Index to Microfilm of Dr. M. Pier

XXVI Vapor Phase - Hydrogenation

	Pages
Basis for Evaluation of Aromatization Research	1 - 4
Troubles in Vapor Phase Stalls	5 - 7
45 atm Aromatization with deteriorating activity	8 - 11
Saturation with 8376 Catalyst	12
H_2S addition in Vapor Phase	13 - 16
Semitechnical work on Saturation of bituminous coal hydrogenation middle oil and gasoline over 7846 W 250	17 - 39
The activity peak with 5058	40
Data (descriptive) on Different Catalysts	41 - 47
Catalytic Relations of the System Silisic Acid Alumina Iron during Hydrocarbon. Conversion Reactions	48 - 49
Research Results with Tungsten Catalysts	50 - 52
Splitting Catalyst for Catalytic High Pressure Hydrogenation	53 - 54
ANIC Catalysts	55 - 56
Gasoline Quality for the Japanese Plant	57 - 59
About Catalyst 7846W250	60 - 65
Aromatization at 250 atm with Alumina Catalyst 8688	66 - 73
Operations with 7846 and 5058 Catalysts	74 - 79
Effect of oil partial pressure, thruput and contact time on the results of Saturation with 7846	80 - 91
New Splitting Catalysts	92 - 103
Translations from Russian - "Recovery of High Octane Gasoline by Hydrogenation:.	104 - 130
Influence of Sulfur with Fullers Earth - Iron Fluoride Catalysts	131 - 134
Production of Hydrocarbon Gases in Hydrogenation	135 - 138
Crystal Structure and Roentgen investigations of Tungsten Sulfide Structure	139 - 140
Reactions which do not alter the carbon Skeleton	141
WS_2 Physical data	142 - 144
Election - Diffraction relations of WS_2	145 - 146
On the Question of the Existence of an amorphorus intermediate state in the production of WS_2 Catalyst	

XXVI Vapor Phase - Hydrogenation

	Pages
from Amonio-sulfo-tungstate	147 - 148
Historical development of Catalysts (Chronology)	149 - 151
Use of Mo and W sulfides as catalysts for Pressure Hydrogenation	152 - 160
Influence of added Nitrogen Compounds on the results when splitting petroleum gas oil over 6434 II	161 - 162
Testing new Saturation Catalysts	163 - 166
Testing of Composite Samples of 5058, 8376, 6434	167 - 169
The Temperature - dependance of reactions which occur in the Hydrogenation of bituminous coal liquefaction middle oil over 5058, 7846 and 8376 (7846W250)	170 - 185
Exchange of Experience on Saturation Catalyst 8376	186 - 206
Processing crude oil by pressure distillation and cracking at 50 atm	207 - 209
Tungsten carbide as a hydrogenation catalyst	210 - 212
Saturation of Leuna Gasoline and Middle Oil with the new 7846 Catalyst Research in 200 cc Converter	213 - 225
Use of 8376 (7846W250) for various feed stocks	226 - 242
Position taken on the ANIC Catalyst	243 - 245
Cat. Cracking at low pressure and in presence of H_2 at 45 atm	246 - 252
Politz problem of common processing of petroleum residues and bituminous coal tar a middle oil in the gas phase	253 - 268
Production of low endpoint (100°C) gasoline (due to scarcity of Isooctane)	269 - 274
Aromatization of Middle Oil from bituminous coal liquid phase	275 - 277
600 atmospheres Aromatization	278 - 280
Further research in the domain of Alumina-Mo-Ni catalysts	281 - 288
Research to refine heavy benzol with Alumina-Mo-Ni catalyst in 1 liter Converter	289 - 297
Splitting Fischer-Tropsch high Molecular weight paraffins over 5058 and 8376 at 250 atm	298 - 302
Effect of Temperature on yield with various concentrations of Saturation catalysts	303 - 304

XXVI Vapor Phase - Hydrogenation

	Pages
Reducing WS_2	305 - 306
How to make 6434 Catalyst	307 - 308
Splitting and DHD treatment of bituminous coal Middle oil over Saturation Catalyst 7846W250	309 - 326
Splitting and Isomerization of Isooctane and N-heptane over 5058	327
Action of Sulfur in High Pressure hydrogenation	328 - 329
Analytical evaluation of WS_2 catalyst	330 - 332
Leuna discussion of catalysts	333 - 338
Comparison of Splitting of natural fullers earth and synthetic silicates at 250 and 600 atm	339 - 348
Aromatization of dephenolized middle oil (Scholven) over 7019	349 - 356
Tests of feed stocks of different origin for 7019	357 - 358
Comparison between natrual fullers earth (6109) and Synthetic Aluminum silicate (6752) at 600 atm	359 - 363
Influence of temperature and thruput on the stage atm aromatization of bituminous coal liquefaction middle oil with Fullers Earth Catalyst	364 - 371
Calculations on the question of 300 vs 700 atm	372 - 374
High load gasoline from bituminous coal using DHD as final step	375
Crystal Structure of WS_2 Catalyst	376 - 381
Effect of Recycle rate on 250 atm aromatization of middle oil from bituminous coal liquefaction over Alumina-fullers earth Catalyst 8688	382 - 390
Aromatization at 250 atm with Alumina Fullers Earth catalyst of the 8688 type	391 - 404
Splitting Catalysts from Iron Sulfide on Fullers earth	405 - 409
Variation of Knock rating with different distillation fractions in 250 atm splitting over 6434 catalyst	410 - 417
The ANIC fluoride catalyst compared with 6434	418 - 423
Discussion on ANIC catalyst operations	424 - 426
Comparison of 6434 and 6752	427 - 432

XXVI Vapor Phase - Hydrogenation	Pages
Activity of various Alumina-W-Ni Catalysts for hydrogenation	433 - 438
2 - stage 300 atm gas phase gasoline from various raw materials and with various saturation catalysts	439 - 445
Sulfur addition in Splitting over 6434	446 - 448
Action of W, V, Ni, Co, and Fe as active components on alumina saturation catalysts	449 - 457
Influence of the carrier on the results of 6434 splitting	458 - 461
Heavy Oil Splitting over fixed catalysts at 250 - 600 atm	462 - 473
Hydrogenation of Crude Wax	474 - 475
Catalyst test for the MoO_2 Operation of Ludwigshafen	476 - 477
Reasons for differences in quality of residue gasoline from aromatization	478 - 487
XXVII Various Organic Processes	
Hydrogenative Splitting of Natural Rubber and Buna	489 - 490
Synthesis of branched hydrocarbons (Tri-alkylcarbinol)	491 - 493
Processes for high test pure hydrocarbons	494 - 496
Process for Condensation Products	497 - 503
Polybutylene rubber	504 - 511
Making alcohol from Michael Process products	512 - 515
WS_2 for loose hydrogenation of polynuclear aromatics	516 - 525
Literature Survey on treatment of various hydrocarbons with hydrogen	526 - 529
Hydrocarbon Synthesis using $AlCl_3$ abd $CaCl_3$	530 - 532
Hydrogenation of Isobutyron	533 - 537

Hochdruckversuche
Lu 558

28. März 1941 Dc/N.

(20)

Besprechungen

in Welheim bei der Ruhröl-GmbH am 26. und 27.3.41

Anwesend von Ruhröl: Dr. Winkler (zeitweise)
Dr. Ibing
Dr. Schirrmacher

von Lu.: Dr. Peters
Dr. Donath

Es wurden zunächst die Grundlagen für die Auswertung der Aromatisierungsversuche besprochen und die Rechnungsmethoden verglichen. Die Welheimer Kleinversuche werden in ähnlicher Weise ausgerechnet wie unsere. Ein Unterschied in der Vergasungsberechnung liegt darin, daß in Welheim die Vergasung als gasförmige Kohlenwasserstoffe ausgerechnet werden (in Lu C-Vergasung). Außerdem beläßt Welheim 2 % Butan im Benzin, da hierdurch ein Dampfdruck von 0,4 nicht überschritten wird. Die Berechnung als Kohlenwasserstoffe erhöht die Vergasung. Durch die Unterbringung von 2% Butan erniedrigt sich die Zahl wiederum, sodaß praktisch die Angaben der Kleinversuche von Lu und Welheim etwa übereinstimmen. Die Berechnung der Vergasung in der Großanlage Welheim erfolgt anders. Es wird die Benzinausbeute, auf Mittelöl bezogen, ermittelt und die Differenz als Vergasung und Verlust eingesetzt. Bei dem Welheimer Mittelöl mit seinem hohen C-Gehalt von 89,7% wird hierdurch ein nummerisch zu kleiner Wert der Vergasung vorgetäuscht.

Die Versuchsergebnisse von Lu (2 Ltr-Ofen) und Welheim (5 Ltr-Ofen) für Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven stimmten im wesentlichen überein. Der Hauptunterschied lag darin, daß in Lu weniger Anteile bis 100° festgestellt wurden. Ein Unterschied in der Aromatenbestimmung dürfte wohl nur auf der Analysenmethode beruhen. Zur Klärung dieser Frage erhielten wir eine 0,25 Ltr-Probe mit Welheimer Benzin aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl und Benzin von Scholven zur Aromatenbestimmung. Eine Probe von Ludwigshafen soll an die Ruhröl-GmbH als Gegenprobe gesandt werden. Die wichtig-

Cf 1

sten Ergebnisse enthält Anlage 1. Weitere Versuchsergebnisse, Mittelöluntersuchungen und Klärungen der Berechnung werden noch besonders zusammengestellt.

In einer Besprechung in Gegenwart von Dr. Winkler führte dieser aus, daß mit dem Welheimer Kontakt aus Steinkohleverflüssigung ein Benzin mit 45 - 50 Vol.% Aromaten (bei benzinhaltigem Mittelöl von Scholven 40 - 45%) erzielt wird, dessen Oktanzahl nur weniger niedriger liegt als bei VT 706 b, deshalb sei es wahrscheinlich nach Zusatz von nur 10% ET 110 ein guter C_3-Kraftstoff. Auf diese Weise ist es möglich, in einer Stufe aus Steinkohlenmittelöl einen Hochleistungstreibstoff mit hoher Ausbeute zu erzeugen. Die Herstellung von CV_2b ist sehr viel weniger günstig, da das CV_2b wegen seines kleinen Gehaltes an Anteilen bis 100° und wegen seiner schlechten Teste von der Luftwaffe nur als Notlösung angesehen werde.

Die Kombination 5058/6434 Benzinierung + DHD sei hingegen sehr viel umständlicher. Wenn es gelänge, einen Kontakt zu finden, der bei 300 atm ein gutes Aromatisierungsbenzin liefert, dann ist nach Ansicht von Dr. Winkler es nicht nötig, bei 700 atm zu arbeiten. Er sagte weiterhin, daß der Welheimer Kontakt bei 300 atm zwar abklinge, daß er aber nicht unter die Leistung von 7019 absinke und daß er es daher schon überlegt habe, ob nicht Welheimer Kontakt in Scholven als Aromatisierungskontakt eingesetzt werden solle. Dem gegenüber wurde von Dr. Donath erwidert, daß die Qualität des Aromatisierungsbenzins aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl unter der vom Aromatisierungsbenzin aus Pechmittelöl liege; daß der Unterschied zwischen dem 700 atm-Aromatisierungsbenzin aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl und dem CV_2b nicht sehr groß sei und daß nach den in Ludwigshafen bekannten Aufstellungen des RLM über die Teste von CV_2b und VT 706_b die beiden Benzintypen gleich gut sind. Das DHD-Benzin aus Steinkohleverflüssigung ist andererseits in der Qualität gleich dem Benzin, das durch Aromatisierung von Pechmittelöl erhalten wird, also besser als die Aromatisierungsbenzine aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl. Die Ausbeute beim DHD-Verfahren liegt zwar so wie sie derzeit technisch eingesetzt wird, noch unter der bei der Aromatisierung, nach Kleinversuchen ist aber die Ausbeute der Aromati-

sierung auch mit dem DHD-Verfahren erreichbar.

Dr.Winkler schlägt vor, daß möglichst vor Ostern Berichte über die beiderseitigen Versuche ausgetauscht werden, damit man entweder in der Woche vor oder wahrscheinlicher nach Ostern die Frage nochmals besprechen könnte, um den von Dr.Pier und Dr. Winkler geforderten gemeinsamen Bericht an das Amt abzufassen.

gez.Donath.

Anlage 1

Aromatisierung von Steinkohle-Mittelöl Scholven.

	Lu 2 Ltr-Ofen	Welheim 5 Ltr-Ofen
Benzin:		
spez.Gew.	0,780	0,775
AP	+ 8	+ 13,5
Siedebeginn °C	-	36
- 100°	35 %	48 %
EP	167°	163,5°
Aromaten	40 Vol.% (korrig.nach AP)	45 Vol.% (nach Bauvorschriften)
OZ M.M.	78,5 (CFR-Motor)	79,5 (J.G.Motor bei Dr.Koch)
% H	-	11,9 % H_2
Temp. MV	26,5	26,5
H_2-Druck atm	450	540
Durchsatz kg/Ltr/Std.	1,1	1,0
Frischöl	benzinfrei	benzinfrei
Leistung	0,4	0,49
Betriebszeit	970 Std.	1360 Std. (ohne Gasbikorrektur)
Vergasung	ca 20	ca 21 %

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

(21)

Gelsenberg Benzin
Aktiengesellschaft,

Gelsenkirchen.

