	21	17	29	52
" Aromaten	16		23	
% N (im Benzin)				
% O (im Rohöl)				
% S				



Anlage 3.

Untersuchung des auf Ap. 410 gefahrenen Schmelzprodukten aus P 150 S 50°.

Produkt	I Sal.-Abtreiber v. 3,-12.9.	II darüber Bi-165° Stabilisator	III Reathan-zin von I	IV II + Fraud-panten	V Reathan-zi von IV.
Gew.% bezogen auf Abtreiber	100	ca. 36,5		ca. 114	
Zusatz von Pentan (90% ig) Gew.%				10	
Eigenschaften: Dampfdruck n. Reid		0,159		berechnet: ca. 0,4	gemischtes
spez. Gew./20°	0,775	0,787	0,703	0,702	
Anilinpunkt I	9,5	6,2	64,7		
II	64,5	65,0	66,6		
Siedeanalyse % - 70°	45-175 5,5	67-170	42-155 12	- 15	
- 100°	23,5	19	41,1	30,5	
- 120°	49,5	47	70/0	55	
- 160°	94,0	95	5	96	
Endpunkt	175/97,5	170/ 0,5	155/98		
% Paraffine	38		86,0		
Naphtkene	9,5		11,0		
Aromaten	53,5	56,5	2,5	40	
Ungesättigte	1,0		0,5		
Jodzahl		4,6		ca. 4	
Oktanzahlen: Motormeth.		73,5	48 (?)	76,2	61-62
" +0,22 Eb.					
Überladung (gesch.)				1/2 stu. über B-Qualität	

Anlage 2: Zum Vergleich: Verarbeitung von ungarischem Erdölbenzin P 1512 90° über den gleichen Kontakt.

Versuchsbedingungen:	8 Std.-Zyklen		Dauerversuch (Ap -5 per.)					
Art des Versuchs								
Druck at	20			20				
Temperatur °C	484	488→498	488→510	510→514	514→527	527→528	528→532	
Durchsatz kg/l & Std.	0,5			0,5				
cbm Gas/kg Öl	1,0			0,5				
Gesamtdauer Std.				117				
bilanzierte Teilperiode Std.				6				
Zahl der Reg.	3	3 -11	11.-27	27 -47	51.-67	67.-91	99.-115	
Bezogen auf Gesamtanfall:								
Gew.% Ausbeute		(95,6)	95,3	ca.87	ca.85	ca.83	ca.80	76,4
C_4-freies Abscheider								
Rohölung: % Gesamtanfall/ E.P.		97,2	98,1					95,8
Produkteigenschaften:	Einsatzbenzin							
Spez.Gew./20	0,763	0,804	0,[illegible]	0,801	0,800	0,798	0,796	0,802
Anilinpunkt I/II	55 / 59,5	-2,0 bar/66	-2,0 bar/66	-3,05/65,5	-3,6 bar/64,5	-4,0 bar/64	-5,0 bar/64,0	-11 b/64
Siedebereich	107 - 176	54-186	47 -188	57-188	44-184	51-187	47 -192	42-188
% -100°	-	15	16	13	15	20	20	18
-150°	24	22,5	21	21	20	22	22	23
% Aromaten	23	17	56,5	66,5	65	66,5	69,5	71,5
Jodzahl								
Phosphat/ mg/Ltr.	5,1							
% S	<0,001							
% Phenole								
Ofen 304 Datum 1943		9,8 9-17	13,8 12-20	13c+14a	14bc	15bc	16abc	17bc

Anlage 1.

Verarbeitung von Pölitzer Erdölbenzin P 1505 v. 21.8.43:

K 7935/1351 10 mm Pillen stark gepreßt

Versuchsbedingungen:																
Art des Versuchs		Dauerversuch: AP -5			Dauerversuch (abgebrochen) Ap. +10						Dauerversuch: Ap. +10					
Druck atü																
Temperatur °C		20			20									20		
Durchsatz kg/L& Std.		496	513	535	537	488	495	510	517	475	494	494	512	514	514	515	520
cbm Gas/kg Öl				0,5				0,5						0,5			
Gesamtdauer Std.				0,8				0,8						0,8			
bilanz. Teilperiode Std.				26				64						253			
Zahl der Regen.		5.	13.	13.	21.	21.	26.	2.	10.	10.	26.	26.	58.	5.	13.	21.	45	45	69.	69.	93	101	117.
			9						10										11				
Bezogen auf Gesamtanfall																							
Gew.% Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer		78,5	(73,5)	-		(28,5)	-	-		(80,4)	(83)	(85,5)	(85,6	85,7	83								
Kohbilanz: %Gesamtanf./Einspritztag.		100				90,2				95,4											85,1		
Produkteigenschaften: Einspritzprod.																							
Spez. Gew./20°	0,750	0,792	0,784	0,796	0,781	0,773	0,775	0,77	0,778	0,7	0,777	0,775	0,7										
Anilinpunkt I/II	49,2/62,5	-4,0b/	-5,0b/	-6,0b/	5/	8,5/	9,0/	7/	8/	9/	10,2/	11/	9,5/										
Siedebereich	90 - 169	66,5	64,5	64,0	67,5	68,5	67,0	67,5	66,5	66,5	69,5	65	64,5										
		37-	38-	44-	45-	48-	39-	40-	47-	53-	45-	49-	49-										
% -100°	3	192	198	215	190	200	184	190	192	202	185	188	185										
-160°	94,5	26,5	25,0	23,0	16,5	24	21,5	24	20	16	22,5	23,5	23,5										
% Aromaten	16	90,5	90,0	88,0	91,5	95	90,5	93	87	87	92	90	90										
Jodzahl	1,6	68	69	68,5	59	57	55,5	57,5	56	55,7	54	53,0	54,0										
Bromzahl mg/Str.	8,7	-	7,2	-	5,6	6,5	-																
% S	0,001																						
% Phenole	0,008																						
O.Z. KM.	52,5																						
Ofen 304 Datum 43.		31.8.	1.9.	1.9.	3.9.	3./4.	4./5.9.	7.9.	8.9.	9.9.	10.9.	11.9.	12.										
		19-3	3-11	11-16	10-18	18-10	13-21	b	abc.	abc	abc.	bc.	ab										

1223

der Basenzahl erfolgt und der an sich schon geringe Gehalt an O-H- und S-Verbindungen nach z.Zt. noch laufenden systematischen Versuchen mit Sicherheit noch keinen schädlichen Einfluss zeigt.

Die Versuche werden in einem 3000 ccm-Ofen über IHD.-Kontakt auf Tonerde bei 20 atü H_2-Druck durchgeführt. Es wurde wie in grosstechnischen Anlagen "auf Anilinpunkt gefahren", d.h. die Ofentemperatur wurde bis zur Erreichung einer bestimmten Maximaltemperatur so gesteigert, dass der gewünschte Anilinpunkt des Anfalls während eines jeden Versuchs annähernd konstant eingehalten wurde. Die genauen Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse sind in Anlage 1 enthalten. Anlage 2 enthält Vergleichsversuche mit dem Eichbenzin P 1518 >90° und Anlage 3 eine Benzin- und Restbenzinuntersuchung des Basisbenzins aus dem Pölitzer Schwerbenzin P 1505>90°. Auf dem Kurvenblatt sind für beide Schwerbenzine die erhaltenen Ausbeuten an C_4-freiem Abstreifer in Abhängigkeit vom Aromatengehalt aufgetragen. Danach beträgt der Ausbeuteunterschied zwischen beiden Schwerbenzinen nach etwa 7 Stunden Betriebsdauer 7 Gew.%, wenn auf einen Aromatengehalt von 65 Gew.% gefahren wird.[1] Bei diesem Aromatengehalt wird mit P 1505 >90° bis zur Erreichung einer Temperatur von 525°C nur eine Betriebszeit von ca. 20 Std., mit P 1518>90° dagegen von ca. 100 Stunden erreicht. Nach diesem Ergebnis ist ohne Verarbeitung des Pölitz zur Verfügung stehenden Erdölbenzins auf ein IHD-Benzin mit 50 Vol.% Aromaten (nach Zufügung der zugehörigen leichten Anteile zum red. und stab. Abstreifer) nicht bzw. nur in Mischung mit viel Hydrierbenzin zu empfehlen. Wird P 1505>90° nur auf einen Aromatengehalt von 55 Gew.% in Abstreifer dehydriert, so wird nach dem Kurvenblatt etwa die gleiche Ausbeute wie bei dem Eichbenzin P 1518 >90° bei [illegible] Aromatengehalt von 65 Gew.% erhalten und eine Betriebszeit von ca. 150 Std. erreicht. Für eine solche mildere Dehydrierung käme das Pölitz zur Verfügung stehende Erdölschwerbenzin also durchaus in Frage. Der red. und stab. Abstreifer könnte mit Pentan auf Dampfdruck 0,4 atü (oder mehr) gestellt werden, wenn nach Rechnung etwa 10 Gew.% nötig sind, und hätte dann rechnungsmässig eine Oktanzahl nach Motormethode von 76,2 eine Restbenzinoktanzahl von 61-62 und eine Überladekurve, die über der B_4-Kurve liegt (Vergl. Anlage 3).

Gemeinsam mit Dr. Donath
Dr. Reitz
Dr. Rotter.

gez. Nonnenmacher

---

1) Zu bemerken wäre noch, dass mit zunehmender Betriebszeit die verhältnismässig starke Verminderung der Ausbeute, die nach dem Kurvenblatt sowohl bei P 1505 >90° als auch bei P 1518>90° auftritt, in erster Linie auf den verwendeten Kontakt, zurückzuführen ist, der eine besonders hohe Ausbeutespitze hatte.

Versuchsbericht

Aus Pölitz ging uns am 21.3.43 ein Paar schwarzer Kohlenschwerbenzine zu, Absiedegrenzen sowie die Beschaffenheit ihrer Eignung für die Verarbeitung nach dem IHD-Verfahren sollten geprüft und entschieden werden, ob es zweckmäßig ist, vor seiner IHD-Verarbeitung ohne H_2O_2-Reaktion abzuschalten.

Die Eigenschaften des Kohlenschwerbenzins sind in der folgenden Tabelle enthalten. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten für ein amerikanisches Schwerbenzin aufgenommen, das als Eingangsstoff für die IHD-Einverfahren verwendet wird und sowohl für die technische IHD-Anlage Su. als Einspritzprodukt für Versuche diente.

Tabelle 1.

Produkt		P 1505 90° V 21.8.43	Zum Vergleich P 1510 90°
Herkunft		Kohlenöl	Ungarn
Spez. Gewicht/20°C		0,750	0,769
Anilinpunkt I/II		49,2/62,5	59,5/66,5
Siedebereich		90-169	107-176
% - 100°		3	-
% - 110°		9,2	04
% Naphthene		52,5	60
% Paraffine		63	43
% Olefine		21	27
% Aromaten		16	25
		37	32
Jodzahl		3,6	ca. 4
% S (nach Bangh.)		0,00096	0,00059
% O (Säurezahl)		0,0015	-
% N		0,001	0,001

Das uns von Pölitz zugesandte rumänische Schwerbenzin hat nur 37 Gew.% Naphthene + Aromaten gegenüber 52 Gew.% im Vergleichsbenzin. Nach den uns bekannten Gesetzmäßigkeiten (vergl. Dorteil Dr. Ro. Nr. 1) ist im IHD-Versuche in 40 Ltr.-Ofen) das demnach bei gleichen Versuchsbedingungen (gleichem H_2-Druck) mit einer um etwa 5 Gew.% geringeren Aufbeute und einer etwas höheren Endsiedegrenze als das Vergleichsbenzin zu rechnen. Von einer H_2O_2-Behandlung ist keine Verbesserung der Aufbeute und Qualität zu erwarten, da hierdurch keine Vorbehandlung

Hochdruckversuche
Zu 1.

Prof. Dr. Hörings
Leuna

12. November 1943 Hö/Ne
B 25

HD-Versuche mit synthetischem, in Phase zur Verarbeitung gelangenden Erdölbenzin.

Zusammenfassung.

Nach Versuchen in 1000 ccm-Öfen lässt sich das derzeit zur Verfügung stehende synthetische Erdölbenzin, das in der derzeitigen HD-Anlage voll verarbeitet werden soll, gegen seines überlegenen paraffinischen Charakters nur unter verschärften Bedingungen und kurzen Verweilzeiten auf HD-Benzolstufe raffiniert mit 50 Vol.% Aromaten verarbeiten. Eine H$_2$SO$_4$- und Lauge-Raffination des Erdölbenzins vor der HD-Verarbeitung verspricht keine Verbesserung der Ergebnisse, da selbst die Benzolausbeute nicht verbessert und nur noch geringe N-O- und S-Gehalt den Umsatz nach den Ergebnissen einer praktischen Versuchsanlage noch keinen praktisch wesentlichen Einfluss ausübt. Das Benzin kostet mithin nur die Zukomponente zum normalen Einspritzpunkt der jetzigen HD-Anlage in einer Menge von mindestens 20 % in Frage. Eine andere Verarbeitungsmöglichkeit besteht darin, das Benzin (nach Abtrennung der Paraffinanteile) mild, d.h. auf einen Aromatengehalt von ca. 35 Vol.% in Verbindung mit normalen Einspritzpunkt der jetzigen HD-Anlage zu behandeln. Neue Versuchsergebnisse ergibt also für diese Fahrweise folgender Verarbeitungsgang, ausgehend von synthetischem Erdölbenzin:

1 000 kg Synthetisches Erdölbenzin (2. 105/180°)
Bromzahl 1,1 6,2 43 O.Z. 52,5

DHD-Verarbeitung, 30 atü Gasdruck oder tiefer, 0,4 Vol./Vol.Std. Durchsatz, Zykluslänge 150 St. 85% Ausbeute

350 kg HD-Abstreifer mit 35 Gew.% Aromaten.
Rodonit.

25 kg HD-Benzin obend

625 kg Benzin mit 5% Gew. Aromaten, 0,1 Dampfdruck
O.Z. Mot.Meth. 75
Research 0,2 46

Nach Zumischung von 150 kg Reinen (evtl. Leichtbenzin) erhält man nach Rechnung:

975 kg Flugbenzin 42 Vol.% Aromaten, O.Z. M.M. 76,
Research 0.Z. 62, Dampfdruck ca. 0,4 at,
Abdampfkurve über E$_4$.

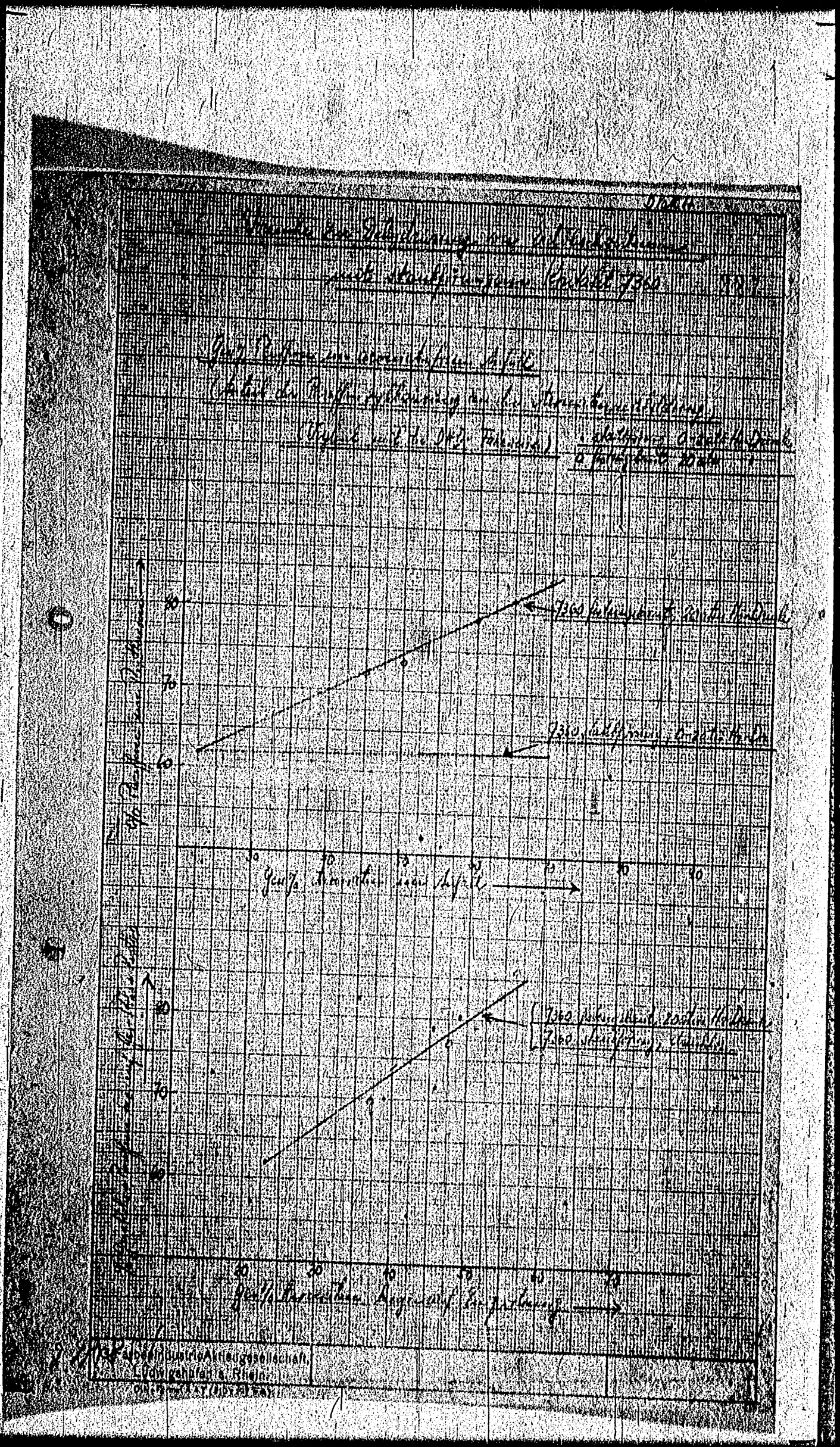
-2-

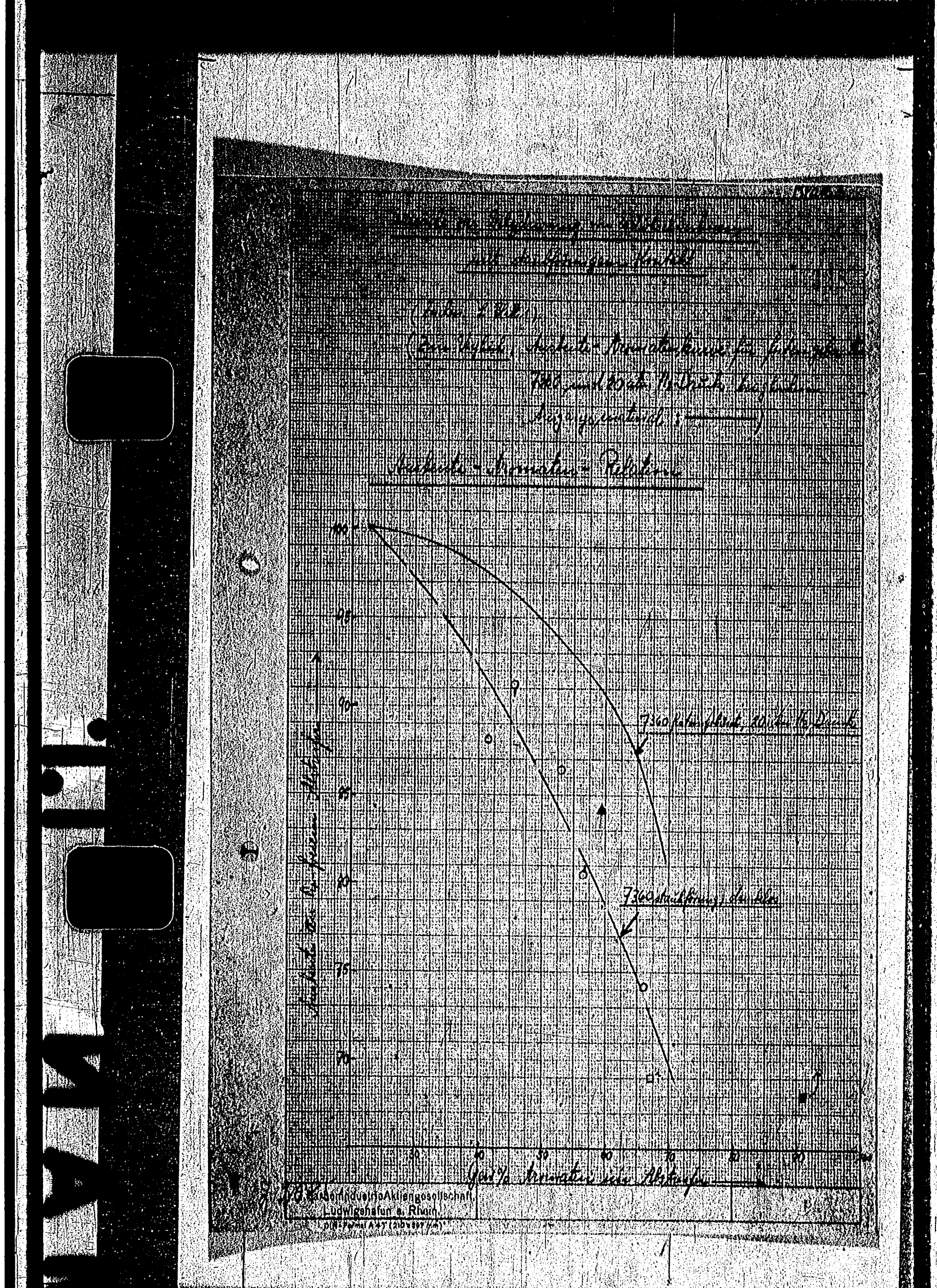
29/11

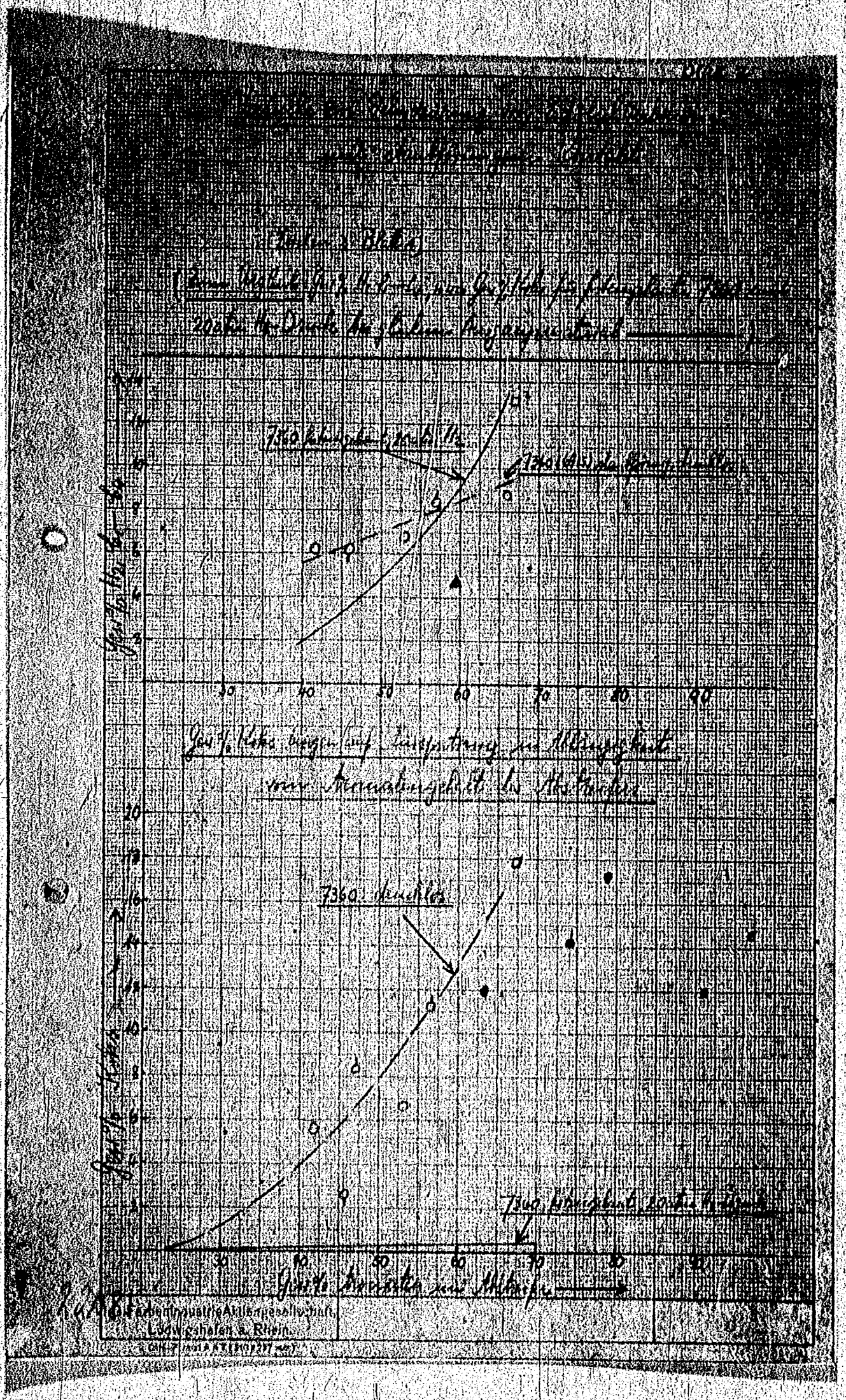
TITLE PAGE

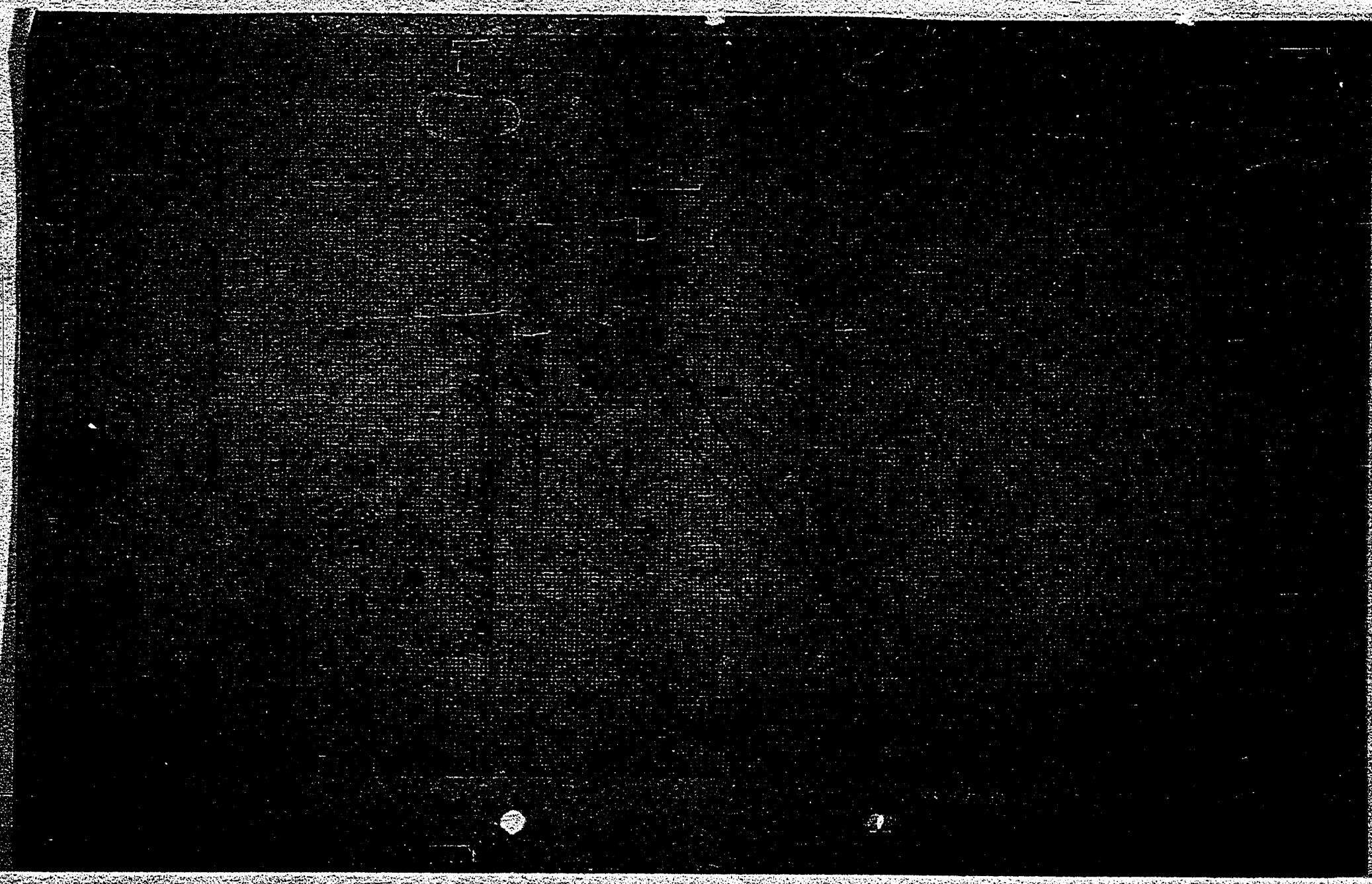
11. Dehydrierung von rumaenischem Schwerbenzin mit staubfoermigem Kontakt.
Dehydrogenation of Rumanian heavy gasoline over powder catalyst.

Frame Nos. 327 - 334


Grad
Gew.% Ammoniak
Gew.% Ammoniak
7360 kcal/mol
7360 kcal/mol
Gew.% Ammoniak
Ludwigshafen a. Rhein


Ludwigshafen a. Rhein
Gew.% Stickstoff in der Substanz


Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Ludwigshafen a. Rhein
7360 Kilogramm
7360 Kilogramm
7360 Kilogramm
Gewicht in Kilogramm
Durchmesser in Millimeter
Gewicht in Kilogramm
Durchmesser in Millimeter



Versuche zur Dehydrierung von rumänischem Schwerb

22,5 ltr Kohl

Kontakt	7360 reduziert							
Druck atü			0					2
Temperatur mV	26	26	26	27	18	25	26	26
cbm Kreislaufgas/kg Bl	2	1	1	2	30	3,0	6,0	6,0
" H_2-Frischgas/kg Bl	0	0	0	0	0,1	0	0	0
Durchsatz kg/l+Std.	0,022	0,044	0,044	0,022	0,044	0,044	0,022	0,0
kg Kontakt/kg Bl	6,2	1,7	3,4	6,7	1,0	1,6	1,3	3,8
Verweilzeit sec.(ca.)	26	24	24	26	20	16	17	17
Strömungsgeschw.m/sec	2,6	"	"	"	3,3	4,1	"	"
Rohbilanz % Anfall/ Einspritzung	(98,2)	90,5	90,4	105,0	"	(97,7)	85	84,
Bilanz: 1)								
% C_4-freier Abstr.	74,2	88,2	85,5	69,0	"	84,2	>69,4 2)	>82,
% C_1,C_2,(C_3)(m.C)	6,5	4,3	5,0	9,8	"	3,0	"	"
	(2,1)	(2,2)	(1,9)	(1,8)		(2,7)		
H_2	1,7	1,5	1,5	2,5	"	0,1	"	"
%(C_3), C_4	(0,6)	0,4	0,3	0,8	"	(1,1)	"	"
Koks	(ca.17)	5,6	6,7	17,9	"	ca.11)	12	17,3
Abstreifer (unstab.)								
Spez.Gew./20°	0,814	0,782	0,800	0,815	0,768	0,800	0,804	0,82
Anilinpunkt I/II °C	-6,Über. 59	19,0/ 59	+5,0/ 59,5	-8,Obca. 58,5	36	+2,Über. 58,8	-3,Über. 59	-25, 58,5
Siedebeginn °C	92	98	92	80	102	52	72	64
% - 70°	"	"	"	"	"	1,0	"	1
% - 100°	1	"	1	4	"	7,0	4,5	5
% - 120°	25	33,0	30	27	40	35,0	30,0	22
% - 150°	81	86,5	79	79	88	79,0	73,0	76
% - 160°	88,5	92,0	84	87	95	88,0	64,0	86
% - 180°	94	96,0	93	93	"	94,0	95,0	93
Endpunkt °C/%	270/	200/	225/	250/	187/	218/	200/	210/
Aromaten	98,5 66	98 41,5	98 53	97 67	98 "	97,5 59,5	97,5 63,5	97 79
Zodzahl	10,0	15,7	11,4	10,5	-	11,4	11,5	10,8
Datum 1943	9.5. XXXIX 10-16	22.5. XXXIX 10-16	8.5. XXXX 8-14	10.5. XXXIX 8-14	21.5. XXXX 12-17	20.5. XXXIX 9-15	19.5. XXXX 11-17	17.5 XXXX 8-14

1) Der Rohbilanzverlust wurde anteilmäßig auf C_4-freien Abstreifer und Gas verteilt

2) Auf Einspritzung bezogen.

...Schwerbenzin P 1518 mit staubförmigen Kontakten im 620
22,5 ltr Schl...volumen.

...ext							7360 reg. nicht reduziert				6915 x... luiert	
			2				←	0		2	0	2
	25	26	26	25	27	27	26	26	26	26	26	26
0	3,0	6,0	6,0	1,5	6,0	2,0	2,0	1,0	1,0	6,0	2,0	6,0
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
044	0,044	0,022	0,022	0,089	0,022	0,022	0,022	0,044	0,044	0,022	0,022	0,022
0	1,6	1,3	3,8	1,0	3,1	3,8	6,0	2,0	2,5	3,7	1,4	1,5
0	16	17	17	15	16	4	20	24	23	21	26	17
3	4,1	"	"	-	-	1,5	"	"	"	"	-	-
	(97,7)	85	84,4		84	73,5	101,5	94,1	81,9	74,5	93,5	
	84,2	>69,4 2)	>62,6 2)	>70,8 2)	>67,8 2)	>53,6 2)	62,5	80,4	>56,1 2)	>55,6 2)	91,3	
	3,0	"	"	"	"	"	10,2	5,8	"	"	4,3	
	(2,7)						(2,2)	(1,87)			(1,62)	
	0,7	"	"	"	"	"	2,9	2,0	"		1,1	
	(1,1)											
	(ca.11)	12	17,3	"	12,0	14,6	0,2 24,2	0,5 11,3	"	"	0,7 2,6	
768		04	0,825	0,800	0,851	0,856	0,805	0,800	0,790	0,818	0,789	0,764
		Ober.	-25 Ober.	0, Ober.	-395 Ober.	-500 Ober.		1,0/	14,0/	-16, Ober.	14,5/	23,2/
			58,5	59	"	"		60	60	60	59	58
			64	64	64	71	73	75	95	80	62	98
	7,0	4,5	1	0,5	0,5	"	4	"	"	"	"	"
	35,0	30,0	5	6,0	2,5	3	2	3	1,5	2	2,5	2
	79,0	73,0	22	31,0	23	20	29	38	36	26	33	36
	88,0	84,0	86	79,0	79	78	83	82	86	79	82,5	85
	94,0	95,0	93	83,0	86,5	85,5	89,5	89	91	87	88,5	92
	218/	200/	210/	89,0	92,5	91,5	96,5	-	95,5	92	93,5	96,5
	97,5	97,5	97	230/	262/	255/	250/	185/	203/	255/	212/	197/
	59,5	63,5	79	98,5	97	97	98,5	98	98	97,5	95,5	97,5
				61	ca.91	ca.97	(ca.60)	56,5	47	74	45,5	37
	11,4	11,5	10,8	11,1	10,8	12	(14,2)	14,3	16,3	12,4	-	14,6
2.	20.5.	19.5.	17.5.	18.5.	14.5.	15.5.	24.5.	26.5.	23.5.	25.5.	27.5.	28.5.
K	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX
17	9-15	11-17	8-14	8-14	11-17	8-14	10-16	9-15	8-14	8-14	10-16	10-16

...ntreifer und Gas verteilt, während der Koks wert auf Einspritzung bezogen ist.

7360, Kontakt:Benzin-Verhältnis 1 : 2,5
Verweilzeit ca. 20 Sekunden, 495 °C

Druck atm	0	2
Gew.-% Aromaten	ca. 47	ca. 7

4) Mit steigender Temperatur nimmt der Aromatengehalt des Anfalls etwa in folgender Weise zu: (die Werte sind zum Teil extrapoliert)

7360, 2 atü, Kontakt-Benzin-Verhältnis: 2,5, Verweilzeit 17 Sekunden

Temperatur °C	476	494	510
Gewichts-% Aromaten	ca. 65	70	ca. 85

Nach Kurvenblatt 2 sind die anfallenden Koksmengen beim drucklosen Fahren mit Staubkontakt beträchtlich; z.B. 13 Gewichts-% Koks bei einem Aromatengehalt von 60 %. Bei Anwendung eines Druckes von ca. 2 atü - entsprechend einem H_2-Partialdruck von 2,2 ata - nimmt zwar der Koksanfall (bezogen auf erzeugte Aromaten) merklich ab (z.B. ca. 14 Gewicht-% Koks bei einem Aromatengehalt von 95 Gewichts-%), liegt aber immer noch um eine Größenordnung über den Mengen, die bei der DHD-Fahrweise (fest eingebauter Kontakt, 20 atm H_2-Druck) erhalten werden. Die anfallenden Gasmengen liegen beim Fahren mit Staubkontakt und geringen H_2-Partialdrucken (0,7 bis 2,2 ata) bis zu einem Aromatengehalt von etwa 60 Gewichts-% im Anfall über, bei höheren Aromatengehalten aber erwartungsgemäß unter den Gasmengen der DHD-Fahrweise. Es wird geschätzt (vgl. Kurvenblatt 3), daß bei Aromatengehalten von über 60 Gewichts-% im Anfall die Ausbeute an C_4-freiem Anfall bei der Staubfahrweise unter mäßigem H_2-Partialdruck (2,2 ata) günstiger liegt als bei der Verarbeitung nach dem DHD-Verfahren.

Vergleichsversuche mit fest eingebautem 7360 unter dem gleichen H_2-Partialdruck, wie er bei den Staubverfahren angewandt wurde, liegen nicht vor. Wegen der unvermeidlichen raschen Abklingens der Kontaktaktivität bei geringem H_2-Partialdruck infolge starker Koksbildung ist jedoch anzunehmen, daß die günstigen Ergebnisse mit staubförmigem Kontakt beim Arbeiten mit fest angeordnetem Kontakt nur unter extremen Bedingungen (Durchsatz 0,1, Zykluslänge 1 Stunde) erreicht werden können.

Nach dem Gesagten dürfte sich die Staubfahrweise unter mäßigem H_2-Druck vor allem für die Erzeugung reiner Aromaten (z. B. Toluol) aus engen paraffinischen Fraktionen eignen. Versuche in dieser Richtung sind geplant.

Nach Kurvenblatt 4 ist der Anteil der Paraffinzyklisierung/Aromatenneubildung bei der drucklosen Dehydrierung mit Staubkontakt auch bei geringer Aromatenneubildung wohl etwas größer als nach dem DHD-Verfahren. Nimmt man nämlich an, daß die anfallenden Gas- und Koksmengen zu 100 % aus Paraffinen stammen, so erhält man durch Rechnung das gleiche Verhältnis von Zyklisierung zu Naphthendehydrierung für beide Verfahren. Da in Wirklichkeit aber der gebildete Koks zu einem großen Teil aus Aromaten oder Naphthenen entstanden sein dürfte, müssen die neugebildeten Aromaten bei dem drucklosen Staubverfahren, das erheblich mehr Koks als das DHD-Verfahren liefert, zu einem größeren Prozentsatz aus Paraffinen entstanden sein als bei dem DHD-Verfahren.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath, Dr. Reitz, Dr. Reuter.

Druck:	0 und 2 atü
Temperatur:	476, 494 und 510°C
Mitführung des anfallenden Gases in einer Menge von:	1,0-6,0 cbm/kg Einspritzung
kg Kontakt/Kg Einspritzung:	1,0-6,7
Verweilzeit des Gas-Staubgemisches:	16-47 Sekunden.

Versuchsergebnisse:

Die Versuchsbilanzen und die Untersuchungen der Anfallprodukte enthält ebenfalls Anlage 1. Bei den Versuchen unter H_2-Druck sind wahrscheinlich infolge Undichtigkeiten der Apparatur, die nur für drucklose Versuche vorgesehen war, die Rohbilanzen, von einer Ausnahme abgesehen, so schlecht, daß von einer Aufteilung des Gesamtanfalls in C_4-freien Abstreifer, Gas und Koks abgesehen wurde. Lediglich die Mengen an C_4-freiem Anfall und an Koks, bezogen auf Einspritzung, sind angegeben.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse wird auf den Kurvenblättern 1-4 graphisch aufgezeichnet.

Kurvenblatt 1: Gewichts-% Aromaten im Anfallprodukt in Abhängigkeit von Kontakt : Benzin-Verhältnis.

" 2: Gewichts-% Gas und Koks in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Anfallproduktes.

" 3: Gewichts-% Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Anfallproduktes.

" 4: Anteil der Paraffinzyklisierung an der Aromatenbildung im Vergleich zu fest eingebautem Kontakt bei 20 atm H_2 Druck.

Man entnimmt dem Kurvenblatt 1 folgende Gesetzmäßigkeiten:

1) Die Aktivität des Kontaktes 7360 wird durch eine vorangehende reduzierende Behandlung (innerhalb der Versuchsbedingungen) nicht geändert. Bei der drucklosen Dehydrierung sind die Kontakte 7360 und 6915 etwa gleich aktiv, beim Arbeiten unter H_2 Druck dagegen ist Kontakt 7360 erheblich besser.

2) Mit wachsendem Kontakt : Benzin - Verhältnis nimmt (bei Kontakt 7360) unter sonst gleichen Bedingungen (Druck, Temperatur, Verweilzeit) der Aromatengehalt des Abstreifers erheblich zu, z.B.

7360, drucklos, ca. 25 Sekunden Verweilzeit, 494°C:			
Kontakt:Benzin-Verhältnis	2	4	6
Gew.-% Aromaten	45	54	62

3) Erhöhung des H_2-Partialdruckes (0 atü → 2 atü) hat bei Kontakt 7360 im Unterschied zu Kontakt 6915 eine starke Erhöhung der Aktivität zur Folge, wie folgende Tabelle zeigt (die Werte sind extrapoliert):

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 1

334 DHD

25. November 1943 No/Ie

Dehydrierung von rumänischem Schwerbenzin mit staubförmigem Kontakt.

Zusammenfassung:

In der Versuchsanlage zum katalytischen Kracken mit Staubkontakt 620/621 (vgl. Bericht Do/No vom 8.3.43 "Krackversuche mit staubförmigem Kontakt") wurde ungarisches Erdölschwerbenzin P 1518 - 190° mit staubförmigen Dehydrierkontakten auf Oppauer Tonerde (7360 frisch, reduziert; 7360 regeneriert, nicht reduziert; 6915 reduziert) dehydriert. Es wurde unter Rückführung des anfallenden Gases in einer Menge von 1 bis 6 cbm/kg Einspritzung bei Drucken von 0 und 2 atü (entsprechend H_2-Partialdrucken von ca. 0,7 und 2,2 ata) und Temperaturen von 476° bis 510° C gearbeitet und das Kontakt : Benzin - Verhältnis von 1 bis 6,7 und die Verweilzeit des Gas - Staubgemisches in der Reaktionszone von 16 bis 47 sec. variiert.

Bei einem Druck von 2 atü (H_2-Druck: 2,2 ata) wurden mit staubförmigem 7360 Aromatengehalte bis zu 97 Gewichts-% im Anfallprodukt erhalten. Die Anwendung von Druck brachte bei diesem Kontakt im Unterschied zu 6915 (aktive Tonerde + 10 % Cr_2O_3) eine erhebliche Aktivitätssteigerung. Im Vergleich zum DHD-Verfahren hat die Fahrweise mit staubförmigem Kontakt unter geringem H_2-Druck den Nachteil der erheblich größeren Kokabildung, und bis zu Aromatengehalten von etwa 70 Gewichts-% auch den Nachteil der geringeren Ausbeute an flüssigem Anfall. Für die Erzeugung noch höher aromatischer Produkte dürfte sich das Verfahren jedoch wegen der verhältnismäßig geringen Gasbildung vorteilhaft eignen. Es wird geschätzt[1]), daß mit staubförmigem 7360 bei 2 atü aus dem ungarischen Schwerbenzin ein Anfallprodukt mit über 90 Gewichts-% Aromaten mit einer Ausbeute von ca. 75 Gewichts-% (ca. 12 Gewichts-% Koks und 13 Gewichts-% Gas) erzeugt werden kann. Versuche mit staubförmigem Kontakt zur Erzeugung von Reintoluol aus engen Benzinfraktionen sind vorgesehen.

Versuchsbericht:

Ungarisches Schwerbenzin P 1518 $>90^0$ wurde mit staubförmigem Kontakt dehydriert. Die verwendete Apparatur (Ofen 620) ist in dem Bericht Do/No "Krackversuche mit staubförmigem Kontakt" vom 8. 3. 43 anhand einer schematischen Zeichnung genau beschrieben. Die Reaktionsschlange hatte ein Volumen von etwa 22,5 ltr. Als Kontakt wurde sowohl 7360-Staub (frisch und reduziert sowie regeneriert und nicht reduziert) als auch 6915-Staub (reduziert) (Oppauer Tonerde + 10 % Cr_2O_3) verwendet. Die Regeneration des gebrauchten und die Reduktion des frischen Kontaktes erfolgte in der Regenerationsapparatur 621 (vgl. obigen Bericht) mit einem Reaktionsvolumen von 19,5 ltr.

Die Versuchsbedingungen sind in Anlage 1 enthalten, die wichtigsten sind:

1) Die Versuche bei 2 atü konnten wegen Undichtigkeiten der nur für drucklose Versuche vorgesehenen Apparatur nicht genau bestimmt werden.