Postfach 15.

HOCHDRUCKVERSUCHE 13.2.1942. v.Pf/Le.
P/Lu 558.

I. Ausbau 5434-Kammer 305 v.8.12.1941, und
II. Zerfall von 5058 in Kammer 306 a.

I. Auf die Ursache der Druckdifferenz in Ofen 3 der Kammer zurückkommend, möchten wir folgende Möglichkeiten zur Diskussion stellen.

Die Analyse der oberen festen Staubschicht in Ofen 3 ergab nach der Analyse in unserem Laboratorium ca. 80 % Fe_2O_3 neben nur ca. 2 % SiO_2 und kein Wolfram. Es handelt sich somit nicht um Kontaktstaub, sondern um Eisensulfid. Dass reines FeS stark zur Rekristallisation neigt und dabei feste Krusten bildet, ist zur Genüge bekannt. Die feste Kruste über dem Kontakt kann somit leicht dadurch entstehen, daß das zuerst locker auf dem Kontakt zurückbleibende FeS rekristallisiert und unter Kornvergröberung fest wird.

Eine zweite Frage ist die Klärung der Ursache dieser grossen Menge FeS im 3.Ofen. Da nach dem Neueinfüllen des 3.Ofens die Druckdifferenz bereits in den ersten Stunden wieder vorhanden war, ist möglicherweise in der Verbindungsleitung zwischen Ofen 2 und 3 die sonst feste FeS-Schicht durch Luftzutritt zu lockerem Fe_2O_3 oxydiert worden. Beim Wiederanfahren konnte das Fe_2O_3 unter Umständen in den Ofen 3 gelangen und beim Einspritzen des Produktes durch den Schwefelwasserstoff in Sulfid übergeführt werden.

II. Die Untersuchung der uns mit Ihren Schreiben vom 14.1.1942 zugesandten 3 Proben 5058 von Ofen 2 der Kammer 306 führt zu folgendem Ergebnis.

005

(067)

Die Bestimmung der Festigkeit der Rückstellprobe und der Probe ausgesuchten Pillen ergaben folgende Werte:

	geringste Festigkeit	höchste Festigkeit	Mittel
Rückstellprobe	265 kg/cm^2	435 kg/cm^2	332 kg/cm^2
Pillen aus der Durchschnittsprobe	210 "	370 "	262 "

Die in den Monaten November - Dezember 1942 hergestellten Partien 5058 zeigten folgende Werte:

	geringste Festigkeit	höchste Festigkeit	Mittel
I	212 kg/cm^2	307 kg/cm^2	262 kg/cm^2
II	222 "	371 "	320 "
III	254 "	370 "	318 "
IV	233 "	423 "	308 "
V	253 "	371 "	301 "

Die Festigkeit wurde mit je 10 Pillen jeder Probe durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Festigkeit der zugeschickten Proben durchaus in Ordnung ist und keine Erklärung für den Zerfall im 2.Ofen liefert.

Anschliessend wurden Versuche mit den zugeschickten Proben und unseren Rückstellproben in der Richtung durchgeführt, dass 5058-Pillen in Wasser und in Mittelöl am Rückflusskühler (1/2 Stunde) gekocht wurden. Alle Proben zeigten das gleiche Verhalten. Im Wasser zerfielen 30 - 35 %, in Mittelöl, 70-75 % in halbe Pillen mit glatten Zerfallsflächen in der Richtung des Querschnitts der Pillen. Keine Pille war irgendwie schräg oder in der Richtung der Längsachse zerfallen. Der Staubanfall bleibt in der kurzen Zeit sehr gering. Das direkte Übergiessen der Pillen mit heissem Wasser führt zu höherem Zerfall, mit mehr Staub schon in einigen Minuten. Nach diesen Modellversuchen ist es somit auch nicht anzunehmen, dass Auftreten von Flüssigkeit (neue Isolation usw.) die Ursache des Zerfalls ist..

Hochdruck

Die Betrachtung des über 5 mm abgesiebten und von ganzen Pillen befreiten Kornanfalles (die Durchschnittsprobe bestand aus 557 g ganzen Pillen, 532 g Körnung über 5 mm und 1740 g Anfall unter 5 mm) zeigte ein sehr unregelmässiges, keine Richtung bevorzugendes Korn, so wie es auch beim Körnen des 5058 der Fall ist. Als Modellversuch wurde darauf 5058 aus 4 Meter Höhe auf harte, glatte Oberfläche auffallen lassen, wobei ein Korn von gleichem Aussehen wie der ausgesiebte Anfall erhalten wurde.

Wir neigen auf Grund der von uns angeführten Versuche zu der Ansicht, dass dieser Kontaktzerfall, wie es schon einmal vor ca. 1 - 2 Jahren der Fall gewesen ist, rein mechanischen Ursprung hat, wobei wir nicht von hier entscheiden wollen, ob dieser Zerfall erst im Ofen oder schon durch unsachgemässe Behandlung im Fass beim Transport und Verladen eingetreten ist. Wenn der Staubanfall wirklich dem in der Probe bestimmten Verhältnis entspricht, müsste die Möglichkeit des Zerfalls im Fass fallen gelassen werden, da unter diesen Umständen ein solches Fass beim Einfüllen unbedingt auffallen und ausgeschieden werden müsste.

Heil Hitler!

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Mai Kleber gez. i.V. Simon

007

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

17. Juli 1941 Fr/Ki

Vapor 22

Aromatisierungsversuche bei 45 at mit abklingendem Katalysator.

Zusammenfassung.

Scholvener Sumpfphase Mittelöl + Aromatisierungs-Rückführung von Kammer 501 (aus dem gleichen Produkt) ließ sich über HF-behandelter und mit 8 % MoO_3 getränkter Tonerde nur mit schlechter Leistung (maximal 0,20) und hohen Verlusten (ca.50%) zu Benzin (E = 160°) verarbeiten.

Die Phenole werden hierbei vollkommen reduziert und man erhält Benzine mit 61 bis 68,5 Vol.% Aromaten (68 bis 76,5 Gew.%).

HF-behandelte a-Tonerde ohne MoO_3 gibt mit dem gleichen Einspritzprodukt noch schlechtere Benzinleistung (maximal 0,14) bei Verlusten von ca. 40 %. Die Phenolreduktion ist bei diesem Katalysator ausgesprochen schlecht.

Entfernung der Phenole aus dem Einspritzprodukt bzw. Zusatz von CS_2 führt nicht zu besseren Versuchsergebnissen.

Der Aromatengehalt der Benzine ist etwas niedriger als beim MoO_3-haltigen Katalysator, aber immer noch relativ hoch (56 - 58 Vol.%).

Bei alleiniger Verarbeitung von Aromatisierungs-Rückführung von Kammer 501 erhält man Benzinleistung 0,24 bei 44 % Vergasung und 66 Vol.% Aromaten.

Unbehandelte a-Tonerde gibt mit Rückführung von Kammer 501 Benzinleistung (0,07) aber nur 9 % Vergasung.

Scholvener Sumpfphase-Mittelöl (P 1271) wurde gemischt mit Aromatisierungs-Rückführung >160 des gleichen Produkts von Kammer 501 (1 : 1 Gew.Teil) über verschiedene Katalysatoren

aromatisierend bei 45 at Druck gefahren.

Die beste Benzinleistung (0,20) wurde mit noch nicht regenerierter HF-behandelter a-Tonerde + 8 % MoO_3 erhalten. Das bei 500° mit Durchsatz = 0,93 erhaltene Benzin hatte 76,5 Gew. % Aromaten, entsprechend 68,5 Vol.% bei einer Oktanzahl (M) = 87,4 und Jodzahl 7,75. Nach der ersten Regeneration ging die Benzin-Leistung auf 0,16 zurück, nach weiteren Regenerationen trat kein Leistungsabfall mehr ein. Im Aromatengehalt des Benzins ist bei frischem und regeneriertem Katalysator kein Unterschied. Bei den Versuchen traten hohe Verluste durch Vergasung und H_2O-Bildung ein. Die Ausbeute an flüssigem Reaktionsprodukt (ohne Wasser) betrug nur 73,4 bis 83,1 % bei Benzin-Ausbeuten (E = 160°) von 17,9 - 22,5 % (alles bezogen auf Einspritzung). Hieraus ergeben sich Verluste durch Vergasung + H_2O-Bildung von 48 - 53 % bezogen auf Benzin + Gas + H_2O.

Zurücknahme der Temperatur auf 450°C, Erhöhung des H_2-Partialdrucks und Verlängerung der Cyklusdauer von 1 Std. auf 2 und 5 Std. bewirkte einen Leistungsabfall auf 0,10 und 0,06 ohne die Ausbeuten zu verbessern. Der Aromatengehalt des Benzins ging hierbei bis auf 61 Vol.% zurück. Das Benzin vom 5 Std.-Cyklus ist erheblich weniger flüchtig als das von den 1 und 2 Std.-Cyklen.

Die Phenolreduktion ist in 1 Stdt.-Versuchen nahezu vollständig (von 7,13 % auf 0,01 %).

Mit 10 % HF-behandlete a-Tonerde ohne MoO_3-Zusatz gibt anfangs Benzin-Leistung 0,14, die nach Regeneration auf 0,10 absinkt.

Zusatz von 1 % CS_2 zum Einspritzprodukt, sowie Entfernung der Phenole bewirken keine Änderung der Versuchsergebnisse.

Die Verluste durch Gas und H_2O-Abspaltung sind bei der MoO_3- freien Tonerde HF-behandelt etwas geringer als bei der MoO_3-haltigen, sie betragen 38,5 - 43 % bezogen auf Benzin + Verlust. Phenolreduktion ist schlecht, die Anfallprodukte haben

noch Phenolgehalt zwischen 2, 1 und 3,49 %.

Mit 5 % HF-behandelte Tonerde gibt keine besseren Versuchsergebnisse als die mit 10 % HF-behandelte. Die Aromatisierungs-Rückführung von Kammer 501 (aus Scholvener Sumpfphase-Mittelöl P 1271) mit nur 0,043 % Phenolen ist besser zu verarbeiten als das Gemisch aus P 1271 + Rückführung von Kammer 501.

Die mit 10 % HF-behandelte a-Tonerde gibt Benzin-Leistung 0,24 im 1 Std.-Cyklus, doch ist die Vergasung mit 44 % bezogen auf Benzin + Vergasung auch hierbei noch untragbar hoch, wenn auch das Benzin einen sehr hohen Aromatengehalt hat (66 Vol%).

Unbehandelte a-Tonerde liefert mit Rückführung von Kammer 501 ein Abstreifer-Produkt mit nur 10,15 % Benzin (bis 160°) entsprechend einer Benzin-Leistung von 0,07. Hierbei beträgt die Vergasung aber nur 9 %.

gez. Free

Unter Mitarbeit von:

Dr. Fürst
Dr. Scheiner
Dr. Dehn
Dr. v. Füner

Katalysator Produkt	a-Tonerde +10 HF +8 MoO_3 P1271 >160° +Rü.Ka.501 (1:1)	dto dto	dto dto	dto dto	dto dto	a-Tonerde +10 HF P 1271 >160° +Rü.Ka.501 (1:1)	dto dto	dto dto	1% CS_2 dto	phenol-frei dto dto	phenol-frei dto dto	a-Tonerde +10 HF Rü.v.Ka. 501	a-Tonerde Rü.Ka.501
Regeneration	0	1	3										
Temperatur	500°	500°	500°	450°	450°	500°	510°	500°	500°	500°	500°	500°	500°
Durchsatz	1	1	1	0,5	0,5	1	1	1	1	1	1	1	1
l Gas/l Öl	700	700	700	1400	1400	700	700	700	700	700	700	700	700
Druck	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Dauer	1	1	1	2	5	1	1	1	1	1	1	1	1
Benzin-Konz. (Abstreifer)	30,6	22,5	22,1	26,3	18,5	16,75	14,45	11,5	11,45	11,25	15,5	32,1	10,15
Benzin-Leistung	0,20	0,16	0,16	0,10	0,06	0,14	0,13	0,10	0,10	0,10	0,12	0,24	0,07
% Benzin - 160°	22,5	17,9	18,4	21,6	13,7	14,8	13,2	10,6	10,6	10,4	12,8	25,7	10,0
% >160°	50,9	61,8	64,7	60,6	60,4	73,9	78,5	81,9	81,8	82,2	70,0	54,0	89,0
% Ausb.a.flüss.KW.(ohne H_2O)	73,4	79,7	83,1	82,2	74,1	88,7	91,7	92,5	92,4	92,6	82,8	79,7	99,0
Benzin 160°													
Spez. Gewicht	0,822	0,822	0,824	0,814	0,826	0,820	0,822	0,818	0,820	0,808	0,816	0,826	0,838
Anilinpunkt I	-24°	-20°	-24°	-14°	-18°	-7°	-8°	-6°	-6°	-7°	-12°	-23,2°	-20,5°
Anilinpunkt II	55°	53,5°	53,5°	54°	52,2°	54°	53,5°	54°	53,5°	54,5°	-	5,5°	-
Vol.% Aromaten	68,5	66	68	61	64	58	58	57	56	57	-	66	-
Gew.% Aromaten	76,5	73,5	76	68	71	64	64	62,5	62	63,5	-	74	-
Beginn	48°	55°	53°	55°	73°	48°	52°	50,5°	54°	46°	53°	37°	96°
- 70°	4,5	2,5	3,0	3,8	-	3,5	3,5	2,5	2,0	4,0	3,0	7,5	-
- 100°	22,0	17,5	18,0	23,0	6,0	14,0	14,5	10,5	10,5	17,0	15,0	37,5	-
- 120°	55,5	53,5	48,0	54,0	36,5	38,0	38,0	35,0	39,0	45,5	41,0	57,0	9,0
- 150°	93,5	92,5	86,0	90,5	87,5	83,0	77,5	88,5	86,0	89,5	82,0	89,0	75,0
Endpunkt	163°	167°	167°	167°	168°	169°	169°	164°	167°	164°	173°	168°	172°
Jodzahl	7,75	6,8	9,75			-		41,8	44,8	23,7	20,6	8,8(4,4)	10,8
Oktan-Zahl (M)	87,4	82,9	83,4								82,0	87,6	
+ 0,12 Pb	-	-	91,2								-	95,5	
Rückstand >160°													
Spez. Gewicht	0,940	0,924	0,934	0,944	0,930	0,934	0,932	0,930	0,930	0,926	0,920	0,922	0,902
Anilinpunkt	-33°	-29°	-29°	-38,2°	-26°	-26°	-25°	-23°	-27°	-25°	-26°	-33°	-21°
Beginn	177°	176°	175°	176°	178°	176°	175°	175°	175°	178°	172°	173°	174°
- 200°	31,5	32,0	31,0	35,0	28,0	30,0	33,0	32,5	31,5	27,0	42,0	48,5	7,5
- 250°	71,5	73,0	73,0	79,0	70,0	72,5	71,5	73,5	73,0	70,0	76,0	85,0	78,5
- 300°	88,5	90,0	91,0	93,0	91,0	88,0	89,0	90,0	90,0	89,0	92,0	94,0	91,0
Endpunkt	360°	360°	350°	345°	360°	356°	350°	354°	350°	350°	342°	360°	360°
% Phenole			0,01			Ges. 3,49	Ges. 2,64	2,32	2,1	-	-		
Vers.No.	4317	4318	4320	4323	4324	1402	Anf. 1403	1404	1405	1406	1408	3634	1400

Hochdruckversuche
Lu 558.

25. November 1942. Pa/Le.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Vorhydrierung in Leuna mit Kontakt 7846.

Gelegentlich seines Besuches in Lu 558 am 20.11.1942 teilte Herr Dr. Becker (Ne) Folgendes über den Einsatz des Tonerde-Kontaktes 7846 an Stelle von 5058 in Leuna mit.

In Leuna ist jetzt in sämtlichen Vorhydrierkammern der Kontakt 5058 durch den Einbau von je einem Ofen 5058 und je 3 Öfen 7846 ersetzt.

In 2 Kammern (von denen eine seit 550 Tagen in Betrieb ist) ist 7846 (Mt) eingebaut mit Zwischenaufheizung zwischen dem 5058-Ofen und den 7846 Öfen. In drei weiteren Kammern ist in 3 Öfen 7846 W ohne Zwischenaufheizung nach dem vorgeschalteten 5058-Ofen, da der Kram-Kontakt bei viel niedrigerer Temperatur arbeitet.

Alle Bedenken, die sich ursprünglich gegen die Verwendung des neuen verdünnten Kontaktes richteten, beziehen sich nur auf den Kontakt 7846 No, während der Kontakt 7846 W (8376) in jeder Hinsicht zufriedenstellend arbeitet.

Katalysator 7846 No wird mit Durchsatz 0,8 bei 22,5 Mittelvolt gefahren und hat keine Temperatur-Reserve mehr.
Das vorhydrierte Produkt hat unter 0,02 % Phenole und Basenzahl 5 mg NH_3/Liter, ist also sehr gut raffiniert. Mit Anilinpunkt 46-48 ist das Produkt für die 6434 Benzinierung zu knapp aufhydriert und lässt sich bei weitem nicht so gut benzinieren wie das 7846 W-Produkt. Das 7846 No-Produkt gibt aber ein gutes Dieselöl und wird auch als solches verwendet.

In den 7846 W (8376)-Kammern wird der 5058-Vorofen bei 18,5 mV gefahren und in den drei 7846 W-Öfen steigt die Temperatur von 19,5 bis 20,5 (max). Der Kontakt hat also noch eine sehr beträchtliche Temperatur-Reserve. Das bei Durchsatz 0,8 vorhydrierte Produkt ist sehr gut raffiniert, hat Anilinpunkt +50 bis +53 und ist sehr gut über 6434 zu verarbeiten. Ein ungünstiger Einfluss auf den Klopfwert des Benzins wurde nicht beobachtet.

Herr Dr. Becker (Ne) hat einen zusammenfassenden Bericht über die Erfahrungen mit Kat. 7846 in Aussicht gestellt.

In Leuna konnte in letzter Zeit der Wasserstoffdruck der Gasphase um ca. 30 at erhöht werden und zwar erstens durch Erhöhung des Gesamtdruckes und zweitens durch Einführen des ganzen Frischwasserstoffes in die Gasphase. Diese Massnahme in Verein mit der guten Raffination in der 7846-W-Vorhydrierung hat im Durchschnitt der gesamten Anlage eine Steigerung der 6434-Benzinleistung um 10 % bewirkt.

gez. Peters.

STAATLICHES FORSCHUNGSINSTITUT
FÜR METALLCHEMIE
MARBURG

BANKKONTO 10/0 KREISSPARKASSE MARBURG

MARBURG-LAHN, den 21. Mai 1942
MARBACHERWEG 16
FERNRUF 2465

24

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Herrn
Direktor Dr. Pier
L u d w i g s h a f e n
I.G. Farbenindustrie A.G.

Hochverehrter Herr Doktor!

Der Vorabredung mit Ihnen gemäss möchte ich jetzt über einige Versuchsergebnisse berichten, die in den letzten beiden Wochen von Herrn Dr. von der Forst in meinem Institute mit Ihren Wolframkatalysatoren erhalten worden sind. Durch die Herren Dr. von Fuener und Dr. Reitz wurden uns die folgenden Präparate übergeben

1. WS_2 (Labor-Herstellung)
2. WS_2 (technisch gebraucht)
3. W-Ni-Sulfid
4. W-Ni-Sulfid (gebraucht)
5. W-Fe-Ni-Sulfid
6. W-Fe-Ni-Sulfid (gebraucht)

Von diesen wurden zunächst die Nummern 1 bis 4 vorgenommen und auf ihr Verhalten in einem Schwefelwasserstoffstrom bei 300 und 400° untersucht. Sie zeigten bei den genannten Temperaturen im H_2S-Strom eine beträchtliche Austreibung von Schwefel und bei den bereits gebrauchten Katalysatoren ausserdem von organischen Verbindungen...

Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass selbst bei dem direkt aus $(NH_4)_2WS_4$ hergestellten Produkte 3,7 % Schwefel so abgetrieben werden konnten, sogar bei 300°, bei der jeder thermische Spaltung des H_2S ausgeschlossen ist. Nach den Messungen von Pfounder und Schupp beträgt der Partialdruck des Schwefel bei 400° etwa 2 mm, bei 300° ist er wohl ~~zu vernachlässigen~~ sehr gering, sodass der Schwefel unmöglich von dem überschüssigen Schwefelwasserstoff stammen kann.

013

Das Wolframsulfid WS_2 ist im reinen Zustande gegen Wasserstoff bei diesen Temperatufen vollkommen stabil, wie die Untersuchungen von Farraveno zeigen, sodass die Überschwefelung durch die Entstehung aus dem Ammoniumthiowolframat bedingt ist.
Die Vorbehandlung mit H_2S setzten wir so lange fort, bis eine weitere Abspaltung von Schwefel nicht mehr zu bemerken war.
Das so vorbehandelte Wolfram(II)sulfid wurde nun in die Gleichgewichtsapparatur eingesetzt und in ihr 24 Stunden auf Hochvakuum bei einer Temperatur von 400° gehalten; alles Gas haben wir abgepumpt. Zu dem eingesetzten Präparat wurden dann 4,6 ccm reiner Wasserstoff gelassen, der sich einen Druck von ca. 15mm in der Apparatur hätte ergeben müssen. Zu unserer Überraschung wurde diese Gasmenge so vollständig absorbiert, dass Hochvakuum eintrat. Auch Wassermengen konnten nicht nachgewiesen werden, die etwa aus kleinen Mengen von Oxyden hätten entstehen können. Es scheint demnach das Adsorptionsvermögen der Kontaktmasse ein ausserordentlich grosses zu sein. Alsdann wurden weitere Wasserstoffmengen aufgegeben, 24 Stunden mit dem Kontakt in Berührung gelassen und eine Gasanalyse angeschlossen. Nach der ersten Aufgabe zeigte sich in der Gasatmosphäre ein kleiner Schwefelwasserstoffgehalt von 3,2%. Die 2.Aufgabe bei gleicher Vorbehandlung ergab 2%. Es ist also mit Sicherheit nachgewiesen, dass in dem Wolframsulfid, über das WS_2 hinaus, geringe Mengen von reaktionsfähigen Schwefel enthalten sind.

Verschiedene merkwürdige Beobachtungen haben die Vorbehandlung erschwert; bei allen Präparaten zeigte sich im Hochvakuum bei niedrigen Temperaturen schon ab 300° ein sehr lästiges Verstauben; durch die Flüchtigkeit anhaftender Substanzen wurde das feste Material vollkommen auseinandergeblasen.
Die im H_2S-Strom vorerhitzten Präparate zeigten diese Erscheinung nicht mehr. Daran alle diese Beobachtungen, welche wir in die Gewalt bekommen mussten, ist Zeit verloren gegangen, die wir sonst zur Ausführung von Gleichgewichtsmessungen hätten benutzen können.
Die quantitativen Ergebnisse finden sich in dem beigefügten Anhang.
Zusammenfassend bin ich zu der Überzeugung gekommen, dass das WS_2 kleine Mengen Schwefel noch aufnehmen kann, in ähnlicher Weise, wie das bei dem Kupferoxydul der Fall ist.

Unwillkürlich wird man auf die Frage geführt, ob nicht nur der S-Überschuss in WS_2 für die Hydrierung verantwortlich ist, indem er die katalytische Affinität von H_2S ermöglicht; das CaS ist bei 400° so gut wie inaktiv, könnte aber hydrierend wirken, wenn es mit den ungesättigten Bruchstücken beim Aufbrechen der Kohlenstoffketten zusammentrifft. Es wäre vorstellbar, dann eine Reaktion nach dem Schema

$$2\,R\,C + SH_2 = 2\,R\,CH_2 + S$$
$$S_2 + S = S_3$$

sich abspielen ließe. Die Hypothese läßt sich prüfen z.B., indem man Diäthylsulfid durch Katalysatoren leitet und das entstandene Äthylradikal mit H_2 zum Äthan hydriert. Aus der Bildung des Butans, durch Vereinigung zweier Äthylradikale entstanden

$$2\,C_2H_5 = C_4H_{10},$$

würde sich dann gewinnen lassen, ob Schwefel wirksam ist nach 014
$$2\,C_2H_5 + SH_2 = 2\,C_2H_6 + S.$$
Das wäre das vereinfachte Modell der Hydrierungsmechanismen, den wir vermuten, fast genau so hier

Bei den Untersuchungen über die erzbildenden Sulfide hatten wir uns durch Überleiten von H_2S über Wolfram-Metall ein Wolframsulfür WS_2 hergestellt bei einer Temperatur von 600°. Das so erhaltene Sulfür hatte ganz andere Eigenschaften als das aus dem Thiowolframat hergestellte. Es nimmt aus H_2S keinen Überschuss an Schwefel auf, das Ergebnis der Analyse zeigt, dass es sich um reines WS_2 handelt. Die Fähigkeit zur Aufnahme weiteren Schwefels scheint also an die Feinverteilung gebunden zu sein, die Ihre Kontaktpräparate zeigen.

Es tut mir leid, dass es nicht möglich gewesen ist, auch die anderen Präparate noch in der gleichen Weise durchzustudieren, vor allen Dingen auch die, welche eine Beimischung von Nickel- und Eisensulfid enthalten. Wir sind aber dabei, auch diese Messung durchzuführen. Vielleicht genügen Ihnen aber für die Zwecke des Vortrages die kurzen Angaben, die ich Ihnen hiermit übergebe.

Wenn im Laufe der Woche noch weitere Ergebnisse fallen, bringe ich Sie Ihnen nach Frankfurt mit.

Mit den allerbesten Grüssen und

Heil Hitler!

Ihr sehr ergebener

	Einwaage g	Gew. nach Behdlg. 400 °C H_2S	Gew. Verlust %	
WS_2 Laborherst.	1,2451	1,1989	3,8	
WS_2 Laborherst.	1,4041	1,3556	3,5	
WS_2 techn. gebraucht	1,8574	1,7712	4,6	
WS_2 techn. gebraucht	1,8399	1,7544	4,7	
W-Ni-S	1,8407	1,7327	5,5	
W-Ni-S	2,1985	2,0429	7,1	Verlust durch geringes Zerst.
W-Ni-S gebraucht	1,5882	1,4015	11,7	
W-Ni-S gebracht	1,5480	1,3819	11,9	

Hochdruckversuche
Lu 558.