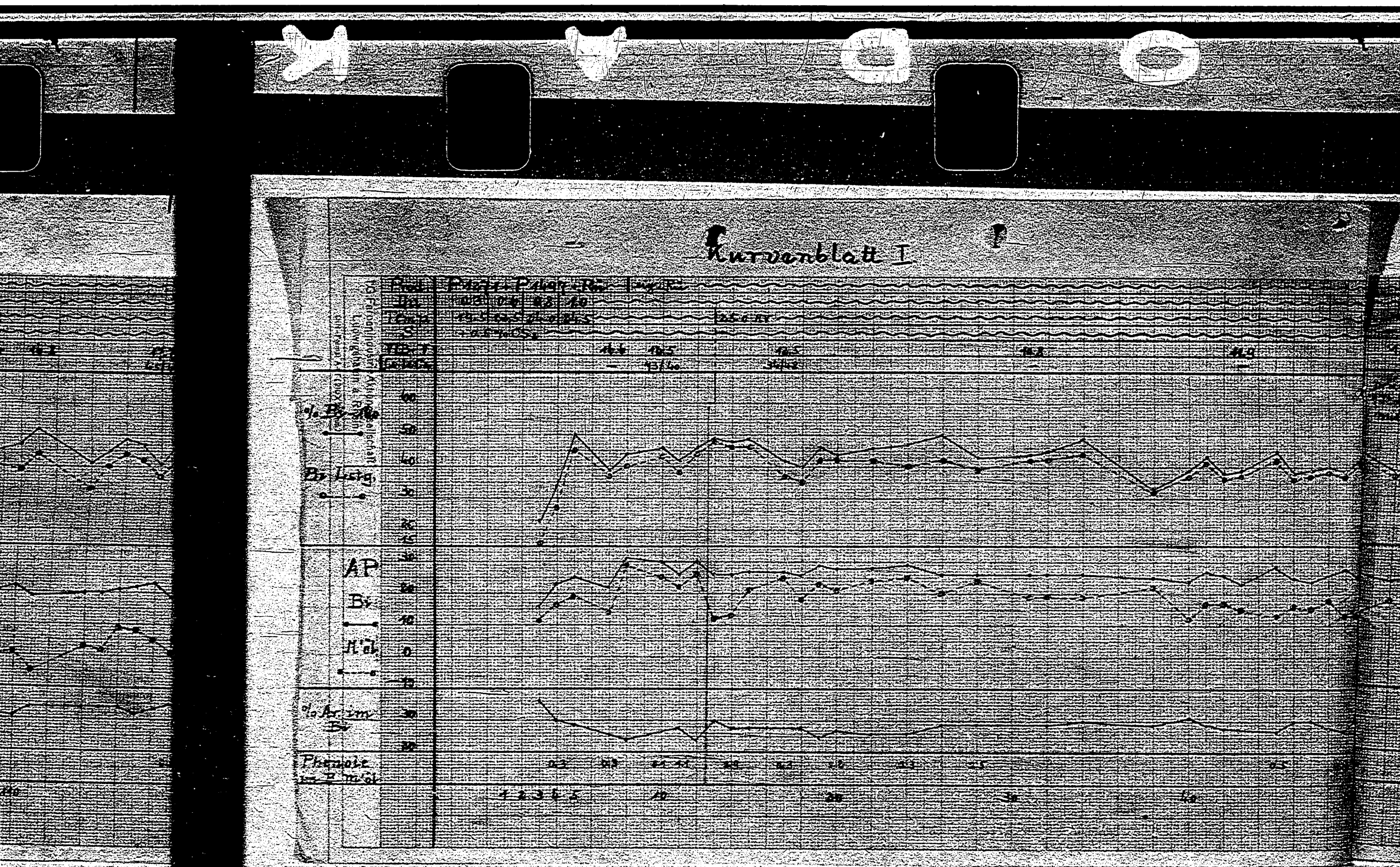
22085

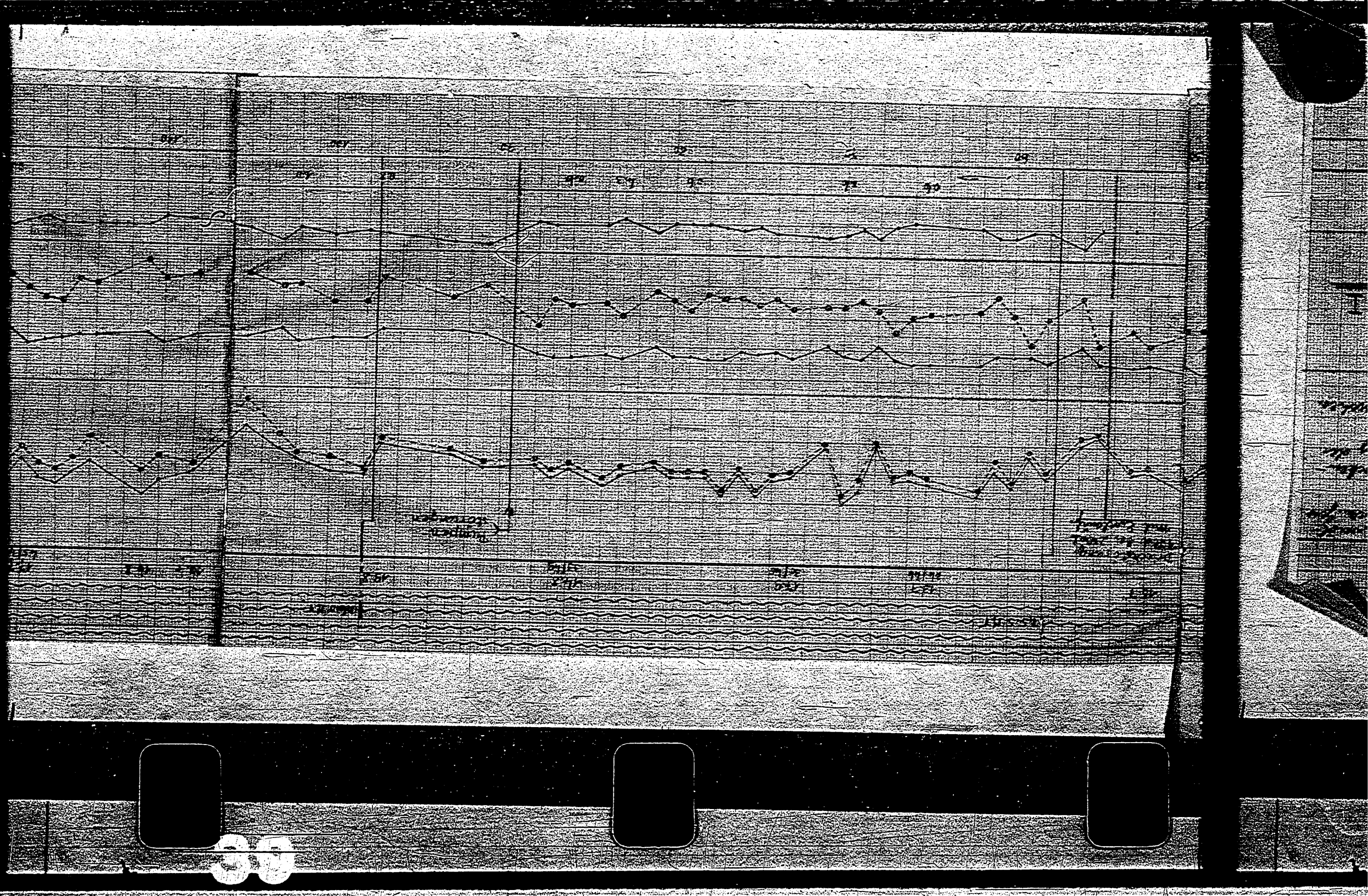
TITLE PAGE

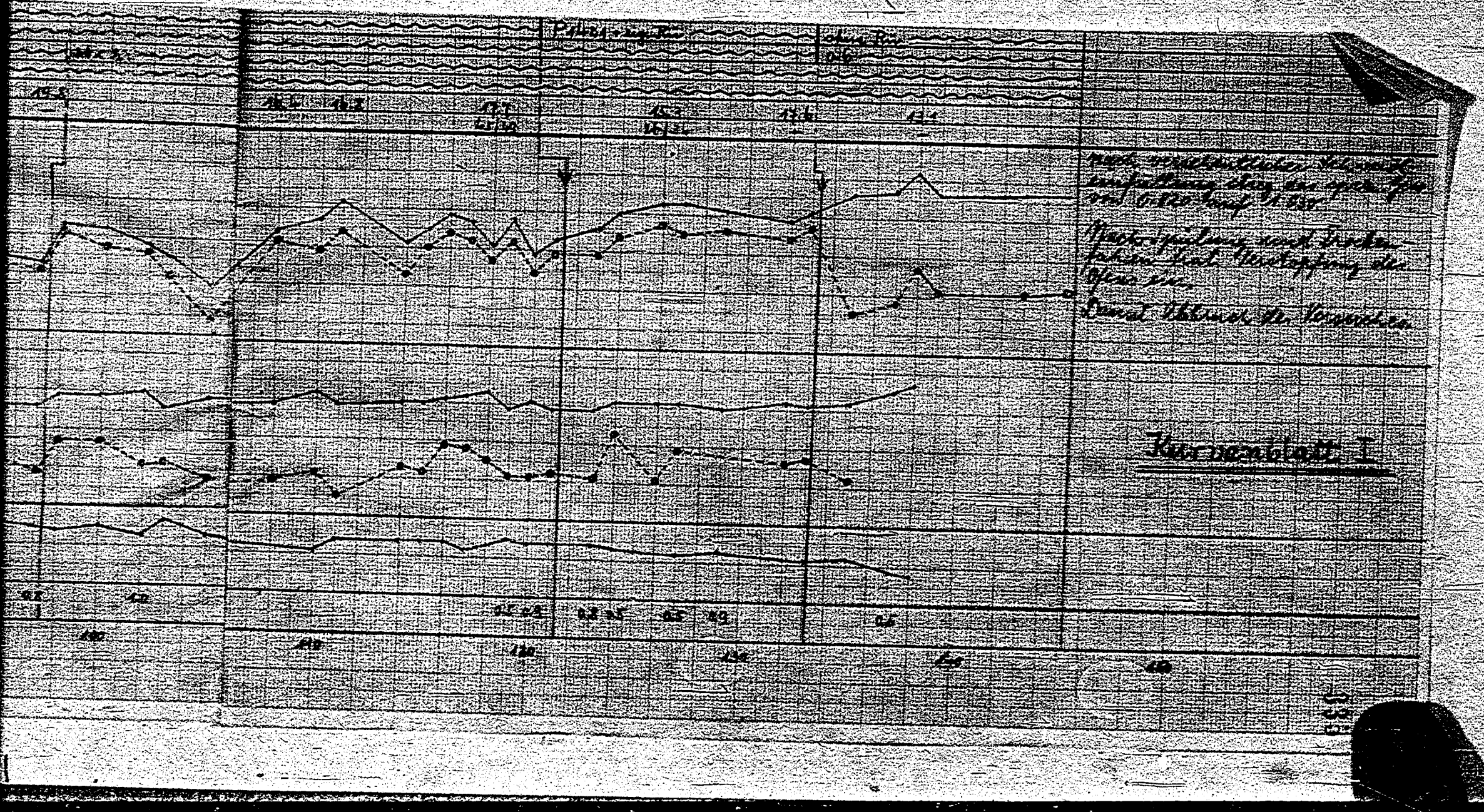
12. 600 at-Aromatisierung von Steinkohleverfluessigungsmitteloel als Vorstufe fuer die Herstellung von DHD-Hochleistungskraftstoff.
600-atm aromatisation of liquefaction middle oil as preliminary step for the preparation of DHD high power fuel.

Frame Nos. 335 - 349

Kurvenblatt I

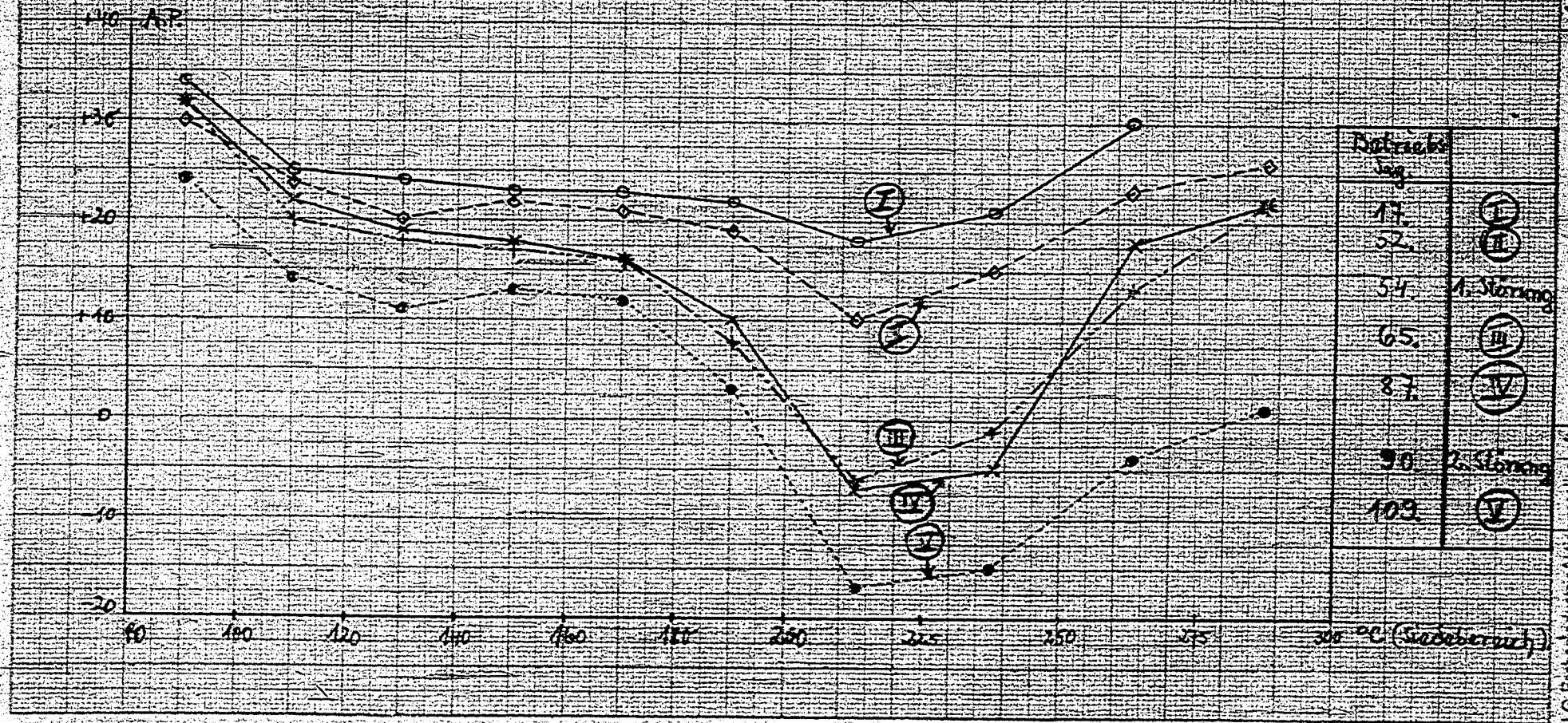





Kurvenblatt I

Kurvenblatt I: Anilinpunkts-Curven zum 600at-Aromatisierungsversuch mit Kont. 7501

Stark-Verf.-Öl Schwaben – Durchsatz 1.0

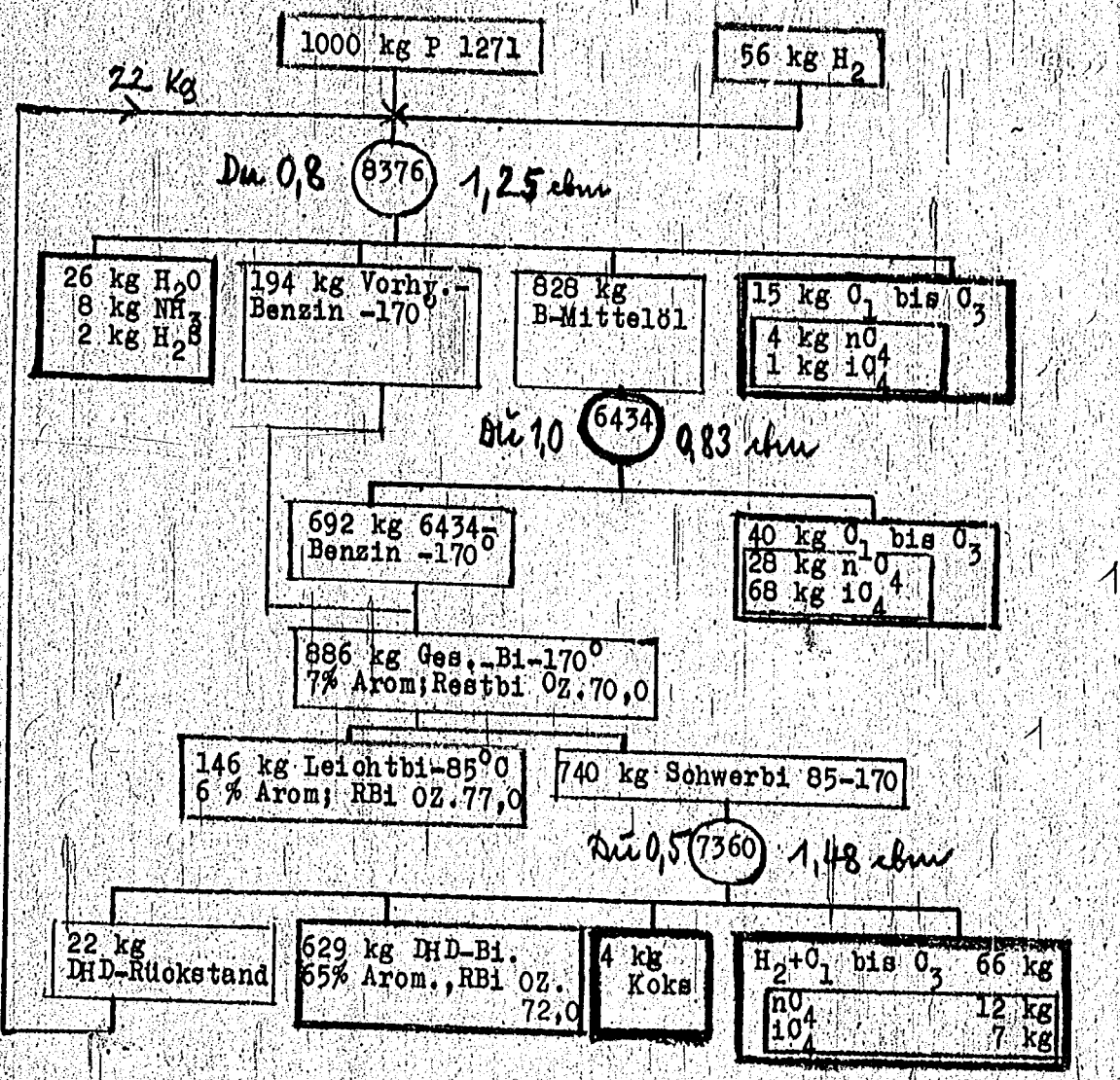


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Bilanzschema II.

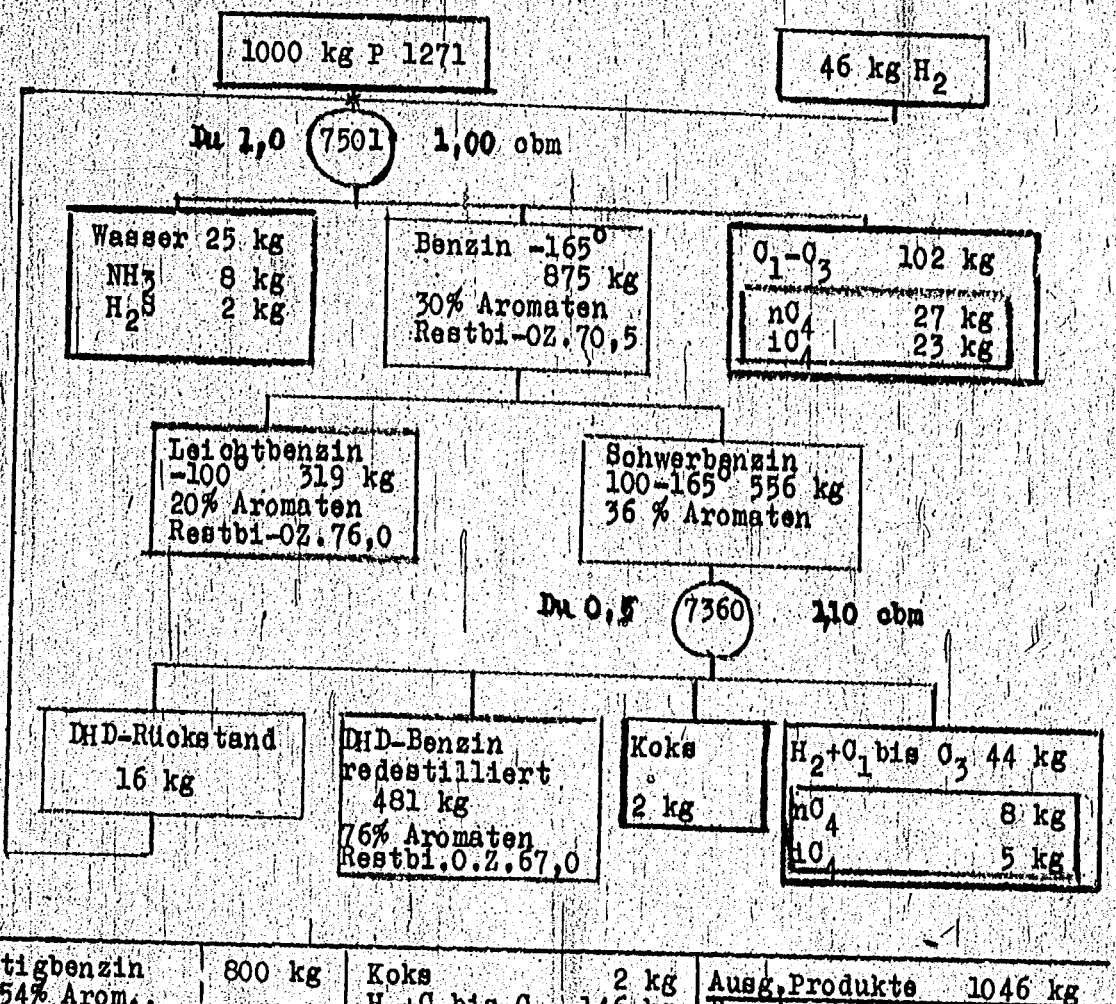
Bilanz der Verarbeitung von S-Benzinfreiem Steinkohleverflüssigungsmittelöl (P 127) über Vorhydrierung (8376)-Benzinierung (6434)- mit anschliessender DHD-Verarbeitung des 170°-Benzins



Fertigbenzin		Koks	4 kg	Ausg. Produkte	1056 kg
54% Arom.; Restbi.OZ.74,0	775 kg	H_2+O, bis O_3	121 kg		
nO_4	44 kg	H_2O, NH_3, H_2S	36 kg	Benzin +O_4	895 kg
iO_4	76 kg		161 kg	Abfall	161 kg
	895 kg			Anfall-Produkte	1056 kg
3,56 cbm					

Bilanz-Schema I.

Bilanz der 600 at-Aromatisierung von S-Benzinfreiem Steinkohle-verflüssigungsmittelöl Scholven (P 1271) über Kontakt 7501 mit anschliessender DHD-Verarbeitung des 165°-Benzins.



Fertigbenzin mit 54% Arom., R.Bi.OZ. 73,5	800 kg	Koks	2 kg	Ausg.Produkte	1046 kg
nC_4	35 kg	H_2+C_1 bis C_3	146 kg	Benzin + C_4	863 kg
iC_4	28 kg	H_2O, NH_3+H_2S	35 kg	Abfall-Produkte	183 kg
	863 kg		183 kg	Anfall-Produkte	1046 kg

2,10 cbm

339

Tabel

Grosse Untersuchungen für den Dauerversuch mit Kontakt 7501, Ofenblatt 500

Betriebstag Datum (1943)	7 14.1.	10 17.1.	17 24.1.	31 7.2.	43 19.2.	52 28.2.
Temperatur (MV/°C)	24,5/468	24,5/468	25,0/476	25,0/476	25,0/476	25,0/476
Produkt Rückführung	P 1271 ohne	P 1271 2:1	P 1271 2:1	P 1271 2:1	P 1271 2:1	P 1271 2:1
Abstreifer: spez.Gewicht	0,834	0,809	0,824	0,819	0,826	0,830
Benzin-160°: % im Anfall Leistung	39 0,37	46 0,43	42 0,37	44 0,42	39 0,37	38 0,36
Vergasung/V + B % C_4 im Gas/% iC_4 im C_4	16,6 -/-	12,5 73/40	12,5 34/48	10,8 -/-	11,9 -/-	15,7 -/-
Benzin-160°: spez.Gewicht	0,776	0,756	0,768	0,770	0,776	0,775
A.P.I/II	22/51	30/52	27/52	26/52	23/51	25/51
Siedebeginn	60/00	40/00	55/00	64/00	60/00	59/00
% - 70°C	2	8	2	1	1	2
100°C	38	41	40	31	28	31
150°C	92	93	95	91	90	93
S.E.	166/97	166/98	160/98	167/97	167/98	163/98
% Paraffine	23	29	28	28	25	25
Naphthene	43	45	43	43	43	45
Aromaten	32	25	27	28	31	29
Ungesättigte	2	1	2	1	1	1
Jodzahl	2,5	-	2,1	3,0	3,8	2,8
OZ.-Motor	74,5	75,5	75,5	77,5	76,5	74,5
Motor+0,12% Pb	88,0	88,5	91,5	92,0	89,0	90,5
Mittelöl-160°: spez.Gew.	0,872	0,853	0,862	0,861	0,870	0,870
A.P.	14	25	25	19	15	17
Siedebeginn	172/00	172/00	168/00	165/00	172/00	167/00
% -225°C	73	75	72	72	73	71
S.E.	310/99	300/99	296/99	300/99	300/99	305/99
Phenolgehalt %	0,29	0,14	0,90	0,53	0,54	0,30
Anilinpunkte der Fraktionen						
80-100	26	31	34	31	29	30
100-120			25			24
120-140	19	26	24	22	21	20
140-160			23			22
160-180	21	27	23	21	19	21
180-200	14	24	22	20	15	19
200-225	11	21	18	16	10	10
225-250			21			15 -
250-275	15	28	} 30	20	11	23
>275	25	39				26 } +

Tabelle II.

ontakt 7501, Ofenblatt 5000, 600 atm Durchsatz 1,0, dauernde Produktschwefelung mit 0,5 % CS_2,

[redacted]		52 28.2.	65 13.3.	73 21.3.	87 4.4.	98 15.4.	109 26.4.	119 6.5.	127 14.5.	133 20.5.
[redacted]		25,0/476 P 1271 2:1	25,5/485 P 1271 2:1	25,5/485 P 1271 2:1	25,5/485 P 1271 2:1	25,5/485 P 1271 2:1	26,0/493 P 1271 2:1	26,0/493 P 1271 2:1	26,0/493 P 1421 2:1	26,0/493 P 1421 2:1
,819	0,826	0,830	0,832	0,828	0,825	0,854	0,832	0,824	0,820	0,820
,42	39 0,37	38 0,36	43 0,41	42 0,40	40 0,38	33 0,31	44 0,41	41 0,37	53 0,47	49 0,44
10,8 -/-	11,9 -/-	15,7 -/-	13,7 24/46	17,9 30/45	14,8 53/49	19,8 -/-	16,4 -/-	17,7 45/49	15,3 26/34	17,6 -/-
,770 /52 /00 1 31 91 7/97 28 43 28 1 3,0 77,5 92,0	0,776 23/51 60/00 1 28 90 167/98 25 43 31 1 3,8 76,5 89,0	0,775 25/51 59/00 2 31 93 163/98 25 45 29 1 2,8 74,5 90,5	0,775 24/51 68/00 1 32 88 170/97 25 44 30 1 - 74,5 90,5	0,768 23/51 46/00 7 46 93 165/98 24 44 30 2 1,6 75,5 89,5	0,765 24/51 55/00 5 43 96 160/98 26 43 30 1 1,1 75,5 88,0	0,790 16/50 81/00 00 22 91 171/99 21 41 36 2 4,8 - -	0,774 19/50 52/00 04 39 93 163/98 21 44 33 2 4,2 74,5 88,5	0,770 23/51 63/00 03 48 95 162/98 24 44 30 2 2,5 74,5 91,0	0,772 21/51 60/00 2 35 92 168/98 22 41 33 4 2,7 74,0 88,5	0,768 22/50 53/00 3 40 96 160/98 22 44 31 3 2,3 75,0 89,0
0,8 16 65/ 7 00/ 0,55	[redacted] 0,54	0,870 17 167/00 71 305/99 0,30	0,878 7 172/00 78 301/99 0,57	0,876 4 167/00 80 298/99 0,60	0,872 7 168/00 81 300/98 0,60	0,882 -1 170/00 79 297/98 0,80	0,880 -1 169/00 83 297/99 0,02	0,875 +5 166/00 80 315/99 0,89	0,878 +1 170/00 73 310/99 0,52	0,875 +6 170/00 73 315/99 0,48
31 22 21 20 16 0	29 21 19 15 10 11	30 24 20 22 21 19 10 15 23 26	32 22 19 18 16 10 - 7 - 5 + 18	34 20 17 16 16 8 -10 - 6 +11	32 20 18 17 16 8 -6 -1 +13 +22	21 17 14 13 14 - -10 -14 + 2 + 3	24 14 11 13 12 3 -17 -15 -4	28 18 15 14 13 4 -8 -7 +13 +38	23 10 15 14 18 6 -14 -10 - 6 + 1	24 19 17 16 20 10 - 6 - 3 - 2 - 2

Tabelle I.

Eigenschaften der Ausgangsprodukte.

Ausgangsprodukt	P 1271 (ohne Sumpfbenzin)	P 1421 (mit Sumpfbenzin)
spez.Gewicht	0,980	0,946
Anilinpunkt	-26	-24
Siedebeginn	190/00	68/00
% - 70°	-	1
- 100°	-	6
- 160°	-	17
- 180°	-	22
- 200°	-	29
- 225°	26	40
- 250°	48	50
- 273°	70	62
- 300°	83	73
- 325°	95	90
Siedeende	332/99	343/99
Phenolgehalt	14	12
Elementaranalyse		
% C	88,21	87,16
H	8,77	9,59
O	2,22	2,30
N	0,66	0,81
S	0,14	0,14
H/100 C	9,94	11,00
H disp./100 C.	9,52	10,53.

342

Verfahrens 7501/DHD würde also gegenüber den z.Zt. üblichen Verfahren des Typs 8376/6434/DHD eine Ersparnis von 42 % Ofenraum mit sich bringen. Jedoch ist zu bedenken, dass beim Verfahren 7501/DHD für die Hydrierstufe 600 at-Hochdruckraum gebraucht wird, während für das Verfahren 8376/6434/DHD für die Hydrierstufe nur 250 at-Hochdruckraum benötigt wird. Im ganzen dürfte sich jedoch aus Ausbeute, Wasserstoffverbrauch und Hochdruckrauminvestition ein erheblicher Vorteil des Verfahrens 7501/DHD vor dem Verfahren 8376/6434/DHD ergeben.

In Zusammenarbeit mit Dr.Reitz wurden 2 Bilanzschemata der Verarbeitung von s-benzinfreiem Scholvener Verflüssigungsmittelöl über 600 at-Aromatisierung (Kat. 7501) - DHD(Kat.7935) bzw. über 250 at-Vorhydrierung (Kat.8376)- 250 at-Benzinierung (Kat.6434)- DHD (Kat.7935) auf Hochleistungskraftstoff mit 55 % Aromaten aufgestellt. (Bilanz-Schema I und II). Die wichtigsten Zahlen aus diesen Bilanzschemata sind im folgenden einander vergleichend gegenübergestellt:

Verfahren	7501/ 600 at DHD	8376/6434/250 at DHD
aus 1000 kg Ausgangsprodukt erhält man .... kg Hochleistungsbenzin und .... kg Butan	800 / 63 } 850	775 / 120 } 871
In den Hydrierstufen wird verbraucht .... kg H_2/1000kg P1271 .... kg H_2/1000kg Hochleistungsbenzin	46 57	56 72
Qualitäten der Fertigbenzine: % Aromaten Restbenzin-O.Z. Motor	54 73,5	54 74,0
Für 1000 kg/h Hochleistungsbenzin sind folgende Hochdruckvolumina zu investieren:		
Hydrierung	1,25 obm/600 at	1,60+1,10=2,70 obm/ 250 at
Dehydrierung	1,40 obm DHD.	1,90 obm DHD.