7. Februar 1942.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

(25)

Kapur Ø

Bericht

über

Vorhydrierungsversuch mit Mittelölen aus Steinkohlenverflüssigung über Kontakt 7846 W 250 in halbtechnischem Maßstab.

Kammer 501 vom 5.10. - 3.11.41.

017

Inhaltsverzeichnis.

Zusammenfassung	Seite 1 - 1a
Versuchsbericht	" 2 - 5
Versuchverlauf	" 6 - 7
Kontaktausbau	" 7
Betriebsbedingungen	" 8
Betriebsergebnisse	" 9
Tabellen 1 - 7	" 10 - 20
Untersuchung des Einspritzproduktes A	Tabelle 1 - 1a
" des Abstreifers aus A	" 2 - 2a
" des Benzins und b-Mittelöles aus A	" 3
" des Einspritzproduktes B	" 4 - 4a
" des Abstreifers aus B	" 5 - 5a
" des Benzins und b-Mittelöles aus B	" 6
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Vergasung	" 7
1 Kurvenblatt.	

(1)

Hochdruckversuche
Lu 558.

7. Februar 1942. Gi/Le

Vorhydrierungsversuch mit Mittelöler aus Steinkohlenverflüssigung über Kontakt 7846 W 250 in halbtechnischem Maßstab. Kammer 501 vom 2.10. - 3.11.1941.

Zusammenfassung.

Die Vorhydrierungseigenschaften des Kontaktes 7846 W 250 wurden im halbtechnischen Ausmasse in einem Ofen mit einem Kontaktvolumen von 750 Ltr. während einer Versuchszeit von 31 Tagen geprüft Zum Einsatz gelangten Verflüssigungsöl - 325°C aus oberschlesischen Kohlen vom Grossversuch in Kammer 804, s-Mittelöl von der Gelsenberg Benzin A.G. und aushilfsweise ein Gemisch (1:0,5) aus s-Mittelöl vom Hydrierwerk Scholven und s-Benzin aus dem Grossversuch in Kammer 804

Die Öle wurden während des grössten Teils der Versuchsperiode bei einem Gesamtdruck von 280 Atmosphären, entsprechend einem Wasserstoffpartialdruck von 240 Atmosphären, gegen Ende der Fahrperiode bei einem Gesamtdruck von 290 Atmosphären, entsprechend 247 Atmosphären Wasserstoff, bei einer mittleren Ofentemperatur von 408 - 418°C (21 - 21,6 MV bei 40° Klemmentemperatur) und einem Produktdurchsatz von 0,60 - 0,81 vorhydriert.

Dabei wurden aus allen drei eingesetzten Produkten b-Mittelöle mit Anilinpunkt 46-51°C, Stickstoffgehalt 0,005 - 0,01 % und Phenolgehalt unter 0,01 % hergestellt, die sich über 6434 gut benzinieren liessen.

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

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

-1a-

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

Der Kontakt war beim Ausbau von guter Formbeschaffenheit. Die Festigkeitswerte waren ausreichend.

Versuchsbericht.

Im Anschluss an die mit dem Kontakt 7846 W 250 mit guten Resultaten durchgeführten Vorhydrierungsversuche in der Kleinapparatur wurde dieser Kontakt in halbtechnischem Ausmasse im Vorofen der Kombinationskammer 501 über eine Dauer von 31 Tagen gefahren.

In den Ofen waren 750 Ltr. = 556,8 kg Kontakt in Gestalt von 10 mm Pillen, in 6 Feldern unterteilt, eingebaut. Gas- und Produktdämpfe wurden von oben nach unten geführt.

Zur Prüfung der Vorhydrierungseigenschaften des Kontaktes wurden Steinkohlenverflüssigungsöle eingesetzt, und zwar Produkt A, ein Gemisch von s-Benzin und s-Mittelöl vom Steinkohlengrossversuch in Kammer 804 aus einer Mischung oberschlesischer Kohlen, Produkt B (s-Mittelöl) von der Gelsenberg Benzin A.G., und aushilfsweise, bedingt durch die unregelmässige Anlieferung des letzteren infolge der schwierigen Transportverhältnisse, ein Gemisch 1: 0,5 aus s-Mittelöl vom Hydrierwerk Scholven und s-Benzin vom Steinkohlengrossversuch Kammer 804. Die Untersuchungsergebnisse des Produktes A sind in den Tabellen 1 - 1a und die des Produktes B in den Tabellen 4 - 4a zusammengestellt. Der Schwefelgehalt der Einspritzprodukte wurde niederdruckseitig durch Hindurchleiten durch einen mit Stückschwefel gefüllten Turm um 0,10 - 0,15 % erhöht.

Die Kammer wurde über den grösseren Teil der Versuchszeit bei einem Gesamtdruck von 280 Atmosphären, entsprechend einem Wasserstoffpartialdruck von etwa 240 Atmosphären gefahren, gegen Ende der Versuchszeit bei einem Gesamtdruck von 290 Atmosphären, entsprechend einem Wasserstoffdruck von 247 Atmosphären. Das Einspritzprodukt A (Anilinpunkt ca. -7^{0}C) wurde mit einem Durchsatz von 0,81 kg/Ltr Kontakt und Stunde bei einem Produkt-Gasverhältnis von 1:2,65 cbm/kg und einer Kaltgasmenge von 1,2 cbm/kg Einspritzung vorhydriert. Die mittlere Ofentemperatur betrug 408^{0}C (21^{0}MV bei 40^{0} Klemmentemperatur), wobei das höchste Ofenelement um 8^{0}C über der mittleren Temperatur lag. In den ersten Betriebstagen wurde mit b-Mittelölrückführung gefahren.

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

zwischen 0,005 % und 0,01 %, der Anilinpunkt des b-Mittelöles bewegte sich zwischen + 46°C und + 50°C.

Nach der Umstellung auf das s-Mittelöl B (Anilinpunkt ca. -13°C) fiel der Anilinpunkt des b-Mittelöles um ca. 10 Punkte auf + 40°C, obwohl die Temperatur mit Rücksicht auf den tieferen Anilinpunkt des Einspritzproduktes um 0,2 MV erhöht war. Die Aufhydrierung des b-Mittelöles war für die weitere Benzinierung über Kontakt 6434 nicht mehr ausreichend. Der Durchsatz des Produktes B von ca. 0,8 kg/Ltr. Kontakt und Stunde wurde deshalb auf 0,60 - 0,65 kg/Ltr. Kontakt und Stunde erniedrigt. Der Anilinpunkt des b-Mittelöles stieg nun auf 48 - 52°C an. Der Phenolgehalt sämtlicher b-Mittelölproben lag bei etwa 0,005 % und der Stickstoffgehalt betrug etwa 0,01 %.

Die Mischung aus s-Mittelöl vom Hydrierwerk Scholven und s-Benzin vom Steinkohlengrossversuch in Kammer 804 mit Anilinpunkt von ca. -5°C ergab bei einem wegen Produktmangels niedrig gehaltenen Durchsatz von 0,6 kg/Ltr. Kontakt und Stunde im b-Mittelöl einen Anilinpunkt von + 50°C - 52°C, einen Phenolgehalt von 0,006 - 0,009 % und einen Stickstoffgehalt von etwa 0,008 %.

Nach der Umstellung auf eine neue Sendung von Produkt B (Anilinpunkt ca. -12°C) fiel der Anilinpunkt des b-Mittelöles bei einem Durchsatz von 0,8 kg/Ltr. Kontakt und Stunde auf ca. + 38°C ab. Die Rücknahme des Durchsatzes auf etwa 0,75 kg/Ltr. Kontakt und Stunde und eine Temperaturerhöhung von 0,4 MV auf 418°C (21,6 MV bei 40° Klemmentemperatur) brachte einen Anilinpunkt im b-Mittelöl von etwa + 43°C. Die weitere Senkung des Durchsatzes auf 0,72 kg/Ltr. Kontakt und Stunde und die Erhöhung des Gesamtdruckes auf 290 Atmosphären, entsprechend einem Wasserstoffpartialdruck von etwa 247 Atmosphären, liess den Anilinpunkt im b-Mittelöl auf + 48°C ansteigen.[1)]

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

---

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

2) Der höhere Gehalt an Stickstoff und Phenol am 30.10.41 wird durch den höheren Durchsatz von 0,8 kg/Ltr. Kontakt und Stunde verursacht.

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

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

Das Benzin hatte bei einem Gehalt von 25 - 30 % bis 100°C eine Oktanzahl nach der Research-Methode von 62-64, nach der Motor-Methode von 62 und nach Zusatz von 0,12 Pb 82-83 (Motor-Methode).

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

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

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

Die Benzinierbarkeit der b-Mittelöle aus verschiedenen Fahrperioden über Kontakt 6434 wurde in der Kleinapparatur in 50 ccm-Öfen bei 250 atm Wasserstoff-Druck und einem Durchsatz von 1,5 kg/Ltr Kontakt und Stunde geprüft. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

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

2) Mit dem b-Mittelöl aus der Zeit vom 16. - 23.10.1941 (mit Anilinpunkt 50 - 52°C und Stickstoff-Gehalt zwischen 0,004 und 0,01 %) wurde bei 380°C (19,5 MV) eine Leistung an Benzin -150°C von 0,82 erreicht.

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

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

Die b-Mittelöle des Vorhydrierofens wurden ausserdem in der

Grossapparatur (800 Ltr.Ofen) über einem bereits gebrauchten 6434-Kontakt zu einem Benzin mit Endpunkt etwa 170°C weiterverarbeitet. Die Benzinierung machte keinerlei Schwierigkeiten. Maximal wurde in einer Betriebsperiode von 11 Tagen bei einem Durchsatz von 1,20 kg/Ltr.Kontakt und Stunde, einer mittleren Ofentemperatur von 391°C (20 MV) und einem Wasserstoffpartialdruck von 247 Atmosphären Leistungen von 0,65 - 0,70 erreicht.

Aus obigen Ergebnissen kann man schliessen, dass zur Erreichung einer guten Benzinierbarkeit bei Steinkohlenmittelölen mindestens auf einen Anilinpunkt von etwa 46°C im b-Mittelöl vorhydriert werden muss. Die Grenze für den Stickstoffgehalt liegt bei etwa 0,01 %. Um das zu erreichen, müssen Durchsatz und Temperatur je nach dem Einspritzprodukt richtig eingestellt werden. So konnte bei dem vorliegenden Versuch das Mittelöl A bei 21 MV und Durchsatz 0,8 genügend weit vorhydriert werden, während für das Mittelöl B selbst bei 21,6 MV der Durchsatz auf 0,7 - 0,75 gesenkt werden musste, um die richtige Aufhydrierung zu erreichen.

Bei vorgeschaltetem 5058 werden diese Schwankungen weitgehend durch den 5058-Kontakt aufgefangen werden. Für das Fahren im Grossen wird es sich empfehlen, zunächst bei Temperaturen von 21-21,5 MV und niederem Durchsatz, z.B. 0,5 - 0,6, einen Anilinpunkt und Stickstoffgehalt einzustellen, der über der Mindestgrenze liegt und dann mit Temperatur und Durchsatz langsam vorzugehen, wobei zu beachten ist, dass der Kontakt auf Durchsatzänderungen besonders empfindlich zu sein scheint.

-6-

Versuchverlauf.

30. 9.41	Kammer mit Nullgas aufgefüllt, Gasdurchgang auf 1800 cbm/Std. eingestellt, Energie eingeschaltet und hochgeheizt auf 17 MV.
1.10.41	Temperatur auf 20 MV erhöht, Druck 205 Atmosphären.
2.10.41	Wassereinspritzung vor Regenerator II angefahren - 30 Ltr. Wasser/Std. eingespritzt. Einspritzung mit Produkt A + b-Mittelöl aus Scholven (3:1) angefahren. Einspritzung auf 550 kg vorgefahren, mittlere Ofentemperatur 21,0 MV, max. 21,5 MV. Druck auf 250 Atmosphären erhöht.
3.10.41	Einspritzung auf 600 kg und Druck auf 280 Atmosphären erhöht. Einspritzprodukt Mischung aus Produkt A + Abstreifer (85 : 15)
4.10.41.	Wassereinspritzung vor Regenerator II auf 50 Ltr. erhöht, Einspritzprodukt: Mischung aus Produkt A + b-Produkt (90 : 10).
5.10.41	Einspritzprodukt: Mischung aus Produkt A + b-Produkt (95 : 5).
6.10.41	Einspritzprodukt: Produkt A.
9.10.41	Ofengasmenge auf 1700 cbm/Std. reduziert.
10.10.41	Ofengasmenge auf 1600 cbm/Std. reduziert.
14.10.41	Auf Einspritzprodukt B umgestellt.
15.10.41	Mittlere Ofentemperatur um 0,2 MV auf 21,2 MV erhöht, Ofengasmenge 1600 cbm/Std.
16.10.41	Einspritzung auf 450 kg zurückgenommen. Ofengasmenge auf 1200 cbm/Std. reduziert.
20.10.41	Einspritzung auf Mittelöl aus Scholven + s-Benzin (1:0,5) umgestellt.
22.10.41	Wasser vor Regenerator II auf 80 Ltr./Std. erhöht.
24.10.41	Einspritzung auf Produkt A umgestellt, Einspritzung auf 600 kg/Std. erhöht.

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

Ausbaubefund des Kontaktes.

Der Kontakt ist fest und von guter Formbeschaffenheit.

Die Festigkeitswerte des Kontaktes sind folgende:

	Mindestwert	Höchstwert	Mittelwert
Einbau 18.9.41.	190	320	320
Ausbau 21.11.41.	120	175	212

1) Einspritzprodukt besteht aus Mischung Produkt B + 5 % b-Produkt aus Produkt B mit Anilinpunkt + 38°C.

Betriebsbedingungen.

Fahrweise des Ofens:	von oben nach unten.
Kontaktvolumen:	750 Ltr.
Ofentemperatur: mittlere	408-418°C (21,0-21,6 MV bei 40° Klemmentemperatur)
Durchsatz kg/Ltr.Kontakt und Stunde:	0,60 - 0,81
Gesamtdruck Atmosphären:	280 - 290
Wasserstoff-Partialdruck:	240 - 247
Ofengas cbm/kg Einspritzung:	2,65 - 2,90
Kaltgas cbm/kg Einspritzung:	1,1 - 1,4

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

Betriebsergebnisse.

Benzinkonzentration - 175°C:	30 - 40 %
% Benzin -100°C	23 - 30
Oktanzahl: Research-Methode:	62 - 64
Motor-Methode:	62
Motor-Methode + 0,12 Vol.% Pb	83
Anilinpunkt vom b-Mittelöl > 175°C	46 - 52°C
Phenole im b-Mittelöl > 175°C	<0,01 %
Stickstoff im b-Mittelöl >175°C	0,005 - 0,01 %
Spez.Gewicht des b-Mittelöles/15°C	0,880
Vergasung auf Einspritzung	2,1 %.

Die Betriebsergebnisse einzelner Tage sind im anliegenden Kurvenblatt ersichtlich.

Betriebseinrichtung.

In einem 12 m langen, 500 mm ø Ofen waren 750 Ltr. Kontakt (7846 W 250) als 10 mm Pillen in 6 Abschnitten eingefüllt.

Abschnitt	1	100 Ltr.
"	2	135 "
"	3	135 "
"	4	135 "
"	5	135 "
"	6	110 "
Zus.		750 Ltr. = 556,8 kg.

Die Aufheizung des eingehenden Gases und Produktes wurde in zwei 300 mm ø, 7,7 m langen Regeneratoren und einem elektrisch beheizten Vorheizer, bestehend aus 10 Rohren 24/44,5 ø N10 und 1 Rohr 28/48 ø N8, 10 m lang, durchgeführt.

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

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

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

Tabelle 1.

Untersuchungen des Einspritzproduktes A.

Datum	8.10.41	14.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,916	0,914
Anilinpunkt I °C	-6,1	-7,8
Phenole %	13,82	13,0
Jodzahl	65,9	68,6
Siedeanalyse (100g Engler)		
Siedebeginn °C	62	62
% -70°C	1,61	1,60
% -100°C	6,70	6,53
% -125°C	11,47	11,12
% -150°C	16,72	17,22
% -180°C	26,06	26,21
% -200°C	35,78	34,21
% -225°C	46,88	46,35
% -250°C	59,80	58,44
% -275°C	73,10	72,38
% -300°C	87,42	87,71
Endpunkt °C/%	321/96,40	320/96,41
Rückstand %	3,00	3,00
Verlust %	0,60	0,59
Elementaranalyse		
% C	85,02	85,35
" H	10,67	10,53
" O	3,29	3,23
" N	0,77	0,61
" S	0,24	< 0,27
" Cl	< 0,01	< 0,01
Heizwert cal	9433	9431
Verbrennungswärme cal	10009	10000

Tabelle 1a.

Untersuchungen des Einspritzproduktes A, entphenoliert.

Produkt A, entphenoliert vom 8.10.41.

Spez.Gewicht/15°C	0,889
Anilinpunkt I	-5,2°C
Ungesättigte %	12,6

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gewicht 15°C	Anilinpunkt I °C
⇦ 75 °C			
75 ⇨ 100 °C	11,6	0,730	+35,8
100 ⇨ 120 °C	4,6	0,779	+22,6
120 ⇨ 140 °C	4,3	0,798	+16,7
140 ⇨ 160 °C	4,3	0,827	+ 8,7
160 - 180 °C	5,2	0,855	+ 1,2
180 - 200 °C	6,2	0,880	- 5,2
200 ⇨ 225 °C	8,7	0,920	-17,8
225 - 250 °C	11,8	0,939	-24,8
250 - 275 °C	13,8	0,960	-27,8
275 ⇨ 300 °C	12,6	0,980	-30,2
Endpunkt °C/%	320°/8,2	1,000	-29,4
Rückstand %	5,1	1,004/50°C	
Verlust %	2,9		

Produkt A, entphenoliert vom 14.10.41.

Spez.Gewicht/15°C	0,888
Anilinpunkt I °C	-5,8
Ungesättigte %	11,0

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gewicht 15°C	Anilinpunkt I °C
⇦ 100 °C	12,0	0,730	+ 35,4
100 - 120 °C	6,4	0,775	+ 23,0
120 - 140 °C	4,0	0,796	+ 16,4
140 - 160 °C	5,0	0,819	+ 10,6
160 - 180 °C }	5,3	0,860	- 0,2
180 - 200 °C }			
200 - 225 °C	14,3	0,897	- 11,8
225 - 250 °C	7,8	0,930	- 20,6
250 - 275 °C	15,4	0,955	- 23,8
275 ⇨ 300 °C	13,0	0,976	- 27,6
300 ⇨ 320 °C	11,1	0,992	- 28,6
Rückstand %	6,5	0,992/50°C	
Verlust %	-		

Tabelle 2.

Untersuchungen des Abstreifers des Vorhydrierungsofens Kammer 501 aus Produkt A.

Datum	8.10.41	14.10.41.
Spez.Gewicht/15°	0,828	0,825
Anilinpunkt I	+ 43,2 °C	+ 45,5 °C
Jodzahl	9,2	6,7
Heizwert cal	10 220	10 265
Verbrennungswärme	10 938	11 001
Siedeanalyse (100 gr. Engler)		
Siedebeginn °C	60	58
% - 70°C	1,09	0,96
% -100°C	7,89	6,25
% -125°C	19,22	18,47
% -150°C	30,45	29,40
% -180°C	42,12	41,00
% -200°C	52,37	50,31
% -225°C	63,95	60,66
% -250°C	77,10	73,24
% -275°C	90,30	87,09
% -300°C	98,10	96,79
Endpunkt °C/%	300/98,10	98,48
Rückstand %	1,65	1,50
Verlust %	0,25	0,02
3 kg-Zerlegung		
% < 175°C	42,5	43,7
% > 175°C	57,2	56,1
% Verlust	0,3	0,2
Elementaranalyse		
% C	86,74	86,47
H	13,30	13,66
O	0,00	0,00
N	0,023	0,027
S	< 0,01	< 0,01
Cl	< 0,01	< 0,01

Tabelle 2a.

Zerlegung des Abstreiferproduktes in Fraktionen.

Abstreiferprodukt vom 8.10.41.

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gew. $+15^0$	Anilin-punkt I °C	Anilin-punkt II °C
- 75 °C	5,6	0,675	-	-
75 - 100 °C	11,0	0,753	+ 39,4	+ 42,6
100 - 120 °C	8,6	0,769	+ 40,0	+ 46,8
120 - 140 °C	5,8	0,781	+ 42,8	+ 50,7
140 - 160 °C	7,4	0,801	+ 42,5	+ 51,7
160 - 180 °C	5,3	0,825	+ 41,8	+ 51,2
180 - 200 °C	11,2	0,842	+ 42,3	+ 50,7
200 - 225 °C	9,7	0,865	+ 43,7	
225 - 250 °C	8,3	0,880	+ 45,5	
250 - 275 °C	14,9	0,900	+ 48,8	
275 - 300 °C	7,5	0,910	+ 51,3	
Rückstand %	3,4	0,916	+ 58,3	
Verlust %	1,3			

Abstreiferprodukt vom 14.10.41.

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gew. $+15^0$	Anilin-punkt I °C	Anilin-punkt II °C
- 70 °C	4,0	0,675	-	-
70 - 100 °C	13,3	0,745	+ 40,8	+ 43,2
100 - 120 °C	8,0	0,768	+ 41,8	+ 46,0
120 - 140 °C	6,1	0,785	+ 44,4	+ 50,4
140 - 160 °C	6,0	0,799	+ 44,2	+ 51,3
160 - 180 °C	8,1	0,825	+ 43,5	+ 50,2
180 - 200 °C	9,1	0,845	+ 44,3	+ 50,6
200 - 225 °C	4,9	0,863	+ 47,3	
225 - 250 °C	12,9	0,875	+ 48,5	
250 - 275 °C	14,4	0,892	+ 50,8	
275 - 300 °C	8,8	0,906	+ 54,2	
Rückstand %	4,2	0,913	+ 61,2	
Verlust %	0,2			

Tabelle 3.

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

Benzin			b-Mittelöl		
Datum	8.10.41.	14.10.41	Datum	8.10.41	14.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,763	0,766	Spez.Gewicht/15°C	0,883	0,881
Anilinpunkt I °C	+ 41,8	+ 42,9	Anilinpunkt I °C	+ 47,3	+ 50,2
Anilinpunkt II °C	+ 47,3	+ 47,0	Jodzahl	8,5	9,7
Kupfer-Streifen	gut	gut	Ungesättigte %	-	0,0
Doktortest	negativ	negativ	Heizwert cal	10 152	10 196
Kupfer-Schale + Pb, mg	0,9	1,8	Verbrennungswärme cal	10 862	10 881
Dampfdruck atm	0,386	0,348	Siedekurve		
Ungesättigte %	0,25	0,0	(100 g Engler)		
Brechung $n_D 20°$	1,4218	1,4222	Siedebeginn °C	192	198
Jodzahl	1,9	1,6	% -200 °C	0,99	0,74
Heizwert cal	10 411	10 381	% -225 °C	30,12	25,31
Verbrennungswärme cal	11 187	11 156	% -250 °C	55,52	52,89
Oktanzahl:			% -275 °C	80,45	78,81
Research-Methode + 0,12Pb	64/-	63,0/-	% -300 °C	94,31	93,36
Motor-Methode + 0,12 Pb	62,7/82,5	61,5/83,0	Endpunkt °C/%	313/98,37	312/96,81
Bombentest	gut	gut	Rückstand %	1,35	2,60
Glasschale mg vorher	0,4	0,7	Verlust %	0,28	0,59
" mg nachher	2,0	12,9			
Siedekurve A.S.T.M.			Elementaranalyse.		
Siedebeginn °C	50	54	% C	86,92	86,59
% - 60 °C	1,0	0,5	% H	13,02	12,65
% - 70 °C	2,2	2,0	% O	0,03	0,68
% - 80 °C	6,8	7,0	% N	0,011	0,028
% - 90 °C	15,0	15,0	% S	<0,01	<0,01
% -100 °C	29,5	29,0	% Cl	<0,01	<0,01
% -110 °C	46,5	45,0			
% -120 °C	59,0	58,0			
% -130 °C	68,0	67,8			
% -150 °C	85,0	85,0			
% -160 °C	92,5	91,0			
% -170 °C	96,0	95,0			
Endpunkt °C/%	175/98	176/98			
Rückstand %	1,2	1,2			
Verlust %	0,8	0,8			
Zusammensetzung des Benzines:					
Paraffine %	23,5	23,0			
Naphthene %	69,0	72,0			
Aromaten %	7,0	5,0			
Ungesättigte %	0,5	0,0			
Elementaranalyse.					
% C	85,69	85,69			
% H	14,37	14,35			
% O	0,00	0,00			
% N	0,020	0,030			
% S	<0,01	<0,01			
% Cl	<0,01	<0,01			

Tabelle 4.

Untersuchungen des Einspritzproduktes B.

Datum	16.10.41	19.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,936	0,936
Anilinpunkt I °C	-13,6	-12,8
Phenole %	11,5	15,7
Jodzahl	76,0	76,1
Siedeanalyse (100 gr Engler)		
Siedebeginn °C	59	56
% - 70 °C	1,27	1,10
% -100 "	3,25	3,47
% -125 "	6,17	6,56
% -150 "	10,44	10,93
% -175 "	16,14	16,41
% -180 "	17,37	17,90
% -200 "	24,22	25,24
% -225 "	39,87	42,31
% -250 "	55,50	56,36
% -275 "	71,20	70,42
% -300 "	86,50	86,47
% -320 "		96,47
Endpunkt °C %	322/97,99	320/96,47
Rückstand %	1,96	2,65
Verlust %	0,05	0,88
Elementaranalyse		
% C	86,00	85,96
H	9,91	9,96
O	2,73	3,00
N	0,82	0,79
S	0,53	0,28
Cl	0,01	0,011
Heizwert cal	9460	9448
Verbrennungswärme cal	9995	9983

Tabelle 4a.

Untersuchungen des Einspritzproduktes B, entphenoliert.

Produkt B, entphenoliert vom 16.10.41.