Auf gleiche Qualität des Hochleistungsbenzins bezogen (die Restbenzin-Oktanzahlen 73,5 und 74,0 sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich) ergibt sich somit folgendes: Das Verfahren 7501/ DHD hat gegenüber dem Verfahren 8376/6434/DHD eine um ca. 3 % höhere Ausbeute. Bei Verarbeitung der anfallenden Butanmengen zu Iso- bzw. Alkyloktan würde sich allerdings für das Verfahren 7501/DHD eine um ca. 2,5 % schlechtere Ausbeute errechnen als für das Verfahren 8376/6434/DHD. Der Wasserstoffverbrauch in den Hydrierstufen ist beim Verfahren 7501/DHD mit 57 kg/ 1000 kg Hochleistungskraftstoff um 20 % geringer als beim Verfahren 8376/6434/DHD mit 72 kg /1000 kg Hochleistungskraftstoff. Weiterhin wird zur Erzeugung von 1000 kg Hochleistungskraftstoff pro Stunde nach Verfahren 7501/DHD nur 2,65 obm Ofenraum benötigt gegenüber 4,60 obm beim Verfahren 8376/6434/DHD. Der Einsatz des

-8-

c) Die Anilinpunktskurven (vgl. Kurvenblatt II).
Zu Beginn des Versuchs zeigte die Anilinpunktskurve (I) einen ziemlich flachen Verlauf. Während der störungsfreien Perioden sanken die Anilinpunkte der Fraktionen, besonders im Mittelölbereich, etwas ab. Die Störungen bewirkten insbesondere starkes, irreversibles Absinken des Anilinpunkts im Siedebereich 180-250° (und später auch im Bereich 250-275°).

d) Der Phenolgehalt des B-Mittelöls.
Der Phenolgehalt des B-Mittelöls lag während des ganzen Versuchs konstant zwischen 0,3 und 1,0 %, im Mittel bei 0,6 % etwa.

e) Die Vergasung.
Während der ersten (ca. 50tägigen) störungsfreien Periode wurden die Vergasungswerte 12,5; 12,5; 10,8; 11,9 und 15,7 % gemessen, was sogar noch etwas besser ist als die in die Kalkulation für dieses Verfahren eingesetzten Werte. Etwa parallel mit dem Absinken des B-Mittelöl-Anilinpunkts stieg die Vergasung an. Gegen Ende des Versuches wurden 16,4; 16,8 und 17,7 % gemessen. Die Ergebnisse dieses und mehrerer älterer Versuche legen die Vermutung nahe, dass der Anstieg der Vergasung nicht eine Folge der im Verlaufe des Versuches vorgenommenen Temperaturerhöhungen ist, sondern dass der Kontakt im normalen Betrieb langsam, bei Störungen schlagartig an Selektivität für die Spaltung in den Benzinsiedebereich einbüsst.

Die Zusammensetzung der Vergasung war etwa folgende:
Ca. 30-35 Gew.% des vergasten Kohlenstoffs liegen als Butan vor, von dem 40-50 % Isobutan, 50-60 % n-Butan sind. Bei gleichzeitiger Verarbeitung des Sumpfbenzins war der i-Butangehalt des Butans geringer. Dies ist jedoch nur durch einen einzigen Analysenwert belegt und bedürfte nötigenfalls der Nachprüfung.

f) Siedekurve und Klopfzahlen des Benzins.
Die Benzine enthielten bei Siedebereich 60/168° C durchschnittlich 2 % bis 70° C, 30-35 % bis 100° C und 93 % -150° C. Sie hatten die Oktanzahlen ca. 75/ca. 89,5 nach Motormethode bzw. + 0,12 % Blei.

4.) DHD-Verarbeitung des Anfallbenzins bis 165°.

Etwa während der Betriebstage 60-90 wurden 60 Ltr. Benzin gesammelt und an Dr.Donath zur Durchführung von DHD-Versuchen abgegeben. Das in kurzen Laboratoriumskolonnen abdestillierte Benzin war ziemlich unscharf abgeschnitten, wodurch es einerseits ein zu hohes Siedeende hatte (99 % -185° C bei 90 % bis 160° C), andererseits aber in den oberen Fraktionen "dünner" war, als es ein scharf abgeschnittenes Benzin gewesen wäre. Über die Ergebnisse der Verarbeitung dieses Benzins, insbesondere im Vergleich zur Verarbeitung eines ähnlichen, über einen anderen Kontakt gewonnenen Benzins, wurde bereits von Dr.Rotter berichtet (Bericht 220311 vom 8.11.43, Ro/Ki.) Da nach diesem Bericht die Ergebnisse in einigen Beziehungen vermutlich auf Grund der besonderen Siedeeigenschaften des Benzins nicht verfahrenstypisch zu sein scheinen, wurden in das Bilanzschema I hinsichtlich der DHD-Verarbeitung des Schwerbenzins von Dr.Reitz mitgeteilte Erfahrungswerte eingesetzt.

-7-

konzentration auf über 55 %. In dieser Periode wurde versehentlich Steinkohle-Abstreifer-Schweröl eingespritzt. Trotz sofortiger Spülung des gesamten Systems mit Mittelöl mit anschliessendem Trockenfahren des Ofens trat Druckdifferenz durch Blockierung des Gasdurchgangs im Kontaktraum auf. Damit musste der Versuch nach insgesamt 146 Betriebstagen abgebrochen werden.

3.) Ergebnisse des Versuches (vgl.Kurvenblätter I und II und Tabelle II).

Die Ergebnisse des Versuches hinsichtlich der Spaltaktivität des Kontaktes wurden schon beim Versuchsverlauf besprochen. Während des weitaus grössten Teils des Versuches wurde mit Durchsatz 1,0 gefahren; die Benzinleistung ist dabei etwa proportional der Benzinkonzentration und beträgt zahlenmässig etwas weniger als 1/100 der Konzentration in %.

Neben den Werten von Benzinkonzentration und Leistung wurden in den täglichen Untersuchungen noch festgestellt:

Anilinpunkte von Benzin (I und II) und vom Mittelöl, Siedekurve des Benzins, Aromatengehalt des Benzins und bisweilen Pheholgehalt des Mittelöls. Die wichtigsten dieser Grössen sind ebenfalls auf Kurvenblatt I aufgetragen. - Bei den grossen Untersuchungen, die etwa alle 14 Tage durchgeführt wurden, wurden ausserdem noch die Benzinausbeute (Vergasung), Vergasungszusammensetzung, Benzinzusammensetzung, Klopfzahlen des Benzins und Anilinpunktskurven des Gesamtabstreifers festgestellt. Die vollständigen Ergebnisse der grossen Untersuchungen sind auf Tabelle II angeführt, teilweise auch auf Kurvenblatt I. Auf Kurvenblatt II sind einige typische Anilinpunktskurven dargestellt.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

a) Anilinpunkt und Zusammensetzung des Benzins.

Der Anilinpunkt des Benzins betrug zu Beginn des Versuches etwa 30. Das Benzin enthielt ca. 27 % Paraffine, 43 % Naphthene, ca. 27 % Aromaten und 1-2 % Ungesättigte (Jodzahl 3). Während der störungsfreien Perioden waren die Verhältnisse meist recht konstant. Die Störungen bewirkten jeweils ein Absinken des Anilinpunkts und entsprechenden Anstieg der Aromatenkonzentration, was durch die nachfolgenden Temperaturerhöhungen aber teilweise wieder ausgeglichen werden konnte. Gegen Ende des ersten Versuchsteils (mit sumpfbenzinfreiem Ausgangsprodukt) war der Aromatengehalt auf ca. 33 % angestiegen; das Verhältnis Paraffine zu Naphthene war etwa konstant geblieben.

b) Der B-Mittelöl-Anilinpunkt.

Der B-Mittelöl-Anilinpunkt sank auch während der störungsfreien Perioden sehr langsam, aber deutlich ab. Die Störungen bewirkten jeweils schlagartig ein starkes Absinken des B-Mittelöl-Anilinpunktes, welches durch die nachfolgenden Temperaturerhöhungen nicht oder nur in sehr geringem Maße kompensiert wurde. Zu Beginn des Versuches lag der B-Mittelöl-Anilinpunkt über 20 °C, bei Ende des Versuchs um 0 °C.

Dauerversuch der 600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 7501 bei dauernder Produktschwefelung.

1.) Zweck des Versuchs.

Auf Grund der Ergebnisse des im Bericht 21248i, Gth.13.3.43 beschriebenen Versuches der 600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Kontakt 7501 wurde ein neuer Dauerversuch angesetzt (200 ccm-Ofen 329 v.8.1. - 4.6.43, Blatt 5000). Dieser Versuch sollte vor allem Unterlagen darüber erbringen, ob sich durch dauernde Schwefelung des Ausgangsprodukts ein stärkeres Abklingen der Spaltaktivität des Kontaktes vermeiden lässt.

2.) Verlauf des Versuchs (vgl. Kurvenblatt I).

Der Versuch wurde wie üblich bei niedriger Temperatur mit kleinem Durchsatz und Produktpartialdruck angefahren. Im Verlauf von 14 Tagen wurden unter Einsatz des versuchseigenen B-Mittelöls der Durchsatz auf 1,0 und die Temperatur soweit gesteigert, dass 40-50 % Benzin im Abstreifer erhalten wurden. Hierzu waren 25,0 MV = 477°C nötig. Im Verlauf der folgenden 40 Tage verlief der Versuch einwandfrei unter geringfügigem Absinken der Kontaktaktivität. Am 55. Betriebstag trat eine Druckstörung ein, die zum Umstellen auf 230 at zwang. Versehentlich wurde hierbei vorerst die Einspritzung nicht abgestellt, sodass der Kontakt über eine Stunde lang bei 230 at mit dem vollen Durchsatz belastet war. Dies bewirkte einen starken Abfall der Spaltaktivität des Kontaktes. Gegenüber vorher 40 % wurden nunmehr nur noch 27 % Benzin -160° im Abstriefer erhalten. Daraufhin wurde die Temperatur um 1/2 MV auf 25,5 MV = 485°C erhöht. Die Benzinkonzentration stieg wieder auf über 40 % und blieb weitere 32 Tage (bis zum 89.Betriebstag) konstant. Am 90. und den darauffolgenden Tagen ereigneten sich stärkere Pumpenstörungen mit teilweise ausserordentlich hohen Kontaktbelastungen. In dieser Periode (90-97.Tag) sank die Benzinkonzentration auf 32 %. Nach Erhöhung der Temperatur auf 26 MV = 492°C sank vorerst die Benzinkonzentration weiterhin ab; nach Wegfall der Pumpenstörungen stieg sie dann aber rasch wieder auf ca. 45 an und blieb bis zum 121.Betriebstag etwa konstant.

Da mit dem Versuchsverlauf während dieser 121 Tage die ursprüngliche Fragestellung in dem Sinn beantwortet war, dass es für die Lebensdauer des Kontaktes günstig ist, durch Schwefelung des Einspritzproduktes einen erhöhten H_2S-Partialdruck im Kontaktraum zu schaffen, wurde nunmehr auf die Scholvener Sumpfbenzin- + Mittelölmischung (P 1421 mit 17 % -160°C) umgestellt, um auch für die Verarbeitung eines solchen Produktes Zahlenunterlagen zu schaffen. Wie zu erwarten, stieg die Benzinkonzentration daraufhin etwas an (auf ca. 50 %). Ab 133.Betriebstag wurde unter Zurücknahme des Durchsatzes auf 0,6 mit B-Mittelöl-freier Einspritzung gefahren, um einen grösseren Vorrat an B-Mittelöl anzusammeln. Dies (d.h. die Durchsatzverminderung) bewirkte einen weiteren Anstieg der Benzin-

8) Gemeinsam mit Dr.Reitz wurden Bilanzschemata für die Verarbeitung von Scholvener Steinkohleverflüssigungsmittelöl über I) 600 at-Aromatisierung (7501)/DHD(7935) und II) 250 at-Vorhydrierung (8376)/250 at Benzinierung (6434)/DHD(7935) auf Hochleistungskraftstoff aufgestellt. Daraus ergibt sich, dass beim Arbeiten auf gleiche Benzinqualität bei 7501/DHD
   a) die Ausbeute um 2,5 % besser ist (80 gegenüber 77,5)
   b) In der Hydrierstufe der H_2-Verbrauch 20% geringer ist,
   c) Nur 58 % Ofenraum (allerdings teilweise 600 at-Öfen) gebraucht werden.

Gemeinsam mit

Dr.Peters, D.Ch.Trofimow,
Dr.Mesée, Dr.Dehn, Dr.Meier.

Günther

Betriebstag	17	119
Temperatur MV/°C	25,0/476	26,0/493
s pez.Gew. Abstreifer	0,824	0,824
Benzinkonz. % -160°	44	42
Benzinleistg. -160°	0,41	0,39
% Vergasung B + V.	11,0	17,0
% C_4 im Gas	ca. 35	ca.45
% iC_4 im C_4	ca. 45	ca.45
Benzin -160°: spez.Gew./20°	0,768	0,772
AP I/II	27/52	21/51
S.B.	55/00	55/00
% -100°C	40	43
S.E.	167/98	162/98
% Paraffine	28	23
Naphthene	43	44
Aromaten	27	31
Ungesättigte	2	2
Jodzahl	2,5	2,5
O.Z.Motor	76,0	74,5
M+ 0,12% Blei	91,0	89,0
Mittelöl: A.P. °C	+ 25	+ 2
Siedeende °C/%	300/99	300/99
% Phenolgehalt	0,50	0,50
Fraktion 80-100 AP.	32	26
120-140 "	24	13
160-180 "	23	13
200-225 "	18	-12
250-275 "	25	- 5

An diesen Zahlen sind besonders folgende Unterschiede zwischen den Zahlen vom 17. und vom 119. Betriebstag wichtig:

Temperatur, Vergasung, Aromatengehalt des Benzins, Mittelöl-A.P. und Anilinpunkte der Fraktionen.

6) Bei normalem grosstechnischem Betrieb sind solche Zahlen, wie sie hier nach 119 Betriebstagen erhalten wurden, erst nach Kontakt-lebensdauern von über einem Jahr zu erwarten.

7) Benzin -165° von diesem Versuch wurde an Dr.Donath zur IHD-Verarbeitung abgegeben. Die Ergebnisse wurden von Dr.Rotter im Bericht 220311 zusammengestellt.

-3-

Hochdruckversuche
Lu 1.

9. Dezember 1943, Gth/Le.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl als Vorstufe für die Herstellung von DHD-Hochleistungskraftstoff.

Zusammenfassung.

1) Auf Grund der Ergebnisse der bisherigen Versuche der 600 at-Aromatisierung wurde ein Dauerversuch der 600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven über Kontakt 7501 angesetzt.

2) Im Versuch von 120 Tagen Dauer wurde gezeigt, dass bei dauernder Schwefelung des Produktes bei störungsfreiem Betrieb das Abklingen der Spaltaktivität des Kontaktes so gering ist, dass mit Kontaktlebensdauern von mehr als einem Jahr gerechnet werden kann.

3) Die primäre Stufe der Abklingerscheinungen scheint ein Absinken der Hydrierwirkung des Kontaktes zu sein, das besonders am A.P. der unteren Mittelölfraktionen (180-250°) zu beobachten ist. Als sekundäre Stufen des Abklingens sind dann eine Abnahme der Spaltung und ein Verlust an Selektivität der Spaltung in den Benzinsiedebereich (d.h. eine Zunahme der Vergasung) zu betrachten.

4) Wie der Versuch zeigte, ist der Kontakt gegen grobe Betriebsstörungen, wie sie bei diesem Kleinversuch vorgekommen sind, empfindlich und reagiert darauf mit plötzlichem irreversiblem Aktivitätsverlust. Solche Störungen sind z.B. ausserordentlich hohe Kontaktbelastungen, kurzfristige Übertemperaturen und vor allem Druckabfälle unter 450 at während der Produktverarbeitung. Es ist anzunehmen, dass der Aktivitätsverlust durch Ablagerung von Polymerisationsprodukten auf dem Kontakt verursacht wird.

5) Im Verlaufe des Teils des Dauerversuchs, während dessen sumpfbenzinfreies Mittelöl verarbeitet wurde (120 Tage) ereigneten sich zwei solche Störungen. Die wichtigsten Ergebnisse zu Beginn und zu Ende dieser Periode zeigt folgende Tabelle:

Ofen 408

● Erster Wert
○ Weitere Werte mit reg. Kontakt
× Wiederholungswerte mit reg. Kontakt

Ofen Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
	9123/4450	9132/4450	9128/4460	9133/4490	9134/4460	9135/4460	9136/4470	7360/4570
	$80\,Nb_2O_5 + 20\,Ta_2O_5$	$80\,Nb_2O_5 + 20\,\%\,Ta_2O_5$ $+ 10\,B_2O_3$	$60\,Nb_2O_5 + 40\,B_2O_3$	do. Nitrat m. akt. Tonerde Op	do. wie bei Nitrate	do. vorher gealtert	Nb_2O_5 aus $NbSO_4$ thermisch	

Einbau vom 27.7.43 / 25.7.43 — Gew.-% Aromaten — 0 % = 100 %

Ofen Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
	7360/4570	7935/4470	7935/4465	7935/4465	9170/4560	9171/4560	7935/4560	9172/4560
		$NbSO_4$ bei 1100° H_2 bei	do. 600°	do. 800°			do. Nb_2O_5	$NbSO_4$ bei 1500° H_2 bei

Einbau vom 4.9.43 - 18/43 — Gew.-% Aromaten — 0 % = 100 %

mV 25 26 27 28 26 27 28 26 27 28 26 27 28 26 27 28 26 27 28 26 27 28 26 27 28

TITLE PAGE

13. Verwertung von DHD-Kontaktabfall (K 7360) durch Verformung nach vorheriger Peptisation. (Versuche im 100 ccm Ofen).
Utilization of waste DHD catalyst (7360) by reconditioning after previous peptization. (Experiments in 100 cc furnace.)

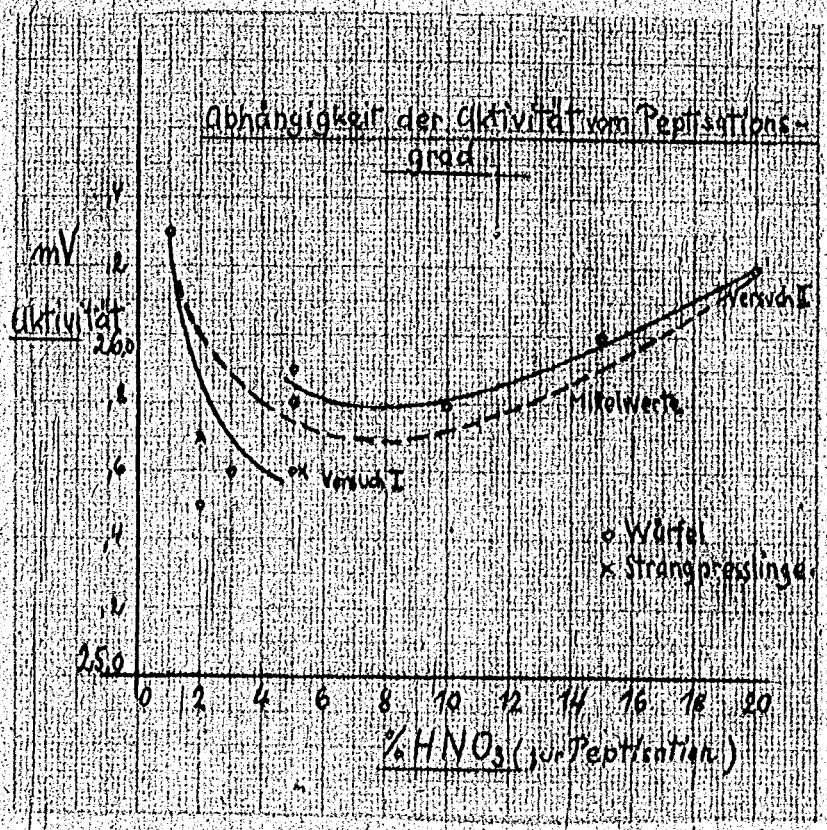
Frame Nos. 350 - 353

Auch die nicht ganz zuverlässigen Werte für die Spaltung sind bei den peptisierten Abfallproben niedriger als beim Vergleichskontakt.

Nach Prüfungen an Parallelproben der Kontakte besitzen die für die weitere Bearbeitung in Frage kommenden mit 5-10 % HNO_3 behandelten Proben Abriebfestigkeiten von 99 %; sie sind darin den bisher besten Kontakten gleichwertig.

In früheren Versuchen (Ber. 219861 v. 15.10.43 Dr.Rotter) bei denen Kontakte geprüft wurden, die durch Zumischen von 7360-Abfall zu Frischtonerde und gemeinsames Peptisieren, Calzinieren und Tränken, also in sehr ähnlicher Weise hergestellt wurden, wie die oben beschriebenen Kontakte, konnte festgestellt werden, daß Zugabe von großen Mengen Abfall (75%) ebenfalls zu sehr aktiven Kontakten führt, die jedoch, auf 55g MoO_3/Ltr. bezogen, nur etwa die Aktivität der Kontakte 1 bezw. 10, also der weniger aktiven, erreichen.

Auf der folgenden Skizze sind die auf 55g MoO_3/Ltr. umgerechneten Aktivitätswerte in Abhängigkeit von der zur Peptisation verwendeten Salpetersäuremenge aufgetragen.



Zwischen 5-10% HNO_3 ist danach ein Aktivitätsoptimum der Kontakte zu erkennen. Die geringen Verschiedenheiten in den Aktivitäten der beiden Versuchsreihen beeinträchtigen diese Feststellung nur unwesentlich.

Wesentliche Unterschiede zwischen Würfeln und Strangpreßlingen lassen sich nach den beiden Proben 2 bezw. 3 und 5 bezw. 6 nicht feststellen.

Verglichen mit dem Kontakt 7360, Faß 1577-1638, einer als Vergleichskontakt benützten sehr guten Betriebscharge, sind die mit 20 g MoO_3/Ltr. auf etwa 80 g MoO_3/Ltr. nachgetränkten peptisierten Proben in der Aktivität durchwegs weitaus besser als dieser (bis zu 2 MV).

Nach den berechneten Aktivitätswerten für 55 g MoO_3/Ltr. ist bei den mit 5-10% HNO_3 peptisierten Proben ein Nachtränken mit MoO_3 zur Erreichung einer sehr guten Aktivität (C-Qualität), wie z.B. beim Vergleichskontakt, nicht notwendig.

Versuchsbericht.

(Einbau Ofen 408 v. 14.10.43 u. 2.11.43, Blätter 31/43 u. 33/43, Tabelle, Diagramme 1).

Bei der Tränkung des geschnittenen, würfelförmigen Kontaktes 7360 auf Oppauer Tonerde fällt durch Zerspringen und mechanische Abnützung Mo-haltiger Abfall an; er wird durch Absieben von dem Kontakt verlangter Korngröße getrennt.

Durch Peptisation mit konzentrierter Salpetersäure wird dieser Abfall wieder verformbar. Die erhaltenen Würfel besitzen nach Nachtränkung mit 20g MoO_3/Ltr. hervorragende Aktivität, wie bei der Prüfung im 100 ccm Ofen festgestellt wurde.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Aktivität von Abfallproben, die mit verschiedenen Mengen HNO_3 behandelt wurden.

Nr.	K 7360 Abfall peptisiert mit		g MoO_3 im Ltr.	Aktivität gefunden	auf 55g MoO_3 ber.	Spaltung
1	1 % HNO_3,	nachgetr.m.20g MoO_3/Ltr. Würfel	84,0	25,2	26,3	13
2	2 % HNO_3,	" "	95,1	23,9	25,5	-
3	2 % HNO_3,	" Strangpreßlg.	80,6	24,7	25,7	-
4	3 % HNO_3,	" Würfel	78,5	24,7	25,6	15
5	5 % HNO_3,	" "	91,6x	24,0x	25,5x	-
			85,5x	24,8x	25,9x	12
			82,0x	24,8x	25,8x	-
6	5 % HNO_3,	" Strangpreßlinge	87,0	24,2	25,5	15
7	10 % HNO_3,	" Würfel	81,7	ca 24,8	25,8	14
8	15 % HNO_3,	" "	87,8	ca 24,8	26,0	-
9	20 % HNO_3,	" "	93,0	ca 24,8	26,2	ca 12
10	K 7360, Faß 1577-1638, Vergleichskont.		49,1	25,9	25,7	ca 17

x Verschiedene Einbauten und verschiedene Herstellung.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 1

21.Dezember 1943 Ro/Eb

353

Verwertung von DHD-Kontaktabfall (K 7360) durch Verformung nach vorheriger Peptisation.

(Versuche im 100 ccm Ofen).

Zusammenfassung.

Durch Peptisation mit Salpetersäure wird staubförmiger Kontaktabfall von DHD-Kontakt 7360 (Tonerde Oppau) wieder verformbar. Die erhaltenen Proben, die mit 20g MoO_3/Ltr. nachgetränkt wurden, besitzen hervorragende Aktivität bei niederer Spaltung und ausgezeichneter Festigkeit.

Ein Aktivitätsoptimum liegt bei Kontakten, die mit 5 - 10% HNO_3 peptisiert wurden. Diese sind bereits mit 55g MoO_3/Ltr. mindestens so aktiv wie der Vergleichskontakt 7360 (O-Qualität) sodaß eine Nachtränkung mit Molybdän nicht unbedingt nötig erscheint.

Zwischen der Aktivität der Verformungsarten Würfel und Strangpreßling scheint kein Unterschied zu bestehen. Verformung mit der Strangpresse wäre daher zu erwägen.

Weitere Versuche mit größeren Laborproben bezw. Betriebsproben sind für 1 Ltr.-Öfen vorgesehen.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath
" Nonnenmacher
" Reitz
" Wittmann

Analysen:

Dr. Messbe

Rotter.

2/1502

TITLE PAGE

14. Reaktionshemmung der Dehydrierung und Dauerschaedigung des DHD-Kontaktes durch Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel - Verbindungen und Ungesettigte.
Inhibition of dehydrogenation and permanent damage to DHD catalyst by oxygen-, nitrogen-, sulfur-compounds and unsaturateds.

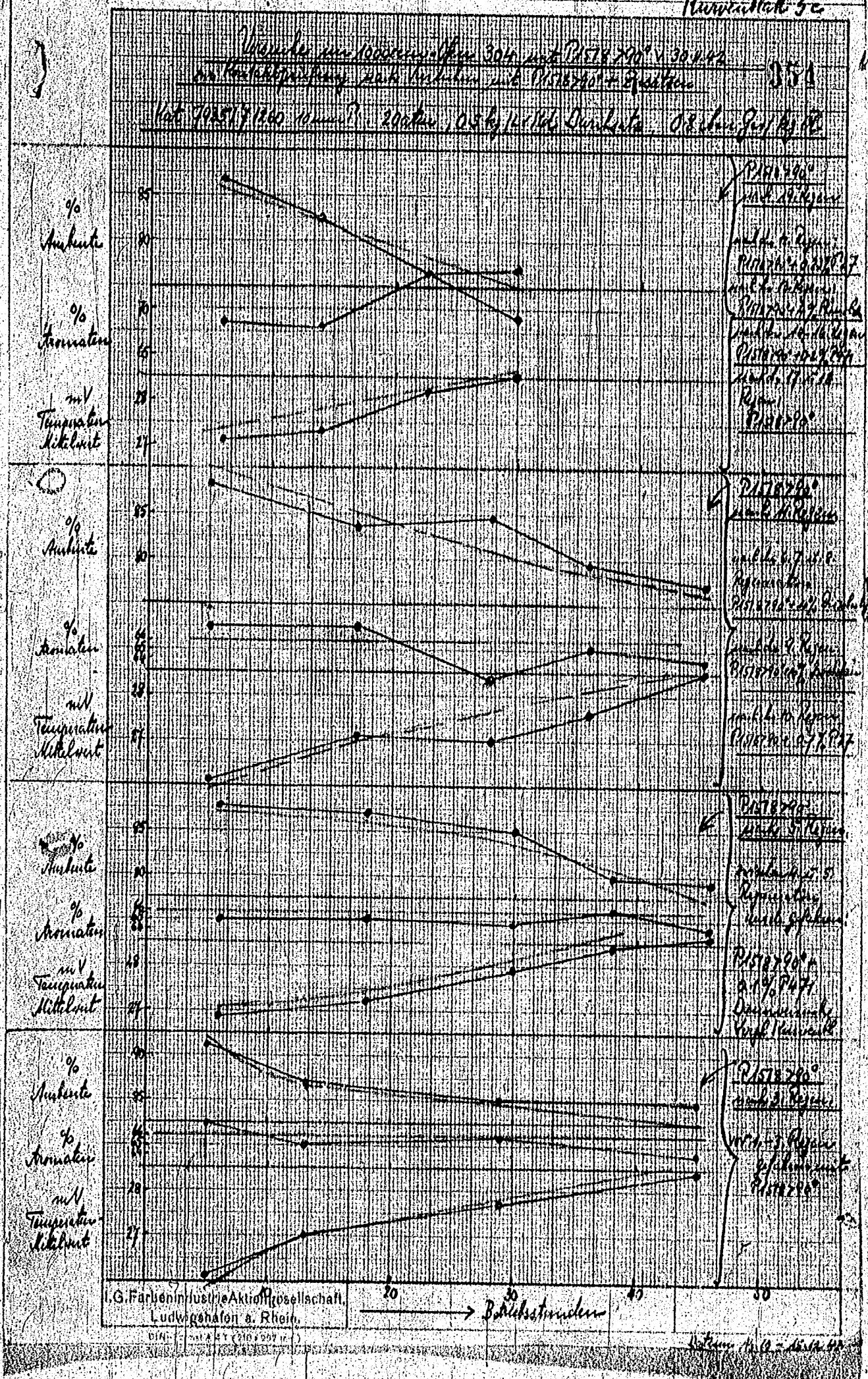
Frame Nos. 354 - 382

Kurventafel 5c

Versuche zur Isomerisierung von 30% iger Pistazit-Fraktion mit Katalysator Pistazit 220° + 3% Kalk

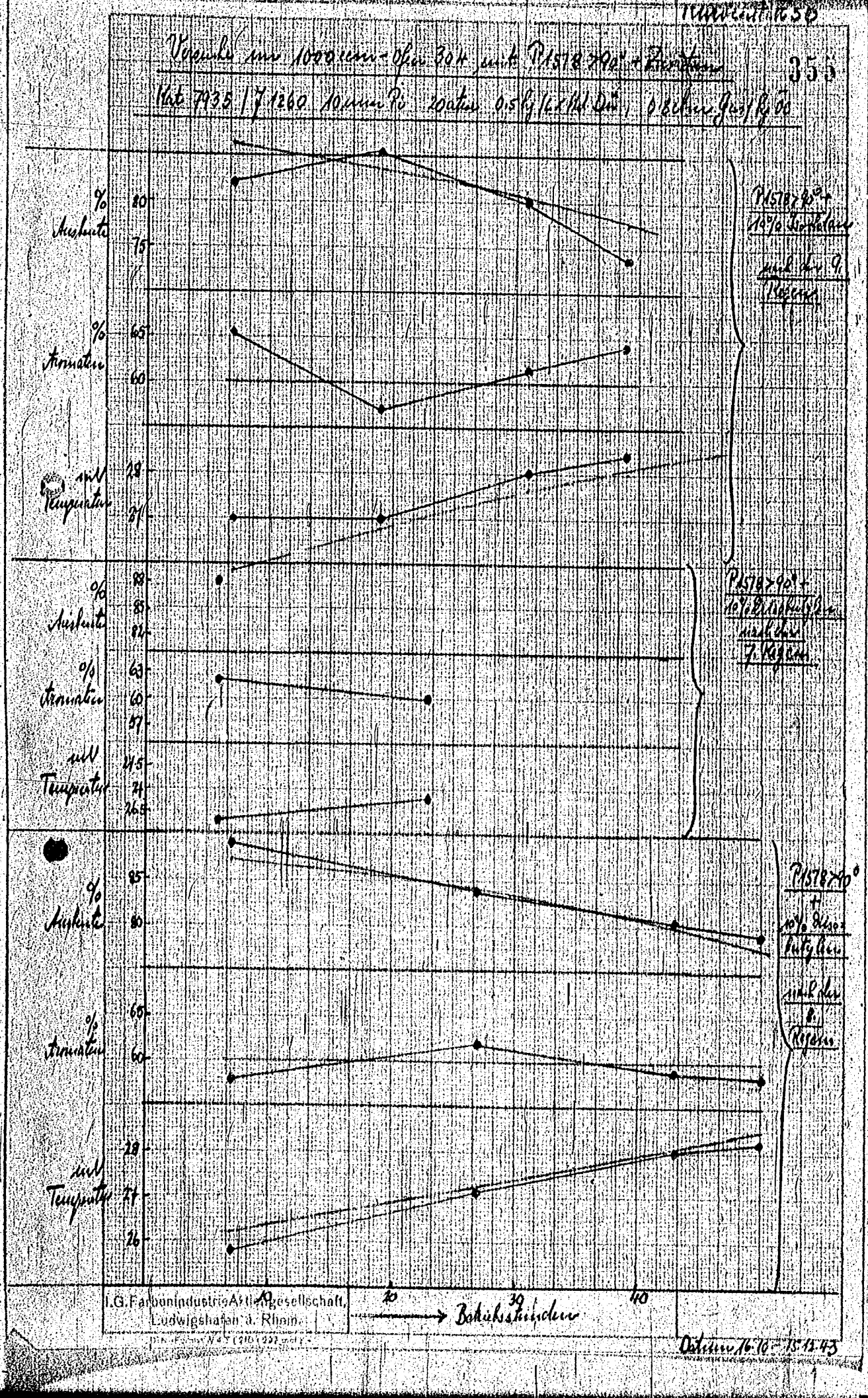
Kat. 200 ccm, 1360 ccm/h, 200 Atm., 0,4 kg/l Kat./Std. Durchsatz, 0,8 l n. Prof. Kg/l/Std.

354



Versuch vom 1000 ccm-Ofen 30 h mit P 1578 + 40 % + Zusatz 35

Kat 7935 / 7 1260 10 mm Fe 20 atm 0,5 g/l x h Dü 1, 0 Schwer Gas/kg 08



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein

Datum 16.10. - 15.12.43

Versuche im 1000 l emaill. Ofen 304, mit P 1518 > 90° + Zusätzen 356

Kat. 7935 l. 1260 l/min P_2 20 atü 0,5 kg 151 Hz 0,2 l 0,8 cbm C_2H_2/kg St

Aufheizen

% Ausbeute

% Konzentration

mV Temperatur

% Ausbeute

% Konzentration

mV Temperatur

% Ausbeute

% Konzentration

mV Temperatur

% Ausbeute

% Konzentration

mV Temperatur

P 1518 > 90° + 4% Kieselgur nach der 12. Regeneration

P 1518 > 90° + 0,1% P 27 nach der 10. Regeneration

P 1518 > 90° + 0,2% P 27 nach der 11. Regeneration

P 1518 > 90° + 0,2% P 471 nach der 11. Regeneration

P 1518 > 90° + 0,1% P 471 nach der 4. Regeneration

65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30

80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20

80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20

85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25

10 15 20 30 40 → Betriebsstunden

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Datum: 16.10.-15.12.43

Versuch Nr. 5

Versuch Nr. 1500 ccm Kessel 30 l Kessel P 1578/90° mit Kreislaufpumpe Kessel K 35/6 mit Rührer. Kreislauf 70 l/Std. 10 mm. 20 Ltr. 0,5% Lösung Na. Betr. Gr. Ng. 1%

%
Ausbeute

%
Stromstärke

mV
Temperatur

%
Ausbeute

%
Stromstärke

mV
Temperatur

%
Ausbeute

%
Stromstärke

mV
Temperatur

%
Ausbeute

%
Stromstärke

mV
Temperatur

P 1578/90°
Laufzeit 18 Regenerierungen

P 1578/90°
Laufzeit 19 Regen

P 1578/90°
Laufzeit 16 Regen
Nachbehandelt
P 1578/90 + 7% PeO

P 1578/90°
7% PeO - Gemisch
Laufzeit 7 Regen

P 1578/90°
Laufzeit 6 Regen
vorher und nachher P 1578/90°
gefahren

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

Betriebsstunden

Datum: 9.3-13.10.43

Versuch über 1000 kg Ges. Satz aus P 1578 × 24 + Zusätzen

Rentenblatt 44a

358

Ansatz 7295 / 5357 kg Ges. P

Zusätze 0,5 kg Lorol / 0,5 kg Na Cl

% Ausbeute

% Konzentration

mN Temperatur

% Ausbeute

% Konzentration

mN Temperatur

% Ausbeute

% Konzentration

mN Temperatur

% Ausbeute

% Konzentration

mN Temperatur

P 1578 × 24
+ 1% P 47
+ 1% Cetylalkohol
+ 1% Na Cl
nach der 13. Regen.

P 1578 × 24
+ 1% P 47
nach der 13. Regen.

P 1578 × 24
+ 1% P 47
nach der 8. Regen.

Betriebsstunden

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

DIN-Format A 4 (210 × 297 mm)

Kurvenblatt 3

Versuche mit 1000 ccm Ofen 304 mit P 1518 > 90° sowie P 1518 > 90° + Rückführung

359

Kontakt 7360/7617

20 Aceton, 0,5 kg 1,4 Hexandiol Dioxan, 0,8 Mol Gas / kg Öl

P 1518 > 90°
nach den 10 Regenerierungen

P 1518 > 90°
nach der 9. Regenerierung

P 1518 > 90° + 1% P 471
nach der 8. Regenerierung

P 1518 > 90° + 0,1% P 471
nach der 7. Regenerierung

P 1518 > 90°
nach der 6. Regenerierung

Ausbeute %

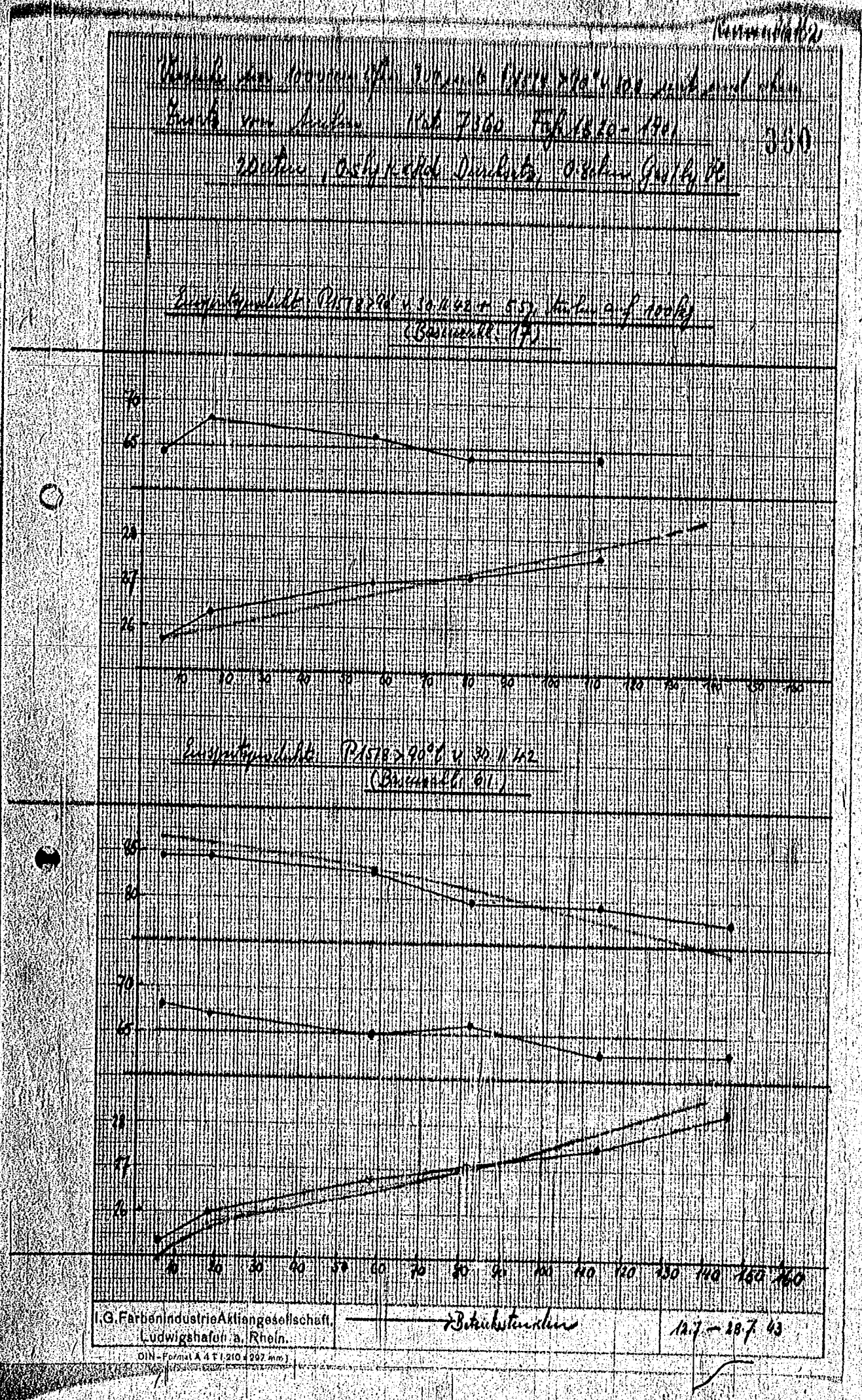
Umsatz %

Temperatur °C

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Betriebsstunden

DIN-Format A 4 T (210 × 297 m)

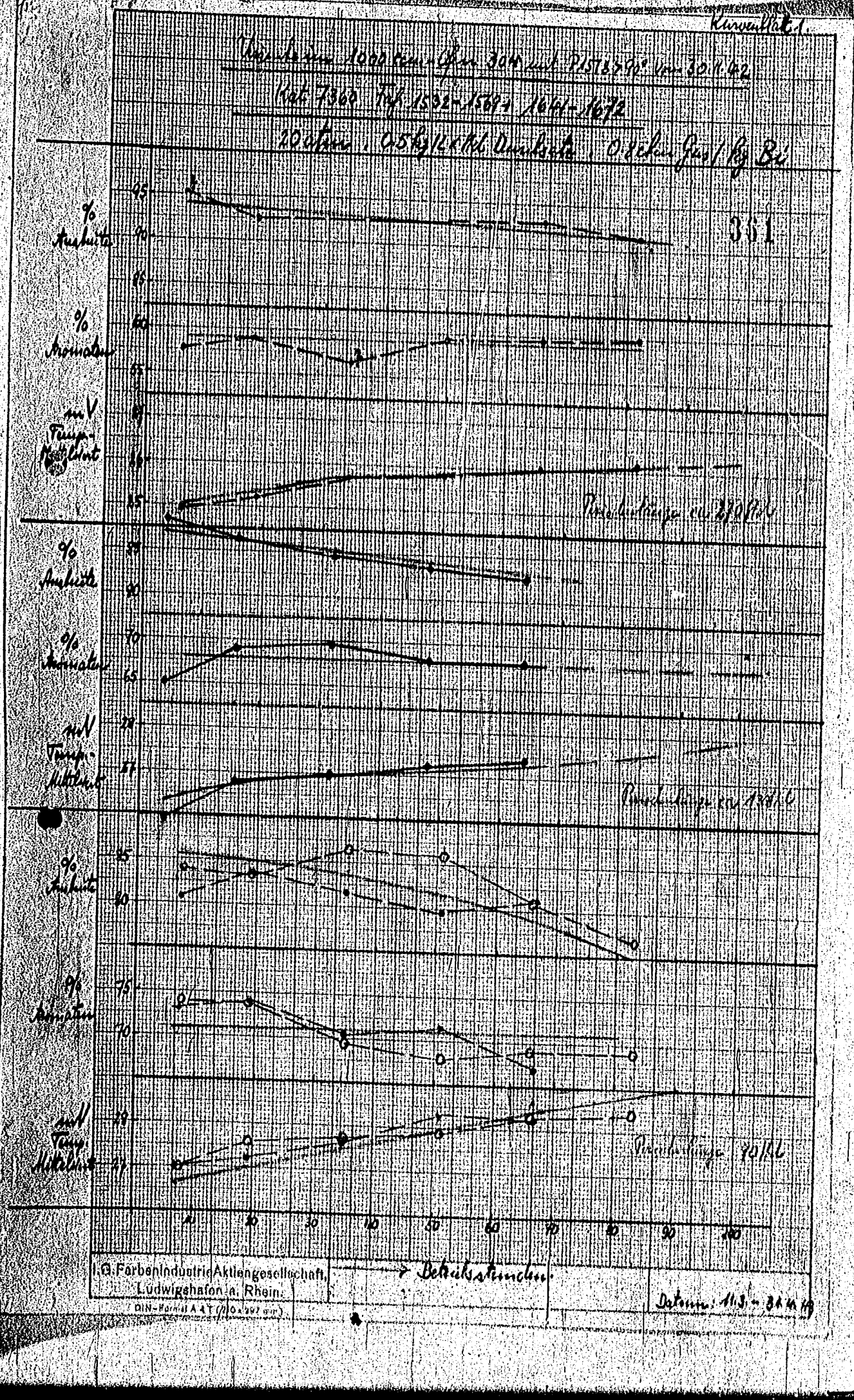

Kennzahl 42
Durchsatz 100 ccm/h, Temperatur 180°, Druck 200 atü, Katalysator
Durchsatz 100 ccm/h, Temperatur 180°, Druck 300 atü, Katalysator
Durchsatz 100 ccm/h, Temperatur 180°, Druck 300 atü, Katalysator
Durchsatz 100 ccm/h, Temperatur 180°, Druck 300 atü, Katalysator
350
Durchsatzleistung: Paraffin 90% u. 30 l/42
(Blindwert 61)
Durchsatzleistung: Paraffin 90% u. 30 l/42
(Blindwert 61)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.
Betriebsstunden
12.7. – 28.7. 43
DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

Kurventafel 1.

Thermoelem 1000 rem. Ofen 304 und 2157 + 90° vom 30.11.42

Kat 7360 Rohr 1532–1569, 1614–1672

20 Stern. 05 Bi/Cr/Al Dm. Rohr. Oberk. Gas / Kg Bi



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Datum: 11.3. – 31.4.43

351

1	2	3	4	5	6	7	8
Betriebsstunden		41-49	34-42	34-42		47-54	35-43
Temperatur mV		28,4	28,5	28,4		28,2	28,4
Ausbeute an C4-freiem Abstreifer Gew.%		84,7	ca78,5	79,7		79,0	73,7
Rohbilanz		97,3	-	101,9		90,2	1111
A.P. I nach Ofenbuch		-6,0 b.	-4,0 b.	-8,0 b.		+7,0 b.	+7,0
A. P. I/II (Labor)		-2,5b./	-2,0b./	-6,0b./			0,5 b
		62,5	63	60		4,0b./	68,5
% - 100°C						59,5	
Gew.% Aromaten		18,5	24,5	23		14	18,5
Jodzahl		64,0	65	66		57,5	66,0
		-	-	-		-	
Betriebsstunden				42-50			
Temperatur mV				28,6			
Ausbeute an C4-freiem Abstreifer				ca.79			
Rohbilanz				-			
Anilinpunkt I nach Ofenbuch				-4,0 ber.			
Anilinpunkt I/II (Labor)				-4,0 b./			
				59			
% - 100°C				23,0			
Gew.% Aromaten				64			
Jodzahl				-			

Blatt 2 zu Anlage 5

Blatt 2 zu Anlage 5

8	9	10	11	12	13	14	15	16
35-43		32-40						26-34
28,4		27,6						28,5
73,7		79,5						ca. 77
111		96,3						▼
+7,0 b.		-4,0 b.						-6,0 b.
0,5 b./		-3,0 b./						-10,5 b./
68,5		61,8						59
18,5		22						25
66,0		65						69
		-						
		40-48						
		28,5						
		ca.77						
		-3,0 ber.						
		-3,0 b./						
		60,2						
		15,5						
		63,5						
		-						

Ofen 304, 1 000 ccm Kat. 7935/J 1260, 10 mm Pillen 1 000 ccm = 525 g, 20 atm, 0

Produkt		P 1518 >90° v. 30. 11. 1943	P 1518 >90° vom 30. 11. 1943 + 0,1 % P 471 ohne P 471		P 1518 >90° v. 30.11.1943 +10% Diisobutylen		P 151 >90° 30.11 +10%I oktan
Basenzahl mg/ltr		6,1		6,1			
% Schwefel		<0,001		<0,001			
% Phenole		-		-			
Datum 1943		16.10.	18-20.10.	21-22.10.	23-25.10.	27-29.10.	30.10.-1.11.	2-4.1
Zahl d. Regenerationen		2	3	4	5	7	8	9
Ges.Versuchsdauer		8	49	42	50	29	54	44
Betriebsstunden			1-9	2-10	2-10	2-10	3-11	3-11
Temperatur mV			26,1	26,2	26,9	26,3	25,8	27,0
Ausb.an C4-fr.Abstreifer			91,0	88,3	87,7	88	89,1	82,2
Rohbilanz			45	96,9	98,6	93,5	96,5	100,5
A.P. I nach Ofenbuch			-5,0 b.	-6,0 b.	-6,0 b.	+4,0 b.	+3,0 b.	+3,0 b
A.P. I/II (Labor)			-4,5b/	-5,0b./	-2,5b./	-1,5b./	5,0/	-2,0b
% - 100°C			65,2	65,2	64,2	66	64,0	65,5
Gew.% Aromaten			17,0	16,5	20	18	13,0	20
Jodzahl			67,5	68	65	62	ca.58	65,5
			-	-	-	4,8		
Betriebsstunden			9-17	10-26	10-26	10-26	15-39	11-27
Temperatur mV			27,0	27,2	27,2	26,8	27.1	27.0
Ausb.an C4-fr.Abstreifer			ca.87	ca86,0	ca.87	ca85,5	ca.84	ca85,5
Rohbilanz			-	-	-	-	-	-
A.P. I nach Ofenbuch			-5,0 b.	-5,5 b.	-4,8 b.	+3,5 b.	+4,3 b.	+6,0 b
A.P. I/II (Labor)			-2,0 b./	-1,0b./	-3,0b./	0,0/	1,0/62	4,0/62
% - 100°C			64,5	59,5	63	64		
Gew.% Aromaten			16,0	18,5	19	18,5	17,0	17
Jodzahl			65,0	62	65	60	63	57
			-	-	-			
Betriebsstunden			17-41	26-34	26-34		39.47	27-35
Temperatur mV			27,7	28,3	27,9		27,9	28,0
Ausb.an C4-fr.Abstreifer			ca.85	78,9	ca.85		ca805	ca.80
Rohbilanz			-	93,8	-		-	-
A.P. I nach Ofenbuch			-6,0 b.	-8,0 b.	-3,0 b.		+3,9 b.	+3,0 b
A.P. I/II (Labor)			-4,0b./	-10,5b/	-4,0 b/		1,0/64	2,5 b.
% - 100°C			63	61,2	61			64,5
Gew.% Aromaten			20,0	23,0	23,0		14,0	18,0
Jodzahl			65,7	70,0	64,5		59	61,5
			5,4	-	-			-
1	2	3	4	5	6	7	8	

1) Nach zwei Dauerversuchen mit einer anderen Charge P 1518 >90°

Fortsetzung der

...20 atm, 0,5 kg/l u.Std. Durchs., 0,8 m^3 Gas/kg Öl. Anlage 5.

	P 1518 >90° v. 20.11.1943 +10% Diisobutylen	P 1518 >90° v. 30.11.43 +10%Iso-oktan	P 1518 >90° vom 30.11.1943 + 0,7% P 27	P 1518 >90° ohne P 27	P 1518 >90° +023 % P 27	P 1518 >90° + 4% Phenole	P 1518 >90° vom 30.11.42 + 0,2 % P 471			P 1518[1] >90° vom 30.11.42
					27,9		- 0,14			
25.10.	27-28.10	30.10-1.11.	2-4.11.	5-6.11.	7-9.11.	11.-12.11.	13-14.11.	15-16.11.	5.12.	7.-8.12.	14.-15.12.
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	19
	29	54	44	18	48	25	24	25	10	22	34
	2-10	3-11	3-11	2-10	1-9	1-9	1-9	1-9	2-10	1-9	2-10
	26,2	25,8	27,0	27,7	26,1	27,2	27,1	26,5	28,1	27,5	27,1
	88	89,1	82,2	83	88,2	78	87,5	82,7	76,5	85,4	86,9
	95,5	96,5	100,5	100	95,8	103	94,6	101	96,7	95,8	98,7
b.	+4,0 b.	+3,0 b.	+3,0 b.	-8,0 b.	-4,0 b.	-5,0 b.	-5,0 b./	-4 b.	-5,0 b.	-5,0 b.	-5,6 b.
b./	-1,5b./	5,0/	-2,0b./	-2,0b./	-4b./	-4,5b./	-7,5b./	-2,5b./	-8,0b./	-9,5b./	-6,5b./
	66	64,0	65,5	62	65	62,0	62	63,5	62	63,5	64,5
	18	13,0	20	16,5	15,5	20	12	18,5	18,0	19,0	18,0
	62	ca.58	65,5	63,5	67,5	66,5	68	65	68,5	70	68,5
	4,8										
	10-26	15-39	11-27	10-18	9-24	9-17	9-24	9-17		9-17	10-18
	26,8	27,1	27,0	28,3	27,1	27,9	27,8	27,7		28,2	27,3
	ca85,5	ca.84	ca85,5	ca.78	ca83,5	ca77,5	-	ca.79		ca.82	ca.82,5
	-	-	-	-	-	-	-	+		-	-
	3 b.	+6,0 b.	+6,0 b.	-7,0 b.	-5,0 b.	-6,0 b.	-3,0 b.	-4,4 b.		-5,0 b.	-4,0 b.
	62	4,0/64	4,0/64	-9,0b./	-5,0b./	-7,5b./	-4,0b./	-3,0b./		-13,0b./	-8,0b./
				61,5	63,0	62,5	61	62,5		60,5	63,5
			17	17	16,5	19	12,5	19,5		21,5	20
			57	69	67,5	69,5	64,5	65,5		71,5	68
		17-47	27-35		24-32	17-25		17-25			18-26
		27,9	28,0		27,0	28,3		28,5			28,2
		ca80,5	ca.80		ca84,5	77		75			76,4
		-	-		-	102,3		103			96,9
		+3,9 b.	+3,0 b.		-4,0b.?	-3,0 b.		-1,5 b.			-5,0 b.?
		1,0/64	2,5 b./		2,0b/-	-		-5,0 b/			-14 b./
			64,5					59,5			62
		14,0	18,0		-	-		21			22
		59	61,5		-	-		64,5			74
			-		-	-		-			
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	

1) $\beta > 90°$

Fortsetzung der Tabelle - siehe nächste Seite -

Anlage 4.