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

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gewicht 15°C	Anilinpunkt I °C
- 100 °C	6,7	0,730	+ 37,2
100 - 120 °C	4,3	0,757	+ 25,1
120 - 140 °C	3,7	0,797	+ 18,0
140 - 160 °C	2,2	0,825	+ 9,8
160 - 180 °C	5,1	0,854	+ 0,4
180 - 200 °C	4,7	0,892	- 7,3
200 - 225 °C	7,8	0,924	- 18,6
225 - 250 °C	17,6	0,948	- 22,4
250 - 275 °C	13,0	0,964	- 27,8
275 - 300 °C	16,8	0,974	- 28,8
300 - 316 °C	10,7	1,006	- 28,4
Rückstand %	7,0	1,026	-
Verlust %	0,4		

Produkt B, entphenoliert vom 19.10.41.

Spez.Gewicht/15°C	0,924
Anilinpunkt I	-10°C
Ungesättigte %	10,5

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gewicht 15°C	Anilinpunkt I °C
- 100 °C	6,75	0,722	+ 40,5
100 - 120 °C	6,10	0,776	+ 25,5
120 - 140 °C	1,50	0,796	+ 18,8
140 - 160 °C	4,00	0,838	+ 6,1
160 - 180 °C			
180 - 200 °C	6,00	0,874	- 2,1
200 - 225 °C	10,25	0,912	- 14,8
225 - 250 °C	13,80	0,944	- 22,4
250 - 275 °C	15,90	0,961	- 26,8
275 - 300 °C	17,25	0,982	- 29,8
300 - 324 °C	14,10	1,002	- 29,4
Rückstand %	4,05	1,037	
Verlust %	0,30		

Tabelle 5.

Untersuchungen des Abstreifers aus Produkt B.

Datum	16.10.41	19.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,840	0,849
Anilinpunkt I	+ 44,5	+ 46,5
Jodzahl	8,1	4,6
Heizwert cal	10 227	10 197
Verbrennungswärme cal	10 955	10 921
Siedeanalyse (100 gr Engler)		
Siedebeginn °C	63	70
% - 70°C	0,45	-
% -100 °C	5,56	2,75
% -125 °C	14,50	8,70
% -150 °C	23,25	15,97
% -170 °C	32,27	
% -180 °C	36,13	26,60
% -200 °C	43,70	37,78
% -225 °C	58,60	55,45
% -250 °C	72,00	71,02
% -275 °C	86,99	88,35
% -300 °C	95,43	96,20
Endpunkt °C/%	302/97,33	302/97,82
Rückstand %	1,75	2,00
Verlust %	0,92	0,18
3 kg-Zerlegung		
% - 175 °C	37,3	26,9
% > 175 °C	62,4	72,4
Verlust %	0,3	0,7
Elementaranalyse		
% C	86,51	86,52
H	13,49	13,40
O	0,00	0,04
N	nicht nachweisbar	0,024
S	< 0,01	< 0,01
Cl	< 0,01	< 0,01

Tabelle 5a.

Zerlegung des Abstreifers aus Produkt B in Fraktionen.

Abstreiferprodukt vom 16.10.41.

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gew. $\frac{15^0}{4^0}$ C	Anilinpunkt I °C
- 70 °C	3,6	0,664	-
70 - 100 °C	9,4	0,753	+ 39,2
100 - 120 °C	5,7	0,769	+ 40,9
120 - 140 °C	5,0	0,782	43,5
140 - 160 °C	6,0	0,799	+ 43,5
160 - 180 °C	6,5	0,830	+ 42,7
180 - 200 °C	13,8	0,850	+ 42,2
200 - 225 °C	4,3	0,866	+ 45,4
225 - 250 °C	13,6	0,874	+ 48,3
250 - 275 °C	17,6	0,890	+ 50,9
275 - 300 °C	9,5	0,904	+ 54,5
Rückstand %	4,6	0,912	-
Verlust %	0,4		

Abstreiferprodukt vom 19.10.41.

Fraktionen	Gew.%	Spez.Gew. $\frac{15^0}{4^0}$ C	Anilinpunkt I °C
- 70 °C	1,4	0,660	-
70 - 100 °C	7,7	0,757	+ 39,0
100 - 120 °C	3,7	0,764	+ 41,0
120 - 140 °C	3,6	0,782	+ 43,0
140 - 160 °C	4,9	0,799	+ 43,3
160 - 180 °C	8,9	0,825	+ 42,9
180 - 200 °C	15,4	0,853	+ 43,6
200 - 225 °C	11,0	0,863	+ 47,0
225 - 250 °C	6,9	0,874	+ 50,7
250 - 275 °C	21,7	0,895	+ 52,8
275 - 300 °C	10,0	0,902	+ 55,6
Rückstand %	4,0	0,910	-
Verlust %	0,8		

Tabelle 6.

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

Benzin		
Datum	16.10.41	19.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,773	0,777
Anilinpunkt I °C	+ 41,0	+ 41,2
Anilinpunkt II °C	+ 46,3	+ 46,2
Kupfer-Streifen	gut	gut
Doktortest	negativ	negativ
Kupfer-Schale % Pb mg	3,1	4,6
Dampfdruck atm	0,358	0,348
Ungesättigte %	0,0	0,5
Brechung $n_D/20°$	1,4268	1,4261
Jodzahl	2,5	1,1
Heizwert cal	10 370	10 367
Verbrennungswärme cal	11 135	11 125
Oktanzahl:		
Research-Methode + 0,12Pb	61,0/83,0	62,0/-
Motor-Methode + 0,12 Pb	60,7/82,7	62,7/81,7
Bombentest	gut	gut
Glasschale vorher mg	0,0	0,5
" nachher mg	8,0	5,8
Siedekurve A.S.T.M.		
Siedebeginn °C	51	58
% - 60 °C	0,8	-
% - 70 °C	2,0	2,0
% - 80 °C	6,0	3,0
% - 90 °C	13,0	8,0
% -100 °C	25,0	20,0
% -110 °C	40,0	36,0
% -120 °C	53,0	51,0
% -130 °C	63,0	63,0
% -140 °C	[illegible]	[illegible]
% -150 °C	79,0	81,0
% -160 °C	88,5	88,0
% -170 °C	93,0	93,0
Endpunkt °C/%	179/97,5	182/98,2
Rückstand %	1,5	1,3
Verlust %	1,0	0,5
Zusammensetzung des Benzins:		
Paraffine %	20,0	20,0
Naphthene %	73,0	72,5
Aromaten %	7,0	7,0
Ungesättigte %	0,0	0,5
Elementaranalyse.		
% C	86,03	85,90
% H	14,16	14,03
% O	0,00	0,02
% N	nicht nachweisbar	0,026
% S	<0,01	<0,01
% Cl	<0,01	<0,01

b-Mittelöl		
Datum	16.10.41	19.10.41
Spez.Gewicht/15°C	0,879	0,848
Anilinpunkt I °C	+ 48,7	+ 46,2
Jodzahl	9,4	5,5
Ungesättigte %	-	0,35
Heizwert cal	10 861	
Verbrennungswärme cal	11 163	
Siedekurve (100 g Engler)		
Siedebeginn °C	195	191
% -200 °C	0,84	2,41
% -225 °C	25,73	32,37
% -250 °C	53,13	58,37
% -275 °C	78,93	84,14
% -300 °C	94,13	95,27
Endpunkt °C/%	315/97,93	309/97,97
Rückstand %	2,00	1,60
Verlust %	0,07	0,43
Elementaranalyse.		
% C	87,02	86,72
% H	12,93	12,94
% O	0,02	0,24
% N	0,012	0,081
% S	<0,01	<0,01
% Cl	<0,01	<0,01

035

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe der Vergasung.

	Vol.%	Gew.%
C_2H_4	0,07	0,05
C_3H_6	0,06	0,07
C_4H_8	0,12	0,18
CH_4	38,95	17,50
C_2H_6	12,40	10,40
C_3H_8	17,90	22,20
C_4H_{10}	30,50	49,60

Das mittlere C der Gesamtvergasung beträgt 2,40.

Hochdruckversuche
F/Lu 558.

Ps /
7.6.1943 Tro/Le.

(26)

Kopie ϕ

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Die Aktivitäts-Spitze bei 5058.

Das Abklingen der Spitzenaktivität bei Katalysator 5058 wurde in einem 00 cm^3 Ofen unter folgenden Bedingungen geprüft:

Produkt: Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven P 1271

Druck: 250 at
Durchsatz: 1,0 kg/Liter Kat./Stde.
Wasserstoff: 3 m^3/ kg Einspritzung
Produktpartialdruck: ca. 15 at
Temperatur: 20,0 MV = 391°C .

Nach normaler Reduktion des Kontaktes wurde der Ofen direkt mit voller Belastung angefahren und alle 1 bis 2 Stunden das Anfallprodukt getrennt aufgefangen. Die Untersuchungsergebnisse dieser Produkte sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Betriebs-stunden	Menge Anfall g	spez.Gew. Anfall	% Di bis 150°	% EI bis 180°	Anilinpunkt -150°	Anilinpunkt >150°	Phenole % Prod.
2	44	0,755	55	73	51,5	54,5	
3	155,5	0,776	47	64	48,7	51	
4	142	0,764	52	73,5	49,8	54	0,016
5	151	0,794	36	53	45	49,5	
6	163	0,804	32	49,3	42,5	46	
7	181	0,806	30	45,5	41,5	47,2	0,024
8	167	0,812	27	44	40,6	46,2	
9 + 10	180	0,828	23	39	34,5	45	
11 + 12	179	0,820	22	39,5	38,5	46	0,020
13 + 14	182	0,818	25	42	38,5	43	
15 + 16	194	0,826	22,5	39	36,5	45	

Die Zahlen der Tabelle sind in anliegender Zeichnung kurvenmässig dargestellt.

gez. Peters
gez. Trofimov

040

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Abschrift. Le.

Der Beauftragte für den Vierjahresplan
Der Generalbevollmächtigte
für Sonderfragen der chem.Erzeugung

Berlin W 9, den 5.Aug.1943.
Saarlandstrasse 128.

Zeichen: Min.Öl P Dr.Becker/Sa.
Tgb.Nr. 5776=43 g
Betr.: Wolframbedarf für Benzinkontakte.

Eilbrief

An
I.G.Farbenindustrie A.G.
z.Hd. Herrn Dir. Dr. P i e r
L u d w i g s h a f e n

In der Anlage übersende ich Ihnen Abschrift eines Aktenvermerks über die Besprechung am 19.7.43 betr. Wolframbedarf für Benzinkontakte und bitte um beschleunigte Stellungnahme hierzu.

Heil Hitler!

Im Auftrag
gez. Dr.Altpeter

-1- Anlage

83.

041

Abschrift. Le.

Abschrift

Reichsminister
für Bewaffnung und Munition
Rüstungsamt / Ro

Geheim

Berlin, den 21.Juli 1943.

Aktenvermerk

über
Besprechung am 19.7.1943 bei Rü-A/Ro
Betr. Wolframbedarf für Benzinkontakte.

Anwesend:	Min.Rat Wißmann	Rü-A/Ro
	Oberreg.Baurat Schwabe	"
	Reg.Baurat Schneider	"
	Dr.Kranepuhl	Gebechem
	Dr.Becker	"
	Dr.Langheinrich	IG-Kontaktherstellung
	Dr.Klockmann	Arbeitsgemeinschaft Hydrierung, Synthese u.Schwelung (Asyn)

- - - - - -

A.Kontaktsorten.

1.) Kontakt 5058 (Hochwolframhaltiger Hochleistungskontakt)
Schüttgewicht = 2,5; W-Inhalt = 100 % WS_2 = 80 % W;
z.Zt. eingebaut etwa 840 t mit 670 t W-Inhalt; für 1944 vorgesehene Einbaumenge = 550 t mit etwa 440 t W-Inhalt;
Lebensdauer = etwa 1 Jahr;
Laufender Verschleiss = 15 % bei Regenerierung
(bei W-Rückgewinnung über Fe-W höchstens 10 % W-Verlust).
Verwendungsnotwendigkeit richtet sich nach den zu erzeugenden Mineralölprodukten und den Eigenheiten des Erzeugungs-Verfahrens des betreffenden Werkes; Hauptverbraucher ist die Anlage Zeitz mit einer jährlichen Einbaumenge von 360 t Kontakt mit etwa 290 t W-Inhalt; Austausch in Zeitz durch Wolfram-verdünnten Kontakt vorläufig nicht möglich.

2.) Kontakt 8376(W-verdünnter Hochleistungskontakt auf Tonerde-basis)
Schüttgewicht = 1,0; W-Inhalt = 20 - 25 % (genauer Prozentgehalt konnte noch nicht angegeben werden)
z.Zt. eingebaut = 240 t mit ca. 53 t W,
wird im techn.Großbetrieb erprobt
1944 werden voraussichtlich eingebaut: 400-450 t mit etwa 88-100 t W;

Lebensdauer auf 1 Jahr geschätzt; laufender Verschleiß bei Regenerierung mit 15 % angenommen.
Verwendung: Austausch-Kontakt für 5058. Versuche bisher günstig, abschliessendes Urteil erst Ende 1943 möglich. Angabe, von welchem Zeitpunkt ab 5058 in vollem Umfange durch 8376 ersetzt werden kann, ist noch nicht möglich.

3.) Kontakt 6434 (Wolfram-verdünnter Kontakt für Gas-Phase)
Schüttgewicht = 1,o. W-Inhalt = 8%.
z.Zt. eingebaut = 400 t mit etwa 32 t W-Inhalt
1944 für Einbau möglich höchstens 450 t mit etwa 36 t W-Inh.
Lebensdauer etwa 1 Jahr.
Laufender Verschleiß = 100 %, da der verbrauchte Kontakt nicht regenerierbar. W-Rückgewinnung nur durch Aufbereitung für WO_3-Erzeugung mit etwa 50% W-Ausbringen oder über Fe-W-Erzeugung mit etwa 90 % W Ausbringen.
Zurzeit ist eine Menge an verbrauchtem Kontakt mit etwa 35 t W-Inhalt greifbar.