Ofen 304, 1 000 ccm Katalysator 7935/J 1351, 10 mm; 635 g
20 atm, 0,5 kg pro ltr und Stunde Durchsatz; 0,8 cbm Gas/kg Öl.

Produkt	P 1518 >90° (v.30.11.42)		P1518>90 H_2SO_4 gew.	P1518>90 +0,07% P 27	P1518/90 + 1% Phenol	P 1518>90	P 1518+1%P471		P1518>90 1)	P 1518 > 90°C		
Basenzahl mg/ltr		6,1	ca. 5	71,4	–	6,1						
% Schwefel		<0,001	<0,001	–	–	<0,001						
% Phenole		–	–	–	1,03	–						
Datum 1943	9.8.	13.-18.8.	19-24.8.	25-30.8.	13-17.9.	18.9.	19-20.9.	21.9.	23.9.	5-7.10. 2)	8-9.10.	10-13.10. 3)
Zahl d.Regénerat.	3	6	7	8	11	12	13	14	15	16	17	18
Ges.Vers-dauer	8	117	124	131	95	8	17	10	13	25	42	58
Betriebsstunden	0-8	3-11	2-10	3-11	3-11	0-8	1-9	2-10	1-9	2-10	2-10	2-10
Temperatur mV	26	26,2	25,9	26,2	25,8	27	27,6	28,3	28,2	27,9	27,1	26,7
Ausb.an C4-fr.Abstr.	85,6	89,4	91	89,5	91,8	–	82,0	75,6	83,8	82,8	90,2	86,8
Rohbilanz	97,2	98,1	92	98,4	92,9	–	101,7	106	98,5	101,2	92,9	94,9
A.P.I n/Ofenb.	–	-6 ber.	-55 ber	-4 ber.	-60ber	–	-40ber	-48ber	-58ber	-60ber	-40ber	-60ber.
A.P.I/II (Labor)	-9b/	-2,0b/	-7,5b/	-2,0b/	-2,0/	-12b/	0,0/60	-3,0/	-3,0b/	-5,0b/	-2,0/	-2b/
	66	66	65,5	65	65,5	66		60	60,5	58,5	63	64,5
% – 100°C	15	16	12	13	10	18,5	22	19	20	24	19	14
Gew.% Aromaten	71	66	69,5	65.5	66	74	51,5	63	64	64	65	65
Jodzahl	–	–	–	6,5	–	–	7,4	–	7,3	–	–	–
Betriebsstunden		11-27	10-26	11-27	11-34		9-17			10-25	10-34	10-26
Temperatur mV		26,6	26,5	26,8	26,4		28,4			28,2	27,9	27,5
Gew.%Ausb.C4-fr.A.		ca.88	–	ca.89	ca.90		(ca80,5)			–	ca.85	ca.81,5
Rohbilanz		–	–	–	–		–			–	–	–
A.P. I n/Ofenbuch		-5,8b.	–	-3,5b.	-4,4b.		-5,0b.			-4,5b.	-7,0b.	-5,0b.
A.P.I/II (Labor)		-3,0b/	-11,0b/	-4,5b/	-4,0b/		-4,0b/			-5,0b/	(-5,0b/	-4 b/
		65,5	66	65	64		61			57	57)	62,5
% – 100°C		13	16	15	11,5		17			21		20
Gew.% Aromaten		66,5	72,5	67,5	67		65			64	(66)	65,5
Jodzahl		–	–	–	–		–					
Betriebsstunden		27-43	28-44	27-43	34-58						34-42	42-58
Temperatur mV		27,1	27,1	27,2	27,2						28,5	27,9
Ausb.an C4-fr.Abstr.		ca86,5	ca.88	ca86,5	ca.87						85,5	ca79,5
Rohbilanz		–	–	–	–						94	–
A.P. I n/Ofenbuch		-5,5b.	-5,8b.	-6 b.	-5,9b.						-2,0b.	-5,5b.
A.P. I/II (Lanor)		-3,0b/	-12b?/	-5,0b/	-2,0b/						(-1,0b/	-1,0b/
		64,5	66,2	64	63						60)	61
% – 100°C		19	12	16	13							21
Gew.% Aromaten		66	73?	67,5	64,5						(62)	63
Jodzahl		–	–	–								
Betriebsstunden		51-67	44-68	43-59								58-66
Temperatur mV		27,5	27,2	27,4								28,2
Ausb.an C4-fr.Abstr.		ca.85	ca82,5	ca.86								78,1
Rohbilanz		–	–	–								99,1
A.P. I n/Ofenbuch		-4,3b.	-5,2b.	-5,9b.								-4,6b.
A.P..I/II (Labor)		-4,0b/	-10b/	-5,0b/								

Betriebsstunden	27-43	28-44	27-43	34-58						34-42	42-58
Temperatur mV	27,1	27,1	27,2	27,2						28,5	27,9
Ausb.an C4-fr.-	ca86,5	ca.88	ca86,5	ca.87						85,5	ca79,5
Rohbilanz	-	-	-	-						94	-
A.P. I n/Ofenbu	-5,5b.	-5,8b.	-6 b.	-5,9b.						-2,0b.	-5,5b.
A.P. I/II (Labo	-3,0b/	-12b?/	-5,0b/	-2,0b/						(-1,0b/	-1,0b/
	64,5	66,2	64	63						60)	61
% - 100°C	19	12	16	13							21
Gew.% Aromaten	66	73?	67,5	64,5						(62)	63
Jodzahl	-	-	-								
Betriebsstunden	51-67	44-68	43-59								58-66
Temperatur mV	27,5	27,2	27,4								28,2
Ausb.an C4-fr.Abstr.	ca.85	ca82,5	ca.86								78,1
Rohbilanz	-	-	-								99,1
A.P. I n/Ofenbuch	-4,3b.	-5,2b.	-5,9b.								-4,6b.
A.P. I/II (Labor)	-4,0b/	-10b/	-5,0b/								-3,0b/
	64	64,5	64								60
% - 100°C	20	18	18								23
Gew.% Aromaten	66,5	71,0	67,5								64
Jodzahl	-	-									8
Betriebsstunden	67-91	68.92	59-75	58-82							66-74
Temperatur mV	28,0	27,5	27,6	27,8							28,5
Ausb.an C4-fr.Abstr.	ca82,5	ca.82	ca.86	ca.83							ca.78
A.P. I n/Ofenbuch	-7,8b.	-4b.	-4,5b.	-4,8b.							-4,0b.
A.P. I/II (Labor)	-8b/	-8b/	-2,5b/	-3,0b/							-4,0b/
	64	63,5	63	61							57
% - 100°C	20,0	18	18	16							22,5
Gew.% Aromaten	69,5	69,5	65	63,5							22,5
Jodzahl	-	-									
Betriebsstunden	99-115	92-100	75-91	86-94							
Temperatur mV	28,3	28,1	28,0	28,6							
Ausb.an C4-fr.Abstr.	79,6	ca.81	84	77.8							
Rohbilanz	95,8	-	97,4	103							
A.P. I n/Ofenbuch	-4 b.	-	-6,0b.	-4,8 b.							
A.P. I/II (Labor)	-11b/	-11b/	-3,5b/	-2,0b/							
	64	62,5	63	58							
%-100°C	19	21	19,5	18							
Gew.% Aromaten	71,5	70,5	66	61,5							
Jodzahl	7,4	6,3	-	7,5							
Betriebsstunden		100-116	99-107								
Temperatur mV		28,2	28,2								
Ausb.an C4-fr.Abstr.		82	82,6								
Rohbilanz		ca.93	96,6								
A.P. I n/Ofenbuch		-6,8b.	-5,6b.								
A.P. I/II (Labor)		-7b/63	-3b/62								
%-100°C		21	19								
Gew.% Aromaten		68,5	65								
Jodzahl		-									
Betriebsstunden		116-124	115-131								
Temperatur mV		28,5	28,5								
Ausb.an C4-fr.Abstr.		-	81,5								
Rohbilanz		-	100								
A.P. I n/Ofenbuch		-	-4,7b.								
A.P.I/II (Labor)		-8b/63b	-9,0/61b								
% - 100°C		22	18,5								
Gew.% Aromaten		69	68,5								
Jodzahl		5,2	7,7								

Fußnoten:

1) nach Schwefelung des Kontaktes bei 18 mV mit P 1518 + 5% P 471
2) Bei der nachfolgenden Regeneration waren im Regeneratlonsgas 17,5 g S enthalten.
3) Im ausgebauten Kontakt sind 15,85 Gew.% MoO_3 und 0,16 Gew.% S enthalten.

Anlage 3.

Ofen 303, 1 000 ccm Katalysator 7360/J 1617 Kö = 700 g
20 atm, 0,5 kg pro ltr und Stunde Durchsatz, 0,8 cbm Gas/kg Öl

Produkt	P 1518 v. 30.11.1942	P 1518 v/30.11.42 + 0,1 Gew.% P 471	P 1518 v/30.11.42+ 1 Gew.% P 471	P 1518 vom 30.11.1942	P 1518 v. 30.11.42
Basenzahl mg/ltr	6,1			6,1	6,1
% Schwefel	<0,001			<0,001	<0,001
% Phenole	–			–	–
Datum 1943	22.9.	6.-10.10.	11.-14.10.	15.-16.10.	17.-19.10.	20.-22.10.
Zahl der Regenerationen	3	6	7	8	9	10
Gesamte Versuchsdauer	8	102	79	11	50	34
Betriebsstunden	0-8	1-9	2-10	4-11	2-10	2-10
Temperatur mV	25,8	25,8	25,7	27,7	27,1	27,1
Ausbeute an C4-fr. Abstreifer	–	88,7	(90,6)	(89,4)	(90,7)	(92,5)
Rohbilanz	–	91,2	84,5!	87,2!	88,0!	86,3
Anilinpunkt I nach Ofenbuch	–	-4,2 ber.	-6,0 ber.	+4,0 ber.	-3,0 ber.	-4,0 ber.
Anilinpunkt I/II (Labor)	-2,0 ber./–	–	-5,0ber/650	-0,5ber/60,5	-1,0 ber./63,0	-0,5 ber./63
% - 100°C	10	–	13	20	16	13,5
Gewichts-% Aromaten	65	–	67,5	62	63,5	62,5
Jodzahl	–	–	–	–	–	–
Betriebsstunden		17-25	10-18		10-26	10-26
Temperatur mV		26,7	26,2		27,3	27,3
Ausbeute an C4-fr. Abstreifer		–	–		–	–
Rohbilanz		–	–		–	–
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		ca.-2,0 ber.	-6,0 ber.		-6,5 ber.	-4,3 ber.
" I/II (Labor)		-2,0 ber./64,0	-4,0ber./64,5		-6,0ber./61,5	-3,5ber./63
% - 100°C		16	16		23,5	19,0
Gewichts-% Aromaten		65	67		66,5	65,5
Jodzahl		–	–		–	–
Betriebsstunden		25-41	18-39		25-34	26-34
Temperatur mV		27,1	26,8		28,0	28,3
Ausb. an C_4-freiem Abstr.		–	–		(89,5)	–
Rohbilanz		–	–		87,5	–
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-6,0 ber.	-6,8 ber.		-5.6 ber.	-3,0 ber.
" I/II (Labor)		-5,0 ber./640	-60ber./63		-30ber./61	-5,5ber./612
% - 100°C		17	18		18	19,5
Gew.-% Aromaten		67,5	67,0		64	66,0
Jodzahl		–	–		–	–
Betriebsstunden		41-65	39-47		34-50	
Temperatur mV		27,1	27,7		28,2	

	I/II (Labor)	-2,0 ber./64,0	-4,0ber./64,5		-6,5 ber.	-4,5 ber.
% - 100°C		16	16		-6,0ber./64,5	-5,5ber./63
Gewichts-% Aromaten		65	67			19,0
Jodzahl		-	-			65,5
Betriebsstunden		25-41	18-39			
Temperatur mV		27,1	26,8			26-34
Ausb. an C_4-freiem Abstr.		-	-			28,3
Rohbilanz		-	-			-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-6,0 ber.	-6,8 ber.			-
" I/II (Labor)		-5,0 ber./640	-6Ober./63		-3Ober./61	-3,0 ber.
% - 100°C		17	18		18	-5,5ber./62
Gew.-% Aromaten		67,5	67,0		64	19,5
Jodzahl		-	-		-	66,0
Betriebsstunden		41-65	39-47		44-50	-
Temperatur mV		27,1	27,7		28,2	
Ausb. an C_4-fr. Abstreifer		-	-		-	
Rohbilanz		-	-		-	
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-6,5 ber.	-5,0 ber.		-3,3 ber.	
" I/II (Labor)		-5Ober./630	-4Ober./625		-4Ober./60	
% - 100°C		17,0	21,5		20	
Gewichts-% Aromaten		67,5	64,5		64,5	
Jodzahl		-	-		-	
Betriebsstunden		73-81	47-55			
Temperatur mV		27,2	28,0			
Ausb.an C4-freiem Abstreifer		(87,4)	81,8			
Rohbilanz		89,5!	93,3			
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-6,0 ber.	- 8 ber.			
" I/II (Labor)		-3,0ber./63,0	-7Ober/60,5			
% - 100°C		19,0	28,5			
Gewichts-% Aromaten		65,0	67			
Jodzahl		-	-			
Betriebsstunden		81-102	55-71			
Temperatur mV		27,5	28,1			
Ausb.an C4-freiem Abstreifer		-	-			
Rohbilanz		-	-			
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-5,0 ber.	-5,0 ber.			
" I/II (Labor)		-5Ober/62,5	-4Ober/60			
% - 100°C		21	28,5			
Gewichts-% Aromaten		66,5	65			
Jodzahl		-	-			
Betriebsstunden			71-79			
Temperatur mV			28,5			
Ausb.an C4-freiem Abstreifer			84,2			
Rohbilanz			91,7			
Anilinpunkt I nach Ofenbuch			-4,0 ber.			
" I/II (Labor)			-2,0ber/59			
% - 100°C			21,5			
Gewichts-% Aromaten			63			
Jodzahl			-			

1) Nach der nachfolgenden Regeneration noch 10 Stunden mit Luft.

Anlage 2.

Ofen 304, 1 000 ccm Katalysator 7360, Faß 1820 - 1901 Würfel. 1000 ccm = 680 g.
20 atm, 0,5 kg pro l und Stunde Durchsatz, 0,8 cbm Gas je kg Öl.

Produkt	P 1518 vom 30. 11. 1942		P 1518 v. 30.11.42 + 5,5 g P 27 (auf 100 kg)
Basenzahl	6,1		17
% Schwefel	<0,001		-
% Phenole	-		-
Datum 1943	12.7.	15.-21.7.	23.-28.7.
Zahl der Regenerationen	3	6	7
Gesamte Versuchsdauer	8	154	129
Betriebsstunden	8	2-10	1-9
Temperatur mV	26	253	25,7
Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer	83	ca.84,5	-
Rohbilanz	92,5	-	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch	-	-8 ber.	-4,0 ber.
" I/II (Labor)	-10,0 ber./65	-5,0 ber./65	-7,0 ber./63,8
% - 100°C	18	16	15
Gewichts-% Aromaten	71,5	68	64,5
Jodzahl	-	3,2	-
Betriebsstunden		10-26	9-25
Temperatur mV		26,0	26,3
Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer		84,5	-
Rohbilanz		94,6	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-6,0 ber.	-7,0 ber.
Anilinpunkt I/II / Labor		-5,0 ber./63,8	-7,0 ber./63,8
% - 100°C		15	18,5
Gewichts-% Aromaten		67	68
Jodzahl		-	-
Betriebsstunden		42-74	41-73
Temperatur mV		26,8	27,0
Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer		ca.83	-
Rohbilanz		-	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-5,6 ber.	-5,0 ber.
" I/II (Labor)		-3,0 ber./62,5	-5,0/62,5
% - 100°C		18,5	17
Gewichts-% Aromaten		65	66
Jodzahl		-	-

Rohbilanz		94,6	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-6,0 ber.	-7,0 ber.
Anilinpunkt I/II / Labor		-5,0 ber./63,8	-7,0 ber.
% - 100°C		15	18
Gewichts-% Aromaten		67	68
Jodzahl		-	-
Betriebsstunden		42-74	41
Temperatur mV		26,8	27
Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer		ca.83	-
Rohbilanz		-	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-5,6 ber.	-5,0 ber.
" I/II (Labor)		-3,0 ber./62,5	-5,0/62,5
% - 100°C		18,5	17
Gewichts-% Aromaten		65	66
Jodzahl		-	-
Betriebsstunden		74-90	73-89
Temperatur mV		27,1	27,1
Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer		79,8	-
Rohbilanz		98,2	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-7,0 ber.	-5,0 ber.
" I/II (Labor)		-3,0 ber./64	-2,0 ber./62,5
% - 100°C		18	18
Gewichts-% Aromaten		66	64
Jodzahl		-	-
Betriebsstunden		106-122	105-121
Temperatur mV		27,5	27,6
Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer		79,3	-
Rohbilanz		100	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-5,7 ber.	-5,5
" I/II (Labor)		0,0 ber./62	-2,0 ber./62
% - 100°C		18	15,5
Gewichts-% Aromaten		63	64
Jodzahl		-	(431)
Betriebsstunden		138-154	
Temperatur mV		28,3	
Ausbeute an C_4-freiem Abstreifer		77,7	
Rohbilanz		101	
Anilinpunkt I nach Ofenbuch		-4,2 ber.	
Anilinpunkt I/II (Labor)		-2,0 ber./60,5	
% - 100°C		18	
Gewichts-% Aromaten		63	
Jodzahl		-	

Anlage 1.

Ofen 304, 1 000 cm Katalysator 7360,
Faß 1532 - 1569 und 1641 - 1672, 20 atm, 0,5 kg/l u. Std.
Durchsatz 0,8 cbm Gas je kg Öl.

Produkt	P 1518	>90°		
Basenzahl mg/ltr		6,1		
% Schwefel		<0,001		
% Phenole		<0,01		
Datum 1943	11. - 15. 3.	23. - 26. 3.	27. - 30. 3.	31.3. - 3.4.
Zahl der Regenerationen	6	10	11	12
Gesamte Versuchsdauer	91	70	75	106
Betriebsstunden	4-11	0-8	3-11	2-10
Temperatur mV C4-	27	25,9	27,0	24,9
Gew.% Ausbeute an fr. Abstreifer	84	88,5	80,8	95,2
Rohbilanz	93,2	91,3	100,5	87,5!
Anilinpunkt I n/Ofenbuch	-8 ber.?	-2,0 ber.	-15,4 ber.	3,4
" Ia (Labor)	-14,0/63	-2,0 ber./65,5	-12,0 ber./62	4,0/65
% - 100°C	18,0	19	17	9
Gewichts-% Aromaten	74,0	65	73	57,5
Jodzahl	3,5	-	-	
Betriebsstunden	11-27	8-24	11-27	10-26
Temperatur mV	27,6	26,8	27,2	25,2
Gew.% an C4-freiem Abstreifer	83,3	85,6	83,8	92,5
Rohbilanz	92,8	94,9	91,9	91,2
Anilinpunkt I nach Ofenbuch	-13 ber.	-7,6 ber.	-12 ber.	1,5
" I/II (Labor)	-14,0ber./63,5	-6,0 ber./65,5	-6,5ber./64	1,5/
% - 100°C	23,5	23,5	23	12
Gewichts-% Aromaten	74	69	69	59
Jodzahl	3,8	-	-	-
Betriebsstunden	27-43	24-40	27-43	25-42
Temperatur mV	27,7	27,0	27,6	25,7
Gew.% Ausbeute an C_4-fr. Abstreifer	86,5	84,6	81,6	-
Rohbilanz	91,4	94,9	97,4	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch	-7 ber.	-5,8 ber.	-13,2 ber.	2,5
" I/II (Labor)	-8,0 ber./63,5	-7,0 ber./65,0	-9,0 ber./64	4,8/
% - 100°C	25	25	22	-
% Aromaten	69,5	69,5	70,5	56,5
Jodzahl	4,2	-		

Anilinpunkt I nach Ofenbuch	92,8	[redacted]	83,8	92,5
" I/II (Labor)	-13 ber.	94,9	-11,9	91,2
% - 100°C	-14,0ber./63,5	[redacted]6 ber.	-12 ber.	1,5
Gewichts-% Aromaten	23,5	[redacted]er./65,5	-6,5ber./64	1,5/
Jodzahl	74	[redacted]5	23	12
	-3,8		69	59
			-	-
[redacted]stunden	27-43	[redacted]0	27-43	26-42
[redacted]ur mV	27,7	[redacted]0	27,6	25,7
[redacted]sbeute an C_4-fr. Abstreifer	86,5	[redacted],6	81,6	-
[redacted]anz	91,4	94,9	97,4	-
Anilinpunkt I nach Ofenbuch	-7 ber.	-5,8 ber.	-13,2 ber.	2,5
" I/II (Labor)	-8,0 ber./63,5	-7,0 ber./65,0	-9,0 ber./64	4,8/
% - 100°C	25	25	22	-
% Aromaten	69,5	69,5	70,5	56,5
Jodzahl	4,2	-		
Betriebsstunden	43-59	40-56	43-59	42-58
Temperatur mV	27,9	27,2	28,3	25,8
Gew.% Ausbeute an C4-fr.Abstr.	ca.86	ca.83,4	79,7	92,8
Rohbilanz	-	94	97,4	94,4
Anilinpunkt I nach Ofenbuch	-7,6 ber.	-6,7 ber.	-15,8 ber.	1,6
Anilinpunkt I/II (Labor)	-6,5 ber./63	-6,0 ber./64,5	-11,5 ber./63,5	1,0/64,5
% - 100°C	25	23	25	15
Gewichts-% Aromaten	68	68	71,5	59,5
Jodzahl	-	-	-	-
Betriebsstunden	59-75	56-70	59-75	58-74
Temperatur mV	28,3	27,4	28,2	26,0
Gew.% Ausbeute an C4-fr.Abstr.	80,7	82,6	81,4	93,1
Rohbilanz	98	98,4	93,2	94,5
Anilinpunkt I nach Ofenbuch	-8,2 ber.	-4,4 ber.	-13,5 ber.	1,5
" I/II (Labor)	-8,5 ber./62,5	-6,0 ber./64	-6,0 ber./62,5	0,5/64
% - 100°C	24,5	23	24	14,5
Gewichts-% Aromaten	69	68	67	59,5
Jodzahl	-	-	-	-
Betriebsstunden	75-91			74-90
Temperatur mV	28,4			26,1
Gew.% Ausbeute an C_4-fre.Abstr.	76,7			91,5
Rohbilanz	97,5			95
Anilinpunkt I nach Ofenbuch	-9,4 ber.			-0,4
" I/II (Labor)	-8,5 ber./62,0			0,0/64,5
% - 100°C	24,5			19
Gewichts-% Aromaten	69			60
Jodzahl	5,8			-
Betriebsstunden				90-106
Temperatur mV				26,2
Gew.% Ausbeute an C_4-fr.Abstr.				91,3
Rohbilanz				94,5
Anilinpunkt I nach Ofenbuch				1,3
" I/II (Labor)				1,0/64,0
% - 100°C				21
Gewichts-% Aromaten				59
Jodzahl				4,3

Tabelle 14.

Kontakt	7935/J 1250 Temperaturnote ca. 100					
Kontaktbehandlung	Dauerversuch mit 0,2 Gewichts-% Schwefelkohlenstoff					
Dauerversuch	vor S-Behandlung[2]			nach S-Behandlung		
				Dauerversuch nach 2 Dauerversuchen mit einer anderen Charge[3]		
bei Gew.% Aromaten	66			70		
1) Periodenlänge/h	45			27		
2) Kontaktaktivität	Temp.	Ausb.	Spaltg.	Temp.	Ausb.	Spaltg.
nach 10 Stunden	26,4	88	ca. 15	27,6	84	ca. 20

Beim Überleiten schwefelhaltiger Produkte über DHD-Kontakt wird offenbar die Molybdänsäure des Kontaktes in Molybdänsulfid (MoS_2) übergeführt, das unter DHD-Bedingungen nur wenig dehydrieraktiv ist. 80 g MoO_3/ltr nehmen bei vollständiger Schwefelung ca. 36 g Schwefel auf. Bei der nachfolgenden Regeneration wird der Schwefel als SO_2 vom Kontakt wieder entfernt. Diese Oxydation des Schwefels geht jedoch erheblich schwerer als die Abbrennung des Kokses vor sich. So wurde z.B. vom Kontakt 7935/J 1351, nachdem er durch Zusatz von 6 Gewichts-% Schwefelkohlenstoff zum Einspritzprodukt geschwefelt, dann in der üblichen Weise regeneriert und schließlich in einem Dauerversuch mit schwefelfreiem Produkt behandelt worden war, bei der nachfolgenden besonders sorgfältigen Regeneration noch ca. 17/2 g Schwefel abgebrannt (vgl. Anlage 4). Offenbar ist die Besserung der Dehydrieraktivität auf diese stufenweise Entfernung des Schwefels zurückzuführen. Nach weiteren zwei Dauerversuchen mit schwefelfreiem Produkt und anschließender Regeneration wurde K 7935/J 1351 ausgebaut und auf seinen S-Gehalt (einschließlich des Schwefels des in der Tonerde enthaltenen Aluminiumsulfats) untersucht. Die Analyse ergab 1,0 Gewichts-% bezogen auf MoO_3, während bei einem nur mit schwefelfreien Produkten behandelten 7935 (J 1557 Ofen 303 vom 28.8.-18.9.) mit einer ähnlichen Betriebsdauer 1,2 Gew.% gefunden wurden. Die irreversible Kontaktschädigung durch Schwefel ist wahrscheinlich auf eine durch den Schwefel hervorgerufene Rekristallisation zurückzuführen. Vom Kontakt 7360/J 16174) wurden von Dr. Brodé Elektronenbeugungsaufnahmen in frischem Zustande[5] und nach dem Ausbau (nach irreversibler Schädigung durch Schwefel) aufgenommen. Während der Kontakt in frischem Zustand breite Interferenzen liefert, sind die Linien nach dem Ausbau scharf, obwohl der ausgebaute Kontakt nur 10 Regenerationen hinter sich hat.

---

2) Kontakt bei einem Versuch mit 0,1 Gewichts-% Schwefelkohlenstoff behandelt.

3) Kontakt mehrfach gut ausregeneriert. Nach Regeneration noch 10 Stunden mit Luft bei 28 mV; dann Kontakt mit H_2 bei 10 atü und 25 mV 5 Stunden reduziert.

4) Von K 7935 war leider keine Rückstellprobe des frischen Kontaktes vorhanden.

5) Nr. 339/2078

6) Nr. 340/2079

Tabelle 12.

Kontakt	7360/J 1617, Temperaturnote 92								
Kontaktbehandlung (vgl. Tab. 9): Dauerversuch mit 0,1 Gewichts-% Schwefelkohlenstoff; Dauerversuch mit 1 Gewichts-% Schwefelkohlenstoff									
Dauerversuch	vor S-Behandlg.			nach S-Behandlung					
				1. Dauerversuch[1]			2. Dauerversuch[1]		
Bei Gew.% Aromaten	66			66			66		
1) Periodenlänge/h	ca. 160			ca. 30			ca. 39		
2) Kontaktaktivität	Temp.	Ausb.	Spltg.	Temp.	Ausb.	Spltg.	Temp.	Ausb.	Spaltg.
nach 10 Stdn.	25,9	88	ca.15	27,7	-	ca.19	27,8	-	ca. 17

Tabelle 13.

Kontakt	7935/J 1351 Temperaturnote 118											
Kontaktbehandlung: Dauerversuch mit 1 Gewichts-% Schwefelkohlenstoff												
Dauerversuch	vor S-Behdlg.			nach S - Behandlung								
				1.Dauervers.			2.Dauervers.			3.Dauerversuch		
Bei Gew.% Aromaten	68			64			65			66		
1)Periodenl./h	100-145			ca.25			53			58		
2)Kontaktaktivität nach	T	A	Sp.	T	A	Sp.	T	A	Sp.	T	A	Sp.
10 Stunden	25,9-26,5	89-92	ca. 14	28	ca. 82	ca. 23	27,2	89	ca. 19	27,0	85	ca. 17
50 Stunden	26,6-27,8	84,5-88	ca. 18	-	-	-	-	-	-	28,3	78,5	ca. 22

1) Kontakt gut ausregeneriert (Nachdem Koks abgebrannt, noch mehrere Stunden mit Luft).

T = Temperatur
A = Ausbeute
Sp = Spaltung

Tabelle 10

Kontakt	7935/J 1351 10 mm-Pillen Temperaturnote 118								
Gew.% Zusatz an Schwefelkohlenstoff	0			1 (1. Versuch)			1 (2. Versuch)		
Bei Gew.% Aromaten	68 (63)[1]			63			63		
1) Periodenlänge	100-140 (150-200)[1]			20			10		
2) Kontaktaktivität	Temp.	Ausb.	Spalt.	Temp.	Ausb.	Spltg.	Temp.	Ausb.	Spaltg.
nach 10 Stunden	25,9-26,5	89-93	ca. 14	28	ca. 80	ca. 20	28,5	ca. 75	ca. 20

Tabelle 11.

Kontakt	7935/J 1260 Temperaturnote ca. 100 (nach der 3. Regeneration)								
Gew.% Zusatz an Schwefelkohlenstoff	0			0,1			0,2		
Gew.% S berechnet	0								
Bei Gew.% Aromaten	66			66			66 (66)[1]		
1) Periodenlänge/h	43			ca. 40			20 (ca. 18)[1]		
2) Kontaktaktivität	Temp.	Ausb.	Spltg.	Temp.	Ausb.	Spltg.	Temp.	Ausb.	Spltg.
nach 10 Std. Betrieb	26,6	88	ca. 15	26,4	ca86	ca. 16	27,3	79,5	ca. 19
" 20 " "	27,3	85,5	" 18	27,5	83,5	" 19	28,5	75	" 21
" 40 " "	28,4	83,5	" 20	28,5	ca78	" 25	-	-	-

IIIb. Irreversible Kontaktschädigung durch S-Verbindungen:

Im Unterschied zu Phenol- und Anilinzusatz führt ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff zum Einspritzprodukt (von 0,2 Gewichts-% und mehr)[2] auch zu einer anscheinend irreversiblen Kontaktschädigung. Selbst nach mehrfacher gründlicher Regeneration und nachfolgender H_2-Behandlung, konnten die Kontakte nicht mehr auf ihre ursprüngliche Aktivität gebracht werden, wenn auch eine gewisse Besserung eintrat. Über die erhaltenen Ergebnisse unterrichten die folgenden Tabellen 12 bis 14.

---

1) umgeschätzt nach Kurvenblatt 1

2) bei längerem Fahren sicher auch Zusätze von 0,1 Gewichts-% und weniger.

Tabelle 8.

Kontakt	7935/J 1260 10 mm-Pillen, Temperaturnote ca.100 (nach der 11. Regeneration)								
Zusatz an Anilin Gewichts-%	0			0,23			0,7		
Basenzahl der Einspritzung	6,1			279			-		
Bei Gew.% Aromaten	66			66			66		
1) Periodenlänge	45			ca.25			ca.16		
2) Kontaktaktivität	Temp.	Ausb.	Spaltg.	Temp.	Ausb.	Spaltg.	Temp	Ausb.	Spaltg.
nach 10 Betr.Stdn.	26,4	88	ca.15	27,2	79?	ca.19	28,1	80,6	ca.17
" 20 " "	27,2	ca.84	" 17	28,0	77,5?	-	-	-	-
" 60 " "	28,5	" 78	" 20	-	-	-	-	-	-

IIIa. Hemmender Einfluß von S-Verbindungen:

Die Tabellen 9-11 zeigen den Einfluß von Zusätzen von Schwefelkohlenstoff zum ungarischen Schwarbenzin. Bereits ein Zusatz von 0,1 Gew.% wirkt deutlich reaktionshemmend: Bei einem sehr aktiven Kontakt Typ 7360 Rückgang der Zykluslänge um ca. 45%, Ausbeuteerniedrigung um mehrere Prozent, starke Zunahme der J_{-100} im Abstreifer. Bei einem Zusatz von 1% betragen die Zykluslängen nur noch 10-15 Stunden statt 150 und mehr, und die Abstreiferausbeute ist um mehr als 10 % vermindert.

Tabelle 9.

Kontakt	7360/J 1617 Temperaturnote 92								
Gew.% Zusatz an Schwefelkohlenstoff	0			0,1			1		
Gew.% S berechnet	0			0,084			0,84		
Bei Gew.% Aromaten	66			66			62 (66)[1]		
1) Periodenlänge/h	ca. 150			81			ca. 15 (ca.10)[1]		
2) Kontaktaktivität	Temp.	Ausb.	Spltg.	Temp.	Ausb.	Spltg.	Temp.	Ausb.	Spaltg.
nach 10 Stunden	25,9	88	ca.15	25,8	-	ca.15	ca27,9	-	ca.31
" 50 "	27,0	-	" 16	27,7	ca83	" 28	-	-	-
" 60 "	27,2	-	" 20	28,4	-	" 24	-	-	-

1) umgeschätzt nach Kurvenblatt 1.

II. Hemmender Einfluß von N-Verbindungen:

Die Tabellen 6-8 geben eine Übersicht über den reaktionshemmenden Einfluß von Zusätzen von Anilin. Bei einem sehr aktiven Kontakt tritt wahrscheinlich bereits bei einem Anilinzusatz von 0,07 Gewichts-% zum ungarischen Schwerbenzin ein geringer (noch innerhalb der Fehlergrenze liegender) Rückgang der Zykluslänge ein, während die Abstreiferausbeute und %-100° im Abstreifer praktisch gleich bleiben. Bei höheren Anilinzusätzen (0,25 Gew.-% bzw. 0,7 Gew.-%) beträgt bei einem Kontakt mittlerer Aktivität (45 Stunden Zykluslänge) der Rückgang der Zykluslänge 45 bzw. 65 %. Die Abstreiferausbeuten werden durch diese Zusätze stark erniedrigt (bei gleichen Betriebsstunden und gleichem Aromatengehalt) (mindestens 5%), die %-100° im Abstreifer etwas erhöht.

Eine irreversible Kontaktschädigung wurde bei Anilinzusatz ebensowenig wie bei Phenolzusatz beobachtet.

Tabelle 6.

Kontakt	7360, Fall 1820-1901, Temperaturnote 100					
Zusatz an Anilin Gewichts-%	0			0,0055		
Basenzahl der Einspritzung	6,1			17		
Bei Gew.-% Aromaten	65			65		
1) Periodenlänge	ca. 140			ca. 140		
2) Kontaktaktivität	Temp.	Ausb.	Spaltg.	Temp.	Ausb.	Spaltg.
nach 10 Betr.Stdn.	ca.25,3	86,5	ca. 14	25,8	-	ca. 16
" 50 " "	" 26,3	84	" 16	26,6	-	" 17
" 100 " "	" 27,6	79	" 19	27,7	-	" 19

Tabelle 7.

Kontakt	7935/J 1351 10 ml-Pillen, Temperaturnote 118					
Zus.an Anilin Gew.%	0			0,07		
Basenzahl d.Einspr.	6,1			71,4		
bei Gew.% Aromaten	68 (66)			66		
1) Periodenlänge/h	100-140 (ca.120-170)			125		
2) Kontaktaktivität	Temp.	Ausb.	Spaltg.	Temp.	Ausb.	Spaltg.
nach 10 Betr.Stdn.	259-265	88-92	ca.14	26,3	90	ca.14
" 50 " "	ca266-278	84,5-88	" 18	27,1	87	" 17
" 80 " "	" 272-285	81-86	" 19	27,7	85	" 20
" 100 " "	" 272-284	79-83	" 20	28,0	83,5	" 20

Tabelle 4.

Kontakt	7935/J 1351 10 mm-Pillen, Temperaturnote 118					
Gew.-% Zusatz an Phenol	0			1		
bei Gew.% Aromaten	68 (65)[1]			65		
1) Periodenlänge in Stunden	100-140 (ca.135[1] → 190)[1]			85		
2) Kontaktaktivität	Temp.[2]	Ausbeute[3]	Spaltung[4]	Temp.[2]	Ausb.[3]	Spaltg.[4]
nach 10 Std. Betrieb	25,9-26,5	89-92	ca.14	25,8	92	ca.11
" 50 " "	ca.26,6-27,8	84,5-88	" 18	27,2	86,5	" 15
" 80 " "	" 27,2-28,3	81 -86	" 19	28,4	ca78,5	" 19
" 100 " "	" 27,7-28,4	79 -83	" 20	-	-	-

Tabelle 5.

Kontakt	7935/J 1260 10 mm-Pillen, Temperaturnote ca.100 (nach der 11. Regeneration)					
Gewichts-% Zusatz an Phenol	0			4		
bei Gewichts-% Aromaten	66			66		
1) Periodenlänge in Stunden	ca. 45			ca. 20		
2) Kontaktaktivität	Temp. 2)	Ausbeute 3)	Spaltg. 4)	Temp. 2)	Ausb. 3)	Spaltg. 4)
nach 10 Std. Betrieb	26,4	88	ca.15	27,3	87	ca.19
" 20 " "	27,2	ca.84	" 17	ca.28,2	-	-
" 40 " "	28,5	" 78	" 20	-	-	-

- von Seite 7:

8) Es sei darauf hingewiesen (vgl. Anlage 4), daß bei dem Versuch mit der längeren Zyklusdauer das ungarische Schwerbenzin vorher mit verdünnter H_2SO_4 gewaschen wurde. Durch diese Raffination wurden jedoch die analytischen Daten (O-, N-, S-Gehalt) des Benzins nicht geändert. Auch ergaben andere Versuche keinen Einfluß der Raffination dieses Benzins auf die Zykluslänge.

---

1) ungeschätzt nach Kurvenblatt 1
2) in mV
3) an C_4-freiem Abstreifer
4) gemessen an 4-100° nach ASTM

Auf den Kurvenblättern 1-5 sind in Abhängigkeit von den Betriebsstunden die mittlere Reaktionstemperatur, der Aromatengehalt des Anfalls und die Ausbeute an C_4-freiem Anfall aufgetragen. Die rot gezeichneten Kurven beziehen sich auf den angegebenen Aromatengehalt und sind aus den Versuchsergebnissen durch Umrechnen nach folgender Tabelle 3 geschätzt:

Tabelle 3[1])

Kontakt	7360 (Temperaturnote ca. 100)		7935 (Temperaturnote ca. 100)	
Erhöhung des Aromatengehalts des Abstreifers um 1Gew.%	Im Bereich 55-65 Gew.% Aromaten	65-75 Gew.% Aromaten	Im Bereich 55-65 Gew.% Aromaten	65-75 Gew.% Aromaten
Temperaturdifferenz:				
nach 20 Betr.Stdn.	ca. 0,12 mV	ca. 0,12 mV	ca. 0,13 mV	ca. 0,15 mV
" 40 " "	" 0,13 "	" 0,20 "	" 0,14 "	" 0,27 "
" 60 " "	" 0,14 "	" 0,30 "	" 0,17 "	" 0,40 "
" 80 " "	" 0,17 "	" 0,40 "	" 0,21 "	-
Ausbeutedifferenz bezogen auf Einspritzung: Gew.%				
nach 20 Betr.Stdn.	ca. 0,7	ca. 0,7	ca. 0,7	ca. 0,7
" 40 " "	" 0,8	" 0,8	" 0,8	" 0,8
" 60 " "	" 0,9	" 1,2	" 0,9	" 1,2

Die Tabelle wurde für Kontakt 7360 aus 8-Stunden-Versuchen und den unter I aufgeführten auf verschiedene Aromatengehalte gefahrenen Dauerversuchen (Anlage 1, Kurvenblatt 1) berechnet. Für Kontakt 7935 wurden auf Grund von 8-Stunden-Versuchen und auf Grund der im Vergleich zu K 7360 kürzeren Zykluslänge größere Temperaturdifferenzen angenommen.

Aus den Kurvenblättern ergeben sich die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

I. Hemmender Einfluß von O-Verbindungen:

Die folgenden Tabellen zeigen den Einfluß von Zusätzen von 1 und 4 Gewichts-% Phenol (zum ungarischen Schwerbenzin) bei zwei Kontakten des Typus 7935. Die Versuche mit 1 Gewichts-% Phenolzusatz wurden mit einem hochaktiven Kontakt (Zykluslänge über 130 Stunden) durchgeführt. Wenn auch die Zykluslängen der Vergleichsversuche ohne Phenol bei diesem Kontakt stark schwankten (vgl. Tabelle 1), wahrscheinlich infolge verschieden sorgfältiger Kontaktregeneration[2]), so läßt sich aus den Versuchen doch schließen, daß ein Zusatz von 1 % Phenol einen Rückgang der Zykluslänge um mindestens 40 % und eine Verminderung der Abstreiferausbeute um ca. 1 % in der 60. Betriebsstunde bis ca. 4 % in der 80. Betriebsstunde (bezogen auf gleichen Aromatengehalt!) zur Folge hat. Dagegen bleiben die % + 100° im Abstreifer bezogen auf gleiche Betriebszeit und gleichen Aromatengehalt etwa unverändert. Bei einem Zusatz von 4 Gewichts-% Phenol zum ungarischen Schwerbenzin beträgt der Rückgang der Zykluslänge (bei einem Kontakt mit einer Zykluslänge von 45 Stunden ohne Zusatz) ca. 55 %. Eine irreversible Schädigung des Kontaktes durch kurzzeitigen Phenolzusatz wurde nicht beobachtet. Er erhält durch Regeneration praktisch seine ursprüngliche Aktivität zurück (vgl. Anlage 4).

1) Vergleich zweier Dauerversuche mit um 1 Gewichts-% verschiedenem Aromatengehalt.

2) siehe Seite -8-

V. Mit Katalysator 7935, J 1260:

1) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 18. - 20. 10. 1943

2) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,1 Gew.-% Schwefelkohlenstoff auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 21. - 22. 10. 1943

3) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 23. - 25. 10. 1943

4) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 10 Gew.-% Diisobutylen auf ca. 61 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 27. - 29.10.43

5) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 10 Gew.-% Diisobutylen auf ca. 60 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 30.10. - 1.11.

6) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 10 Gew.-% Isooktan auf ca. 60 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 2. - 4. 11. 1943

7) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,7 Gew.-% Anilin auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 5.-6.11.1943.

8) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 7.-9.11.1943

9) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,23 Gew.-% Anilin auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 11. - 12. 11. 1943

10) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 4 Gew.-% Phenole auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 13. - 14. 11. 1943

11) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,2 Gew.-% Schwefelkohlenstoff auf ca. 65 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 15.-16. 11. 1943

12) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,2 Gew.-% Schwefelkohlenstoff auf ca. 68,5 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 5.12.

13) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,2 Gew.-% Schwefelkohlenstoff auf ca. 70 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 7.-8.12

14) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. 70 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 14. - 15. 12. 1943.

Die unter I) aufgeführten Versuche sollten dazu dienen, die Abhängigkeit der Periodenlänge und der Ausbeute an O$_2$-freiem Abstreifer von der Höhe der Dehydrierung festzustellen und auf diese Weise eine Umschätzung der Versuchsergebnisse von einem mehr oder weniger stark schwankenden Aromatengehalt des Abstreifers auf konstanten Aromatengehalt zu ermöglichen.

Versuchsergebnisse.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse sind in den Anlagen 1-5 zusammengestellt. Die gesamten Versuchsergebnisse sind in Tabellen gesondert vorhanden; sie wurden wegen ihres Umfangs nicht in die Zusammenstellung aufgenommen. Die in den Anlagen in mV angegebenen Temperaturen sind Mittelwerte über die angegebenen Betriebsstunden. Bei den Versuchsperioden, bei denen eine Kohbilanz angegeben ist, wurde eine genaue Bilanzierung aus der stündlich anfallenden Abstreifermenge, der Gasmenge nach Analyse und der gelösten Gasmenge durchgeführt; bei den übrigen wurde die Bilanz nach dem Abstreiferanfall und der Gasdichte geschätzt. Als charakteristische Daten für den Abstreifer wurden die % - 100° nach ASTM, der Aromatengehalt und die Jodzahl gewählt.

III. Mit Katalysator 7360, J 1617:

1) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. 66 Gew.% Aromaten, Ofen 303 vom 6. - 10. 10. 1943

2) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,1 Gew.% Schwefelkohlenstoff auf ca. 66 Gew.% Aromaten, Ofen 303 vom 11. - 14. 10. 1943

3) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 1 Gew.-% Schwefelkohlenstoff auf ca. 62 Gew.-% Aromaten, Ofen 303 vom 15. - 16. 10. 1943

4) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 303 vom 17. - 19. 10. 1943

5) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 303 vom 20.-22. 10. 1943

IV. Mit Katalysator 7935, J 1351:

1) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. 68 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 13. - 18. 8. 1943

2) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin mit H_2SO_4 gewaschen auf ca. 71 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 19. - 24. 8. 1943

3) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,07 Gew.-% Anilin auf ca. 66 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 25. - 30. 8. 1943

4) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 1 Gew.-% Phenol auf ca. Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 13. - 17. 9. 1943

5) 8-Stunden-Eichversuch mit ungarischem Schwerbenzin, Ofen 304 am 18. 9. 1943

6) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 1 Gew.-% Schwefelkohlenstoff auf ca. 63 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 19. - 20. 9. 1943

7) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 1 Gew.-% Schwefelkohlenstoff auf ca. 63 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 21.9.1943

8) Schwefelung des Kontakts bei 18 mV mit ungarischem Schwerbenzin + 5 Gew.-% Schwefelkohlenstoff, Ofen 304 am 22. 9. 1943

9) Anschließend ohne Regeneration: Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. % Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 23.9.43

10) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 5. - 7. 10. 1943

11) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. " -" Aromaten, Ofen 304 vom 8. - 9. 10. 1943

12) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf ca. Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 10. - 13. 10. 1943

Es wurden sowohl Kontakte auf Oppauer (7360) als auch auf Ludwigshafener aktiver Tonerde eingebaut.

Die folgende Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Eigenschaften und die Dehydrieraktivität der gewählten Kontakte:

Tabelle 2

Kontakt	Schüttgewicht	Festigkeit (Abriebrückst.)	MoO3-Geh. g/l Kont.	Noten			Einbau/Ausbau	
				Temp.	Ausb.	Spaltg.	Ofen	Datum 1943
7360 Faß 1532-1569 +1641-1672/ 8-12 mm Kö	0,690	88	53	95	85	95	304	11.3.- 3.4.
7360 Faß 1820-1901 8-12 mm Kö	0,680	85	64	100	65	oa. 100	304	15.7.- 26.7.
7360 1617 8-12 mm Kö	0,700	-	108	92	-	-	303	6.10.- 22.10.
7935/J 1351 10 mm Pillen stark gepreßt	0,635	-	93	118	oa. 120	104	304	13.8.- 13.10.
7935/J 1260 10 mm Pillen schwach gepr.	0,585	-	74	oa. 100	oa. 110	-	304	18.10.- 16.11.

Im einzelnen wurden folgende Versuche durchgeführt:

I. Mit Katalysator 7360, Faß 1532-1569 + 1641-1672:

1) Dauerversuch m/ung. Schwerbenzin auf oa. 71 Gew.% Aromaten Ofen 304 vom 11. - 15. 3. 1943

2) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf oa. 68 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 23. - 26. 3. 1943

3) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf oa. 71 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 27. - 30. 3. 1943

4) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf oa. 59 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 31.3. - 3.4.1943.

II. Mit Katalysator 7360, Faß 1820-1901:

1) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin auf oa. 65 Gew.-% Aromaten, Ofen 304 vom 15. - 21. 7. 1943

2) Dauerversuch mit ungarischem Schwerbenzin + 0,055 Gew.-% Anilin auf oa. 65 Gew.-% Aromaten, Ofen 304vom 23. - 28. 7. 1943

Versuchsbericht.

Zur Untersuchung des O-, N-, S- und Ungesättigten-Einflusses auf die Dehydrierung wurde ungarisches Schwerbenzin (P 1518 > 90°), das praktisch keine O-, N-, S- Verbindungen und keine Ungesättigten enthält, mit und ohne Zusätze von O-, N-, und S-Verbindungen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen über DHD-Kontakt auf Oppauer und Ludwigshafener Tonerde dehydriert. Das Ofenvolumen betrug 1 000 ccm, die Versuchsbedingungen waren:

H_2-Druck: 20 atm,

Temperatur: ca. 26,0 mV zu Beginn des Versuchs, Vorfahren während des Versuchs bis auf 28,5 mV, sodaß der Anilinpunkt des Anfalls annähernd konstant blieb (bei der Mehrzahl der Versuche: Anilinpunkt -5),

Durchsatz: 0,5 kg/l und Stunde,

Gasmenge: 0,8 cbm H_2 je kg Öl.

Als Zusätze zum Schwerbenzin wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Stoffe verwendet.

Tabelle 1.

Zusatz zum Schwerbenzin	P - Nummer	Mengen: in Gew. % bez. auf Schwerbenzin	entsprechend Gewichts-%	nach Analyse in Gewichts-%
Phenol		1 4	Sauerstoff: 0,17 0,68	Sauerstoff: 0,17 -
Anilin	P 27	0,0055 0,07 0,23 0,70	Stickstoff: 0,0008 0,010 0,035 0,105	Stickstoff: [1] [2] 0,0018 [2] 0,008 [2] 0,030 [2] -
Schwefelkohlenstoff	P 47	0,1 0,2 1,0	Schwefel: 0,084 0,17 0,84	Schwefel: - 0,14 -
Diisobutylen		10	Jodzahl (ber.) 23	Jodzahl: 17,6
Isooktan		10	-	1,6

1) nach der Basenzahlbestimmung in wässriger Lösung

2) Gewichts-% N im Schwerbenzin ohne Zusatz nach B.Z. ca. 0,0007 (?)