B. Wolframbedarf IV./43 für Benzin-Kontakte.

Die Höhe des W-Bedarfs für IV./43 für Benzin-Kontakte ergibt sich

1. aus der notwendigen Kontaktbevorratung

während an dem Kontakt 6434 ausreichende Vorräte vorhanden sind (etwa für 1 Jahr), ist die Vorratslage bei dem Kontakt 5058 unzureichend.
Die notwendige Vorratsmenge an Kontakt 8376 richtet sich nach dem Ergebnis der Versuche zum Austausch von Kontakt 5058. Bevorratung kann also erst nach Vorliegen der Versuchsergebnisse festgelegt werden. Die Herstellung des Kontaktes würde dann successive aus dem nach Verbrauch zum Ausbau kommenden Kontakt 5058 erfolgen.
Von Rü-A/Ro wird folgende Bevorratung mit Kontakt 5058 als notwendig anerkannt:

a) gegen normale Betriebsstörungen bei den Hydrierwerken für jedes Werke eine Kammerfüllung
u.zw. ergibt sich unter Berücksichtigung der W-Verluste in Höhe von 8% bei der WO_3-Herstellung und in Höhe von 6% bei der Kontakt-Herstellung aus WO_3:

Werk	Zahl der Öfen mit Kontakt 5058 in einer Kammer	Kontakt-menge in t	W-Inhalt im Kontakt t	W-Verlust in t	W-Bedarf im Erz (65% WO_3) in t
Zeitz	3	60	48	7	55,0
Leuna	1	20	16	2,5	18,5
Scholven	2	40	32	5,0	37,0
Gelsenberg	2	40	32	5,0	37,0
Pölitz	1	20	16	2,5	18,5
Wesseling	1	20	16	2,5	18,5
Brüx	1	20	16	2,5	18,5
Blechhammer	1	20	16	2,5	18,5
Summe	12	240	192	29,5	221,5

b) Zur Vorbeugung gegen Erzeugungsausfälle der Hydrierwerke durch Fliegerschäden bei den Kontaktfabriken ein 3-Monats-Vorrat

das sind $\frac{840 \cdot 3}{12}$ = 210 t Kontakt mit 168 t W-Inhalt = 195 t Bedarf an W im Erz (= 65% WO_3).

Für Bevorratung mit Kontakt 5058 wird von Rü-A/Ro anerkannt:

gemäss Ziff.a) 240 t Kontakt mit 192 t W-Inhalt = 221 t W-Bedarf im Erz

gemäss Ziff.b) 210 t Kontakt mit 168 t W-Inhalt = 195 t W-Bedarf im Erz

Summe = 450 t Kontakt mit 360 t W-Inhalt = 416 t W-Bedarf im Erz.

Davon sind die vorhandenen Bestände von 205 t Kontakt bei den Hydrierwerken und 95 t Kontakt bei den Kontakt-Fabriken abzusetzen, und zwar:

300 t Kontakt mit 240 t W-Inhalt = 280 t W-Bedarf im Erz

so dass für Bevorratung noch hergestellt, bzw. an Erz noch bereitgestellt werden müssen:

150 t Kontakt mit 120 t W-Inhalt = 140 t W-Bedarf im Erz

= etwa 280 t W-Erz (65% WO_3)

2.) aus dem laufenden Kontaktverbrauch:

a) an Kontakt 5058

in 3 Monaten kommen $\frac{840 \cdot 3}{12}$ = 210 t Kontakt mit 168 t W-Inhalt zur Regenerierung; bei 15% Regenerationsverlust und 14%

W-Verarbeitungsverlust bei WO_3- und Kontaktherstellung aus WO_3 ergibt sich der Bedarf an W im Erz mit $\frac{168.0,15}{0,86}$ =

29 t W im Erz = 55 t W-Erz (65 % WO_3)

b) an Kontakt 8376

Die entsprechenden Zahlen für den Kontakt 8376 sind:

zu regenerierende Menge = $\frac{240.3}{12}$ = 60 t Kontakt m.13 t W-Inhalt

W-Bedarf im Erz = $\frac{13.0,15}{0,86}$ = 2,3 t = etwa 5 t W-Erz (65 % WO_3)

c) an Kontakt 6434

zu regenerierende Menge $\frac{400 \cdot 3}{12}$ = 100 t Kontakt mit 8 t W-Inhalt;

W-Bedarf im Erz = $\frac{8.1,0}{0,86}$ = 9,3 t = 19 t W-Erz (65 % WO_3)

Bezüglich W-Rückgewinnung vergleiche Ziffer A 3.

Dem GB Chem ist demnach für IV/43 für die Kontaktherstellung ein W-Bedarf in Höhe von insgesamt

gemäss Ziffer 1)	= 140 t W =	280 t W-Erz (65 % WO_3)
gemäss Ziffer 2)	= 40,6t W =	80 t W-Erz (65 % WO_3)
Summe:	180,6t W =	380 t W-Erz (65 % WO_3)
=	60 moto W =	120 moto W-Erz (65 % WO_3)

zuzuerkennen.

Unter Berücksichtigung der Kapazitäten der Kontaktfabriken ist vom GB Chem für IV/43 ein Bedarf von 48,8 W = ca. 100 moto W-Erz für Kontaktbevorratung und Verschleiss angemeldet worden. Rü-A/Ro wird bei der Zentralen Planung die Zuteilung dieser Menge befürworten.

Bei Zuteilung dieses Bedarfs wird die Wolfram-Bilanz nur mit 48,8 minus 10,3 = 38,5 moto W belastet, da an verbrauchtem Kontakt 6434 für die Erzeugung von Ferrowolfram 450 t Kontakte mit 35 t W-Inhalt entsprechend 31 t W in Ferro-Wolfram zur Verfügung stehen (vergl. Ziff. A 3).

Die für die notwendige Kontaktbevorratung erforderliche Restmenge an W in Höhe von 11,2 moto W muss für I/44 zusätzlich zu der für die Abdeckung des laufenden Verschleisses benötigten Menge bereitgestellt werden.

C. Voraussichtlicher W-Einsatz 1944 für Benzinkontakte.

Der W-Bedarf für 1944 wird voraussichtlich betragen:

Für etwa 200 t neuen Kontakt 8376		60 t W i.Erz
" " 50 t " " 6434		5 t " " "
Für Ausgleich der Verluste bei der Regenerierung von 550 t Kontakt 5058	$\frac{440 \cdot 0,15}{0,86} =$	72 t " " "
450 t " 8376	$\frac{100 \cdot 0,15}{0,86} =$	18 t " " "
450 t " 6434	$\frac{36 \cdot 1,0}{0,86}$	42 t " " "
		197 t W i.Erz

Einschliesslich einer geringen W-Menge für Sonderkontakte ist mit meinem Bedarf von 200 t = 17 moto W im Erz zu rechnen. Dieser Bedarf erhöht sich für I/44 um die für die notwendige Kontaktbevorratung noch benötigte Restmenge von 11 moto (vgl.Ziff.B Seite 4 unten) auf 28 moto im Erz, sodass insgesamt für 1944 etwa 235 t W im Erz für die Herstellung von Kontakten eingesetzt werden müssen. Die W-Bilanz für 1944 wird bei Zuteilung in dieser Höhe höchstens mit 200 t W belastet, da 1944 an verbrauchtem Kontakt 6434 mindestens 450 t mit etwa 35 t W für die Erzeugung von Fe-W anfallen.

D. W-Einsatz für Benzinkontakte ab 1945.

Die künftige Entwicklung des W-Einsatzes für Benzinkontakte hängt davon ab, ob und von welchem Zeitpunkt ab der Kontakt 5058 durch den Kontakt 8376 in voller Höhe ausgetauscht werden kann. Unter der Annahme, dass dieser Austausch ab 1945 möglich ist, ergibt sich W-mässig:

Die Bestände an fertigem einsatzfähigem Kontakt belaufen sich Anfang 1945 auf

450 t Kontakt aus der Bevorratung IV/43 u.I/44	
245 t " " "	Senkung der Kontaktmenge 1943 von 840 t auf 550 für 1944 abzüglich 15% Verschleiß bei der Regenerierung.

Summe: 695 t Kontakt mit 556 W-Inhalt

Dazu kommen die Bestände an fertigem Kontakt 6434 in Höhe von etwa 400 t mit etwa 32 t W-Inhalt. Insgesamt steht aus den Beständen in fertigem Kontakt also eine W-Menge von 556 + 32 = 588 t zur Verfügung.

Weiterhin ist aus den zum Ausbau kommenden 550 t Kontakt 5058 nach Abbug des Regenerationsverlustes eine W-Menge von 550.0,8.0,85 = 375 t verfügbar, insgesamt also 588 + 375=963 t
Davon geht der Bedarf für die Herstellung von $\frac{550}{2,5}$ = 220 t

neuem Kontakt 8376 in Höhe von $\frac{220,0,22}{0,86}$=42 t ab , so dass
für die Deckung des laufenden Verschleisses der eingebauten Kontakt 8376 und 6434 verbleiben

963 - 42 = 921 t W

Der laufende W-Bedarf für die Deckung des Regenerierungsverlustes beträgt:

Für 450 + 220 = 670 t Kontakt 8376	$\frac{670 \cdot 0,22 \cdot 0,15}{0,86}$	=26 jato
für 450 t Kontakt 6434	$\frac{450.0,08.1,0}{0,86}$ =	42 "
	Insgesamt	68 jato

d.h. aus der W-Menge, die dem Gebechem in Kontakten Ende 1944 zur Verfügung steht, könnte der W-Bedarf für die Kontakte 8376 u.6434 ohne Belastung der W-Bilanz für $\frac{921}{68}$ = 13,5 Jahre gedeckt werden, wobei Ende jeden Jahres aus verbrauchtem Kontakt 6434 für die Erzeugung von Fe-W 32 t W (in Fe-W gerechnet) zurückfliessen. Die bis Ende 1944 in Kontakt 5058 investierte W-Menge stellt eine Reserve dar, auf die gegebenenfalls zugunsten des metallurgischen Sektors zurückgegriffen werden kann.

E. Maßnahmen zur Sicherstellung sparsamsten W-Einsatzes für Kontakte

1.) Bei der WO_3-Erzeugung

Ausgangsmaterial für die Herstellung der Benzinkontakte ist WO_3. Die benötigten WO_3-Mengen werden z.Zt. ausschliesslich in Bitterfeld erzeugt. Je nach Belastung der WO_3-Anlage in Bitterfeld sollen die W-Verluste bei der Umarbeitung von Erz auf WO_3 zwischen 8-20% betragen. Zurzeit bestehen bereits für die Kontaktfabriken nach Angabe des Gebechem u. der Asyn Schwierigkeiten, aus Kapazitätsgründen in Bitterfeld WO_3 in dem erforderlichen Umfange zu erhalten.
Da bei der vorgesehenen Bevorratung mit Kontakt 5058 (vgl. Ziff.B) die WO_3-Anlage in Bitterfeld stärkstens belastet werden wird, muss von der Fachabteilung Ferro-Legierungen beschleunigt geprüft werden, welche anderen WO_3-Anlagen zur Vermeidung einer Vergeudung von W bei der Umarbeitung von Erz auf

WO_3 über den normalen Verlustsatz von 8 % hinaus zur Erzeugung der in IV/43 und I/44 benötigten WO_3-Menge für Kontakte heranzuziehen sind. Von der Fachabteilung wäre je nach Ergebnis der Prüfung das Erforderliche zu veranlassen.

2.) Bei Aufarbeitung verbrauchter Kontakte

a) Kontakt 6434

Wie bereits unter Ziff.A 3) vermerkt, steht zurzeit eine Menge an verbrauchtem Kontakt 6434 mit 35 t W-Inhalt zwecks Rückgewinnung des W zur Verfügung. Da die Aufarbeitung des Kontaktes auf WO_3 einen W-Verlust von 50 % zur Folge haben würde, bei Verarbeitung dieser Kontakt-Menge auf Fe-W jedoch voraussichtlich nur ein W-Verlust von 10 % entsteht, wäre weiterhin von der Fachabteilung Ferro-Legierungen die Aufarbeitung sowohl der zurzeit bereits verfügbaren wie der künftig anfallenden Mengen an verbfauchtem Kontakt 6434 auf Fe-W in Bitterfeld oder in einem anderen Ferro-Legierungswerk zu klären.

b) Kontakt 5058 und 8376

Die W-Verluste bei der Regenerierung der verbrauchten Kontakte 5058 und 8376 betragen 15 %. Es ist anzunehmen, dass bei Einsatz der verbrauchten Kontakte für die Erzeugung von Fe-W höchstens 10 % an W verloren geht. Mit Rücksicht auf die vor allem im Kontakt 5058 investierte, hohe W-Menge wäre ferner von der Fachabteilung Ferro-Legierungen in Zusammenarbeit mit dem GB Chem und der Asyn zu klären, ob und inwieweit auf die Regenerierung verbrauchter Kontakte 5058 und 8376 zu verzichten ist, die verbrauchten Kontaktmengen nach Ausbau aus den Hydrierwerken zur Erzeugung von Fe-W einzusetzen sind und dafür Erz zur Herstellung neuer Kontakte bereitzustellen ist.