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

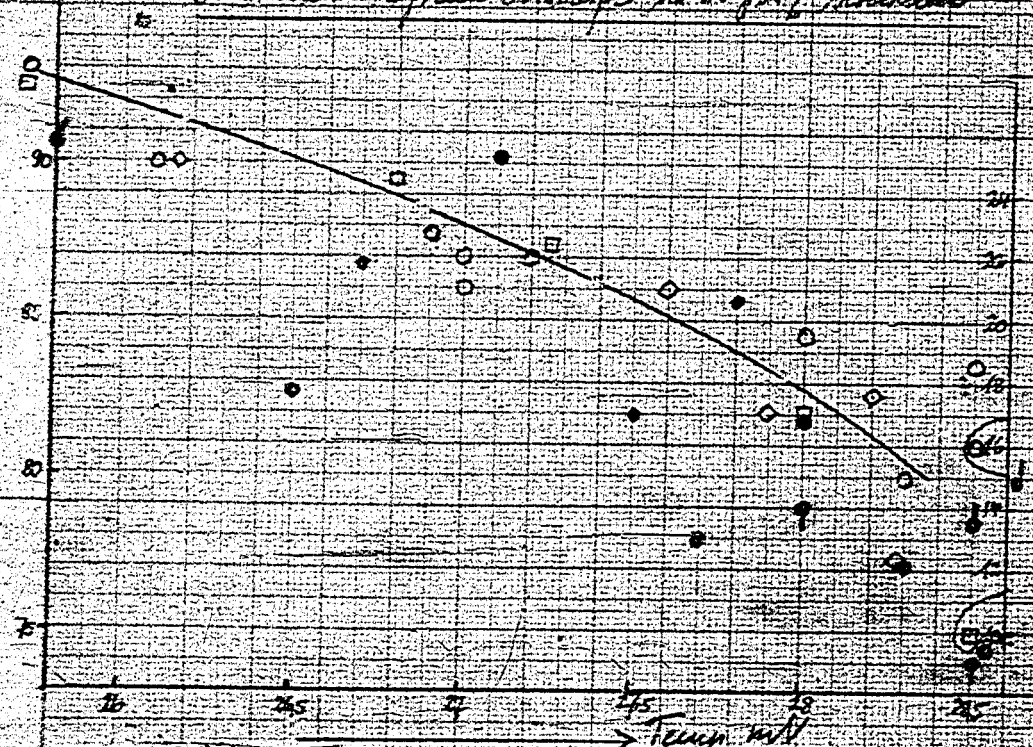
Abhängigkeit der Isobutan- an Isopren-Ausbeute und der Spaltung (Cfa-100° und NSTP des Rohstoffes) bei 6,5 Gew.% Isoamylen

Vom Isobutan-Isoamylen-Gemisch (Belastungsgemisch) bei Isoamylen-Gehalt gleich Isobutan- und Isopren-Ausbeute und gleich Isobutan- + Isoamylen-Spaltung und Isobutan-Isoamylen-Spaltung

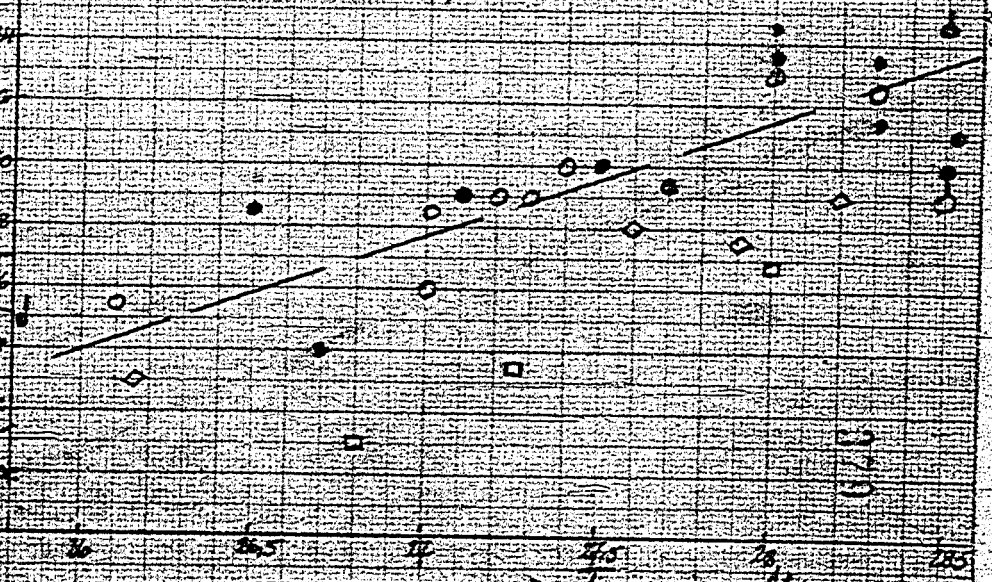
Versuchstyp: K/1935 (Graphische Auswertung)

Zeichen: ○ kein Zusatz ● mit Magnesium auf 5
○ N- "
◐ 5- "
◑ 10- "
◒ 15- "

Isobutan- und Isopren-Ausbeute bei 6,5 Gew.% Isoamylen



Spaltung (Cfa-100° und NSTP) des Rohstoffes bei 6,5 Gew.% Isoamylen



Kurventafel 1
zu Dissertation

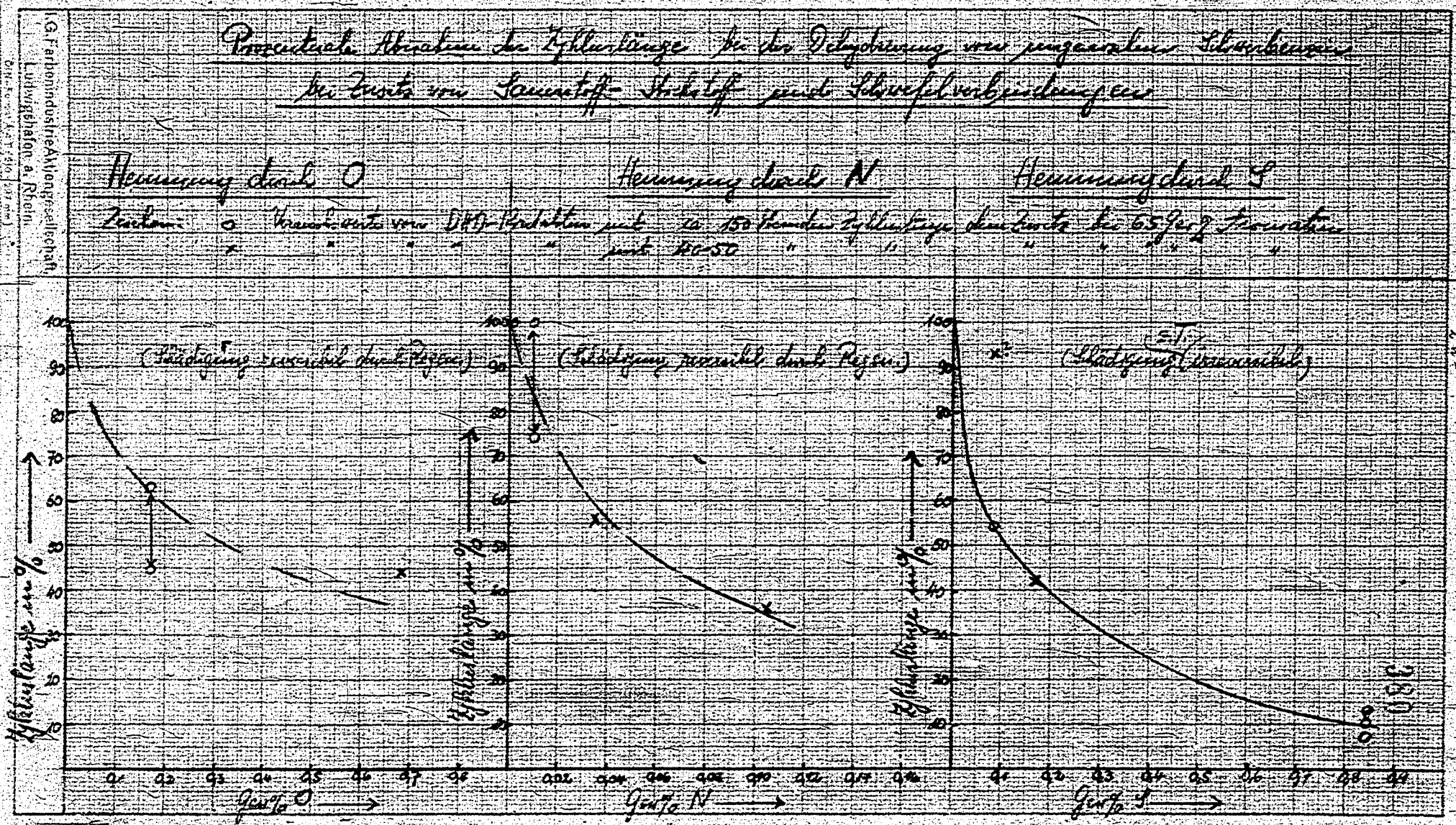
Prozentuale Abnahme der Zyklenlänge bei der Polymerisation von gereinigtem Styrol bei Zusatz von Sauerstoff- Stickstoff- und Schwefelverbindungen

Hemmung durch O

Reaktion: 0 Prozente von Diff-Reaktion mit ca 150 Kernen Zyklenlänge
x " " " " " 50 " " " " " " "

Hemmung durch N

Hemmung durch S



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Die Ursache der durch S-Zusatz bewirkten irreversiblen Kontaktschädigung ist bisher noch nicht geklärt. Zwei an dem gleichen Kontakt vor und nach der Vergiftung von Dr. Brode aufgenommene Elektronenbeugungsaufnahmen weisen auf eine durch den Schwefel bzw. durch das bei der Regeneration entstehende SO_2 beschleunigte Rekristallisation hin. Genauere Versuche hierüber sind im Gange.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath
" Reitz
" Rotter
" v. Füner
" Wittmann.

DHD

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 1

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

18. April 1944 No/Fe 382

Reaktionshemmung der Dehydrierung und Dauerschädigung des DHD-Kontaktes durch Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel - Verbindungen und Ungesättigte.

Zusammenfassung:

Über DHD-Kontakt vom Typus des 7360 und 7935 wurde in 1000 ccm-Öfen ungarisches Schwerbenzin unter den üblichen DHD-Bedingungen (20 atm H_2-Druck, 0,5 kg/ltr und Stunde Durchsatz, 0,8 cbm Gas je kg Öl) in Dauerversuchen mit annähernd konstantem Anilinpunkt des stündlichen Anfalls (ca. -5 bar.) dehydriert, wobei die (homogene) Reaktionstemperatur von ca. 26 mV (je nach Aktivität des verwendeten Kontaktes) auf 28,5 mV gesteigert wurde. Durch Zusätze von Phenol, Anilin, Schwefelkohlenstoff und Diisobutylen zum Einspritzprodukt wurde der hemmende Einfluß von O-, N- und S-Verbindungen und Ungesättigten auf die Reaktion festgestellt. Zusätze von Phenol oder Anilin zum ungarischen Schwerbenzin bewirken eine reversible Reaktionshemmung, ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff hat außerdem eine irreversible, durch Regeneration nicht zu beseitigende Kontaktschädigung zur Folge. Ein Zusatz von 10 Gewichts-% Diisobutylen zum ungarischen Schwerbenzin hat keinen hemmenden Einfluß auf die Reaktion (Vergleichszusatz: 10 Gewichts-% Isooktan). Über die Größe des hemmenden Einflusses orientiert das Kurvenblatt 1 der Zusammenfassung, auf dem die prozentuale Abnahme der Zykluslänge in Abhängigkeit von den Gewichts-% zugesetzten O, N und S aufgetragen wurde. Offenbar fügen sich bei den Versuchen mit Anilin- und Schwefelkohlenstoff-Zusatz die erhaltenen Versuchswerte zu einer glatten Kurve unabhängig davon, ob ein Kontakt mit längerer oder kürzerer Zykluslänge verwendet wurde. Die den Sauerstoffeinfluß wiedergebende Kurve soll nur zur rohen Orientierung dienen, da nur zwei Meßpunkte vorhanden sind, von denen der mit einem Kontakt großer Zykluslänge erhaltene Wert als etwas zu niedrig, der mit einem Kontakt kurzer Zykluslänge erhaltene als etwas zu hoch angenommen wurde. Ein Rückgang der Zykluslänge auf die Hälfte wird bewirkt durch Zusatz von ca. 0,2 bis 0,4 Gewichts-% O, bzw. 0,05 Gewichts-% N bzw. 0,1 Gewichts-% S zum ungarischen Schwerbenzin. Auf Kurvenblatt 2 sind (für den Kontakttyp 7935[1]) die Abstreiferausbeuten von Teilperioden[2] der Versuche mit und ohne Zusätze bezogen auf einen Aromatengehalt von 65 Gewichts-% sowie die %-100° nach ASTM des Abstreifers in Abhängigkeit von der mittleren Reaktionstemperatur der Teilperioden aufgetragen. Die Kurven lassen folgende Gesetzmäßigkeiten erkennen: Durch O- oder N-Zusatz zum Einspritzprodukt wird eine Erhöhung der Vergasung (bezogen auf die gleiche Betriebszeit) bewirkt, die parallel mit der durch den Zusatz hervorgerufenen Temperaturerhöhung geht, dagegen nahmen die %-100°, wenn überhaupt, so doch in viel schwächerem Maße zu. Bei S-Zusatz liegt die Zunahme der Vergasung und in geringerem Maße auch der Spaltung über dem durch die bloße Temperaturerhöhung hervorgerufenen Wert.

---

1) Mit K 7360 liegen zu wenig Versuchsergebnisse mit genauen Abstreiferausbeuten vor.

2) 8 bis 24 Stunden.

22193

TITLE PAGE

15. Pruefung von DHD-Kontakten im 1 Ltr.-Ofen.

Test of DHD catalyst in 1 liter oven.

Frame Nos. 383 - 395

Zurück an
Vorzimmer Dr. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 1

11.Oktober 1943 Rtz/Hb

383

Prüfung von DHD-Kontakten im 1 Ltr.-Ofen[1].

Zusammenfassung.

1.) Die Überprüfung der DHD-Kontaktproduktion in Lu und der Tonerdeproduktion in Lu, Oppau, Pölitz und Leuna, sowie eines Kontaktausbaues von Pölitz hatte folgendes Ergebnis, wobei die Bedeutung der Noten bei Prüfung mit ungarischem Schwerbenzin die gleiche ist wie früher:

Kontakt	Schüttgewicht	Festigkeit (Abriebruckst.)	MoO_3-Gehalt g/Ltr. Kontakt	Noten Temp.	Ausbeute	Spalt.	Qualität
K 7360 Charge 6			45	100	100	85	C
K 7935 Durchschn. (vgl. Faß 135-497)			53	80	100	100	
Tonerdeproben							
K 7935 auf K 8500 Vers. 896-911	0,480	98,5	50	80	120	105	D
dto.	0,495	"	~80	85	(105)	105	D
auf K 8500 Vers. 964-997	0,495	98,5	~55	80	90	95	D
auf K 8500 Pölitz Partie 35-55	0,435	98	55	95	155	110	C
W Pö 100 (Pölitz)	0,480	95,5	67	85	105	115	D
Kontakte							
K 7935 Faß 535-574 +580-654 nachgetr. +735-776 (1:1:1)	0,630	-	71	95	105	105	C
			frühere Prüfung[1]	(90)	(110)	(100)	
K 7935 Faß 695-734	0,555	98,2	57	90	95	100	C
			frühere Prüfung[1]	(75)	(80)	(100)	
Ausbauten							
K 7935 Ausbau Pölitz Ka 21 Ofen 2 v.15.4.43 Faß 5+27 (1:1)	0,550	-	~55	85	115	110	D
Faß 40 "	0,565	-	~55	100	130	115	C
Ursprünglicher Einbau= 7935 F. 418-497		-	~55	85	110	105	
Tonerdeproben							
K 7360 auf Tonerde Op. 12to Send.v.9.3.43	0,680	92,5	58	85	70	95	D
7to " v.20.3.43	0,610	91	~80	95	80	85	C
m.50% 7360 Abfall "	0,635	-	83	85	80	110	D
Me 5780 B v.7.4.43 "	0,800	75	56	80	95	90	D
Me 5780 D v.30.4.43 "	0,830	73	70	85	110	105	D
K 5931 A v. 24.2.43	0,810	86	75	70	50-60	105	R
Kontaktproben							
K 7360 Faß 1577-1638	0,645	92	50	80	85	85	D
			frühere Prüfung[2]	(85)	(65)	(85)	
Faß 1532-69+1641-72 (1:1)	0,690	88	53	95	85	95	D-C
Faß 1532-76			frühere Prüfung[2]	(70)	(60)	(90)	
Faß 1780-1819	0,720	87	-	95	85	90	C
Faß 1820-1901	0,680	85	64	100	65	90	C
Faß 1902-1981	0,675	89	65	70	90	100	werden nachgetränkt
Faß 1982-2021	0,675	99,5	65	80	70	110	

Hochdruckversuche
Lu 1

11.Oktober 1943 Rtz/Hb

383

Prüfung von DHD-Kontakten im 1 Ltr.-Ofen[1]

Hochdruckversuche
Lu 1

11. Oktober 1943 Rtz/Eb

383

Prüfung von DHD-Kontakten im 1 Ltr.-Ofen[1]

Zusammenfassung.

1.) Die Überprüfung der DHD-Kontaktproduktion in Lu und der Tonerdeproduktion in Lu, Oppau, Pölitz und Leuna, sowie eines Kontaktausbaues von Pölitz hatte folgendes Ergebnis, wobei die Bedeutung der Noten bei Prüfung mit ungarischem Schwerbenzin die gleiche ist wie früher:

Kontakt	Schüttgewicht	Festigkeit (Abriebrückst.)	MoO_3-Gehalt g/Ltr Kontakt	Noten Temp.	Ausbeute	Spalt.	Qualität
K 7360 Charge 6 } z. Vgl.			45	100	100	85	C
K 7935 Durchschn. } Faß 135-497			53	80	100	100	
Tonerdeproben							
K 7935 auf K 8500 Vers. 896-911	0,480	98,5	50	80	120	105	D
dto.	0,495	"	~80	85	(105)	105	D
auf K 8500 Vers. 964-997	0,495	98,5	~55	80	90	95	D
auf K 8500 Pölitz Partie 35-55	0,435	98	55	95	155	110	C
W Pö 100 (Pölitz)	0,480	95,5	67	85	105	115	D
Kontakte							
K 7935 Faß 535-574 +580-654 nachgetr. +735-776 (1:1:1)	0,630	-	71	85	105	105	C
		frühere Prüfung[1]		(90)	(110)	(100)	
K 7935 Faß 695-734	0,555	98,2	57	90	95	100	C
		frühere Prüfung[1]		(75)	(80)	(100)	
Ausbauten							
K 7935 Ausbau Pölitz Ka 21 Ofen 2 v. 15.4.43 Faß 5+27 (1:1)	0,550	-	~55	85	115	110	D
Faß 40 "	0,565	-	~55	100	130	115	C
Ursprünglicher Einbau 7935 F. 418-497		-	~55	85	110	105	
Tonerdeproben							
K 7360 auf Tonerde Op. 12to Send. v. 9.3.43	0,680	92,5	58	85	70	95	D
7to " v. 20.3.43	0,610	91	~80	95	80	85	C
m. 50% 7360 Abfall "	0,635	-	83	85	80	110	D
Me 5780 B v. 7.4.43 "	0,800	75	56	80	95	90	D
Me 5780 D v. 30.4.43 "	0,830	73	70	85	110	105	D
K 5931 A v. 24.2.43	0,810	86	75	70	50-60	105	R
Kontaktproben							
K 7360 Faß 1577-1638	0,645	92	50	80	85	85	D
		frühere Prüfung[2]		(85)	(65)	(85)	
Faß 1532-69+1641-72 (1:1)	0,690	88	53	95	85	95	D-C
Faß 1532-76		frühere Prüfung[2]		(70)	(60)	(90)	
Faß 1780-1819	0,720	87	-	95	85	90	C
Faß 1820-1901	0,680	85	64	100	65	90	C
Faß 1902-1981	0,675	89	65	70	90	100	werden
Faß 1982-2021	0,675	99,5	65	80	70	110	nachgetränkt

1) Letzter Prüfungsbericht 210981 v. 11. Febr. 1943 Dr. Reitz.
2) Ber. 207911 v. 23. Okt. 1942 Dr. Reitz.

Danach war die für den Vorhydrierungskontakt hergestellte Tonerde gut, wenn auch teilweise nicht ganz so gut wie früher auf DHD-Kontakt verarbeitete Partien. - Die Partie 35-55 aus Pölitz war hervorragend. - Bei der Wiederholung der Prüfung schon früher untersuchter K 7935- Partien gelegentlich einer Untersuchung ihres Dauerverhaltens ergab sich in einem Falle (Faß 695-734) eine etwas günstigere Beurteilung des Kontaktes als früher. - 2 Proben eines in Pölitz ausgebauten Kontaktes waren von einwandfreier Qualität, sodaß ihrer Wiederverwendung nichts im Wege steht. Der Vergleich mit den Noten des ursprünglich eingebauten Kontaktes läßt keine Verschlechterung der Aktivität erkennen. Tonerdeproben aus Oppau vom März dieses Jahres (Wiederaufnahme der K 7360-Produktion in Lu) waren von ausreichender Qualität, ebenso die vorsichtshalber mit etwas höherem Mo-Gehalt hergestellten Partien K 7360 Faß 1780-1901, während im August plötzlich wieder eine starke Verschlechterung der Tonerde auftrat, sodaß die anschließenden Partien Faß 1902-2021 nochmals mit Mo nachgetränkt werden müssen.- Proben der Leunner Tonerde, aus der der Kontakt für die dortige 1. DHD-Kammer hergestellt wurde, hatten etwa die Qualität der Oppauer Tonerde vom März, aber eine sehr schlechte Festigkeit. Die Tonerde wurde auf unseren Rat in Leuna ebenfalls mit 80 g MoO_3/Ltr. getränkt.- Ein älterer DHD-Kontakt aus Leuna (K 5931 A) war schlecht.- Bei der Wiederholung der Prüfung schon früher untersuchter K 7360-Partien zur Untersuchung ihres Dauerverhaltens ergab sich, daß Faß 1641-72, die früher nur von Dr. Free geprüft und ziemlich ungünstig beurteilt wurden, offenbar doch als Qualität C zu bezeichnen sind, denn in Mischung mit der älteren schlechteren Partie Faß 1532-69 wurden jetzt gute Werte erhalten.

2.) Die Prüfung von Laborkontakten hatte folgende Ergebnisse: Die frühere Tränkmethode mit einer Ammoniummolybdatlösung, die gerade von der Tonerde aufgenommen wird, und die seit Februar dieses Jahres im Labor durchweg angewandte Tränkung mit einem Lösungsüberschuß ergaben bei sorgfältiger Durchführung offenbar keinen Unterschied in der Kontaktaktivität.- Erhöhung der Mo-Menge bei einem K 7935 normaler Aktivität von 55 auf 80 g MoO_3/Ltr. bringt offenbar nur noch eine geringe Verbesserung der Aktivität.- Eine in Wiederholung früherer Versuche durchgeführte Peptisierung der Tonerde bei K 7935 ergab einen Kontakt guter Aktivität der aber in der Aktivitäts-Ausbeute-Relation keinen Vorteil gegenüber nichtpeptisierter Tonerde aufwies.- Fällung der Tonerde aus Nitrat in Gegenwart von Zn-Nitrat ergab einen Kontakt guter Aktivität (K 9031), der aber ebenfalls keinen Ausbeutevorteil zeigte.- Ein Kontakt, dem für den Sonderzweck der Toluolherstellung aus Xylol etwa Ni0 zugesetzt war (K 9076), ergab als DHD-Kontakt in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen an Ni-haltigen Kontakten eine untragbar hohe Vergasung. - Oppauer Tonerde, die mit 50 % K 7360-Abfall hergestellt war, gab einen Kontakt, der mit Rücksicht auf den durch die Beimischung erhöhten Mo-Gehalt eine nur mittelmäßige Aktivität hatte. Über die Abriebfestigkeit des Kontaktes sowie über die Aktivität der Tonerde ohne Zusatz liegen keine Zahlen vor.

3.) Die Verwendung eines Bleibades anstelle von elektrischen Heizmänteln, zum Aufheizen der 1 Ltr.-DHD-Öfen, die zur besseren Konstanthaltung der Temperatur versucht wurde, ergab zunächst stärker schwankende Resultate, sodaß sie zunächst nicht weiter verfolgt wurde. Bei der Untersuchung des Dauerverhaltens ergab der Bleibad-Ofen allerdings offenbar ein langsameres Kontaktabklingen.

- 3 -

Bemerkungen zur Ausführung der Versuche.

Der vorliegende Bericht umfaßt die Prüfung von 25 DHD-Kontakten in 1 Ltr.-Öfen in der Zeit vom 12.1.-22.9.43 und zwar

K 7935-Produktion Faß 535-734 2 Proben (bereits früher geprüft)
K 7935-Ausbau Pölitz 2 Proben
K 7935 auf Tonerde K 8500 Lu 3 Proben, davon 1 mit höherem Mo-Gehalt
" " " Pölitz 2 Proben
" " " im Labor peptisiert 1 Probe
K 7360-Produktion Faß 1532-1672 2 Proben (bereits früher gepr.)
" " Faß 1780-2021 4 Proben
" auf Tonerde Oppau 3 Proben } teilweise mit höherem Mo-Gehalt
" " " Leuna 3 Proben }

ferner ein ZnO-haltiger Kontakt (K 9031), ein SiO_2-NiO-haltiger Kontakt für Toluolherstellung aus Xylol (K 9075) sowie ein Kontakt, der zur Nachprüfung einer neuen Laborträhkmethode eingebaut wurde.

Die Kontaktprüfungen wurden nach der in Ber. 207911 (v.23.10.42 Dr. Reitz) genauer beschriebenen Weise durchgeführt, die wichtigsten Prüfungsergebnisse sind in den angehängten Tabellen und Kurvenblättern zusammengefaßt. Die Prüfung wurde hauptsächlich mit Ungarischem Benzin (P 1518 > 100°) ausgeführt, wobei nach dem Ergebnis der in Ber. 210981v. 11.2.43 mitgeteilten Anschlußversuche an das früher verwendete Rumänische Benzin (P 1505) die Noten 100 für Temperatur, Spaltung und Ausbeute bedeuten, daß zur Erzielung von 65 Gewichtsprozent Aromaten im Abstreifer im 8-Stundenzyklus

eine Temperatur von 25,6 MV = 486° C erforderlich ist, wobei die Ausbeute an C$_4$-freiem Abstreifer bezogen auf Einspritzung 88,8 % beträgt und der Abstreifer 15,5 % bis 100° nach ASTM enthält (vgl. a. Kurvenblatt 5).

Die Noten erhöhen sich um 10, wenn die Arbeitstemperatur 10° niedriger liegt, bzw. die Ausbeute 1 % besser bzw. die Spaltung 3 % geringer ist. Bei einem Teil der Versuche wurden wie früher 2 8 Stundenzyklen mit P 1400 v. 90-180° (5058-6434 Benzin Scholven) angeschlossen, bei den späteren Versuchen aber fortgelassen. Dafür wurden neuerdings an dem normalen Prüfungsgang mit 8-Stundenzyklen bei jeweils konstanter Temperatur Dauerversuche angeschlossen, in welchen durch geeignetes Vorfahren der Temperatur ein konstanter Aromatengehalt von etwa 65 Gew.% im Abstreifer eingehalten wurde. Die genauere Auswertung dieser mehr der technischen Fahrweise angeglichenen Prüfungen soll getrennt erfolgen, hier wurden nur die Ergebnisse der ersten 8 Stunden nach Erreichen des vorgeschriebenen Aromatengehaltes zur Kontaktbeurteilung mitherangezogen.