Hochdruckversuche
Lu 558

Vapor Ph (28)

5. 8. 1943. Fr/Pf.

Zurück an Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Das katalytische Verhalten des Systems Kieselsäure - Tonerde - Eisen bei der Kohlenwasserstoffumwandlung.

I. Drucklose Spaltung.

a) Die Einzelkomponenten.

Während Tonerde und Eisenoxyd für sich allein im Temperaturgebiet der Spaltung (400 bis 500°C) so gut wie keine Veränderungen bei Mittelölen (Testöl: Bruchsaler Gasöl 180 - 320° Siedebereich) herbeiführen, zeigt reine SiO_2 allein bereits deutliche Spaltwirkung. Engporige SiO_2 (sauer gefällt)spaltet rund doppelt so stark wie weitporige (alkälisch gefällt).

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über Al_2O_3 ⟶ 3 % Bi - 180°
" " " Fe_2O_3 ⟶ 3 % Bi - 180°
" " " SiO_2 (weitporig) ⟶ 10 % Bi - 180°
" " " SiO_2 (engporig) ⟶ 20 % Bi - 180°.

b) Die Kombination SiO_2 - Al_2O_3.

Hochaktive Spaltkatalysatoren. Das SiO_2 : Al_2O_3 - Verhältnis ist in weiten Grenzen variabel ohne Beeinträchtigung der Spaltwirkung. Im Gebiet hoher Al_2O_3-Gehalte (über 50% Al_2O_3)scheint die Spaltwirkung zurückzugehen. Die Herstellungsart dieser Katalysatoren (saure Fällung, Alkalifreiheit) ist von entscheidender Bedeutung für die Spaltwirkung.

Zahlenbeispiel.

Bruchsaler Gasöl über SiO_2-Al_2O_3 (1 - 50 % Al_2O_3) ⟶ 45 % Bi - 180°

c) Die Kombination SiO_2 - Fe_2O_3.

Die Katalysatoren spalten kaum zu Benzin auf, sie liefern verhältnismäßig viel Gas (H_2).

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über SiO_2 - Fe_2O_3 ⟶ 3 % Bi - 180°.

d) Die Kombination Al_2O_3 - Fe_2O_3.

Spaltversuche mit dieser Kombination liegen noch nicht vor. Wahrscheinlich verhalten sich diese Kombinationen ähnlich wie Al_2O_3 - Schwermetall (Mo, Cr), die bei mittlerer Spaltung zu Benzin stärke H_2-Abspaltung (Dehydrierung) zeigen.

048

9/1764

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über Al_2O_3 - MoO_3 → 10-15 % Bi - 180°.
(Im Trockengas ca. 95 Vol.% H_2)

e) Die Kombination SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3.

Bei Fe_2O_3-Gehalten von ca. 3-5 % etwa gleichgute Spaltung wie über SiO_2-Al_2O_3. Mit steigendem Fe_2O_3-Gehalt vermutlich Erhöhung des Trockengasanfalls unter Verringerung des Benzinanfalls.

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 → 30-45 % Bi - 180°.

f) Austauschmöglichkeiten.

In der Kombination SiO_2 - Al_2O_3 kann das Al_2O_3 vollständig durch MgO, die SiO_2 teilweise durch H_3PO_4 oder $B(OH)_3$ ersetzt werden, ohne nennenswerte Beeinträchtigung der Spaltaktivität.

Aktive Tonerde wird in Kombination mit HF ein hervorragender Spaltkatalysator. MgO wird durch HF-Behandlung nicht spaltaktiv.

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über	Al_2O_3	→ 3% Bi - 180°
" " "	Al_2O_3 (HF-beh.)	→ 35 % Bi - 180°
" " "	MgO	→ 1 % Bi - 180°
" " "	MgO (HF-beh.)	→ 1 % Bi - 180°.

II. Spaltung unter Druck (Maximaldruck 50 ata.

Anwendung von Druck (100% Ölpartialdruck) führt bei SiO_2-Fe_2O_3 (HF behandelt) zu beträchtlicher Verbesserung der Spaltwirkung.

Zahlenbeispiel:

Bruchsaler Gasöl über SiO_2-Fe_2O_3(HF-beh.)

bei 1 ata	3 % Bi - 180°
bei 15 ata	12 % Bi - 180°
bei 45 ata	20 % Bi - 180°.

gez. Free

Hochdruckversuche
Lu 558

Vapor ϕ (29)

6. 8. 1943. Tr/Dr.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Versuchsergebnisse mit Wolframkontakten.

1. Einfluß der Korngröße bezw. Pillengröße.

Bei einem Durchmesser von 3 mm zeigen sowohl 5058-Pillen wie 5058-Körner, die aus 10 mm Pillen hergestellt sind, ausgesprochene Maxima der Hydrier- und Spalt-Aktivität. (Geprüft bei 250 atü an der Hydrierung von Diisobutylen und Benzol sowie an der Spaltung von Erdölgasöl.)

Die Abnahme der Aktivität bei Korngrößen über 3 mm findet ihre natürliche Erklärung in der Annahme, daß die Diffusion der Reaktionsteilnehmer in das Innere des Kontaktkornes auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von entscheidendem Einfluß ist.

Die Abnahme der Aktivität nach kleineren Korngrößen als 3 mm ist durch eine Schädigung der katalytischen Wirkung infolge Oberflächenoxydation zu deuten.

Die geringere Aktivität von Pillen gegenüber Körnern etwa gleicher Größe ist dem größeren Widerstand zuzuschreiben, den die harte glatte Oberfläche der Pillen der Diffusion entgegensetzt.

2. Spaltung und Isomerisierung von n-Heptan und Isooktan.

Die Spaltung des Isooktans beginnt bei einer wesentlich tieferen Temperatur als die des n-Heptans (348° gegenüber 400°), wobei die Spaltung des n-Heptans im Gebiet zwischen 383° und 450° unter gleichzeitiger zunehmender Isomerisierung verläuft. Die Neubildungen von Verzweigungen zeigen sich bei Heptan in einem Anstieg der Oktanzahl von 0 auf 42 in der C_7-Fraktion, während beim Isooktan die C_8-Fraktion des Anfalles weniger verzweigt ist als das Einfüllprodukt, wie das Absinken der O.Z. von 98 auf 83 zeigt.

Auffallenderweise ist der Isobutangehalt der Vergasung bei der Spaltung von n-Heptan - im Gegensatz zum thermodynamischen Gleichgewicht - umso höher, je höher die Spalttemperatur gewählt wird. Bei der Spaltung von Normal-Heptan bei 19,5, 21,5 und 23,5 MV, d.s. 383, 417 und 450°C werden 50, 77 und 84 % Isobutan in der C4-Fraktion der Vergasung gefunden, während bei der Spaltung von Isooktan bei 17,5, 19,5 und 21,5 MV die entsprechenden Werte 77, 77 und 69 % betragen.

Zur theoretischen Deutung dieser Versuchsergebnisse kann man annehmen, daß die erste Stufe der ablaufenden Reaktionen eine Isomerisierung des n-Heptans bezw. Isooktans, d.h. eine Annäherung an das thermodynamische Normal-Iso-Gleichgewicht darstellt. Die verzweigten Ketten werden dann offenbar bevorzugt aufgespalten, so daß das gebildete Isobutan von der jeweils vorhandenen Konzentration an verzweigten Ketten abhängig ist.

21762

Andererseits scheint durch diese dynamischen Versuche, ebenso wie durch Drehbomben-versuche von Dr. Grassl, erneut bestätigt, daß die Isomerisierung der Normalparaffine erst in dem Temperaturgebiet mit merklicher Geschwindigkeit verläuft, in dem die Spaltung einsetzt. Bei Versuchen mit Salzsäure- bezw. Tetrachlorkohlenstoffzusatz ist eine geringe Isomerisierung von n-Heptan schon in einem Temperaturgebiet (330°C) beobachtet worden, wo die Spaltung noch außerordentlich gering ist.

3. Einstellung des Aromaten - Naphthengleichgewichtes.

Der Wolframsulfidkontakt 5058 bewirkt bei Drucken von 50 atü und niedrigem Produktpartialdruck eine annähernde Einstellung des Benzol-Cyclohexan- bezw. Toluol - Methylcyclohexangleichgewichtes erst bei Temperaturen über 480°. Der Kontakt verliert unter diesen Bedingungen sehr stark an Aktivität.

Im Gegensatz dazu ist auf die seit langem bekannte Tatsache hinzuweisen, daß der Wolfram-Nickelsulfidkontakt 6718 bezw. 5615 unter gleichen Bedingungen das Aromaten-Naphthengleichgewicht in einem sehr weiten Temperaturgebiet exakt einstellt.

4. Die Spitzenaktivität des 5058.

Der Kontakt 5058 zeigt beim Anfahren eine sehr hohe Aktivitätsspitze sowohl hinsichtlich Spaltung wie Aufhydrierung. Im Verlauf von 12 - 15 Betriebsstunden sinkt die Aktivität dann auf die beim technischen Kontakt bekannten Werte ab.

Mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit AP. ca. - 20° und einem Phenolgehalt von ca. 18 % enthält das Produkt der zweiten Betriebsstunde 55 %, das der fünften Betriebsstunde 35 %, das der fünfzehnten Betriebsstunde 20 % Benzin bis 150°. Die Anilinpunkte dieser 150-er Benzine waren 52, 45 und 38°. Die Anilinpunkte der entsprechenden B-Mittelöle 55, 48 und 44°.

5. Hydrierung und Spaltung von aromatischen Ringsystemen über 5058.

Bei 600 atü liegt das optimale Temperaturgebiet zur Aufhydrierung von Coronen bei 12 - 16 MV. Im gleichen Temperaturgebiet werden bei der Verarbeitung von Tetralin auffallende Kondensationsreaktionen beobachtet. Die neugebildeten hochkondensierten Ringsysteme scheinen z.T. Perhydrochrysen zu sein (nach Dr. Boente).

Bei 600 atü und 20 MV wurde bei verschiedenen länger dauernden Versuchen mit 0,15 %igen Coronenlösungen im Reaktionsprodukt kein Coronen gefunden. Da die Adsorption des Coronens am Kontakt in solchen Mengen unwahrscheinlich ist, muß angenommen werden, daß unter diesen Bedingungen Coronen - möglicherweise nach vorheriger Aufhydrierung - spaltend abgebaut wird.

6. Kontaktversuche (vgl. Tabelle).

Gegenüber dem technischen 5058 zeigen WS_2-Kontakte, die aus chemisch reinen Ausgangssubstanzen hergestellt sind, wesentlich höhere Spaltaktivität. Aus doppelt gereinigtem WO_3 hergestelltes WS_2 zeigte Spaltaktivität 69, aus doppelt umkristallisiertem Gelbsalz hergestelltes WS_2 Spaltaktivität 58 gegenüber 37 bei technischem 5058.

WOS und eine 1:1-Mischung aus WO_3 und WS_2 spaltenschlechter als WS_2. Die Mischung hatte eine hohe Spitzenaktivität, die aber rasch abklang.

Reines WO_3 zeigte anfänglich sehr gute Spaltaktivität, die auch eine gewisse Zeit konstant blieb. Bei Verarbeitung von Erdölmittelöl sank die Spaltaktivität nach 7 Tagen, bei vorhydriertem Steinkohleverflüssigungsmittelöl nach 30 Tagen schlagartig auf 20 bezw. 5 % ihres vorherigen Wertes ab. Die ausgebauten Kontakte enthalten beträchtliche Mengen Schwefel.

7. Einfluß der Zersetzungstemperatur auf die Aktivität von WS_2.

Zersetzungstemperatur °C	300	350	400	450	500	550	1000
% - 180	75	69	70	56	51	32	--
% - 150	54	48	50	36	30	15	10

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß niedrige Zersetzungstemperatur günstig ist, während hohe Temperatur den Kontakt außerordentlich stark schädigt.

gez. Peters
gez. Günther
gez. Trofimov

Über die Spaltaktivität von Wolfram- und Molybdän-haltigen Katalysatoren.

Spalte No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Ausg.prod.	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	S	S	S
Kontakt No. "-zusammensetzg. u.Bemerkungen dazu	5058 WS_2 normale Produktion der Weißerdef. Lu	Porzellankugeln	WS_2 aus 2x umkristallisiertem Gelbsalz	WS_2 aus doppelt gereinigter WO_3	WS_2 + etwas H_3PO_4 aus phosphorsäurehaltig. Gelbsalz	WS_2 aus Gelbsalz b. 100° in N_2	WS_2 aus Gelbsalz b. 100° in H_2	WS_2 aus WS_3 b. 100° in H_2	$(NH_4)_2WS_4$ gepilltes Gelbsalz	WOS	WO_3+ WS_2 1:1	WO_3	(W) mit HNO_3 angesätzte W-Metallwolle	6434 HF-Terrana + 10%WS_2 gute Charge d.normalen Produktion	HF-Terrana 6109 + 10% WO_3	synth. Al-Silikat 6752+ 10% WO_3	MoO_3	WS_2 wie 1. Vers. bei 50 at	WO_3	HF-Terrana 6109+ 10% WO_3 schwefelfreies Gas	MoO_3 solw e- fel- freie: Gas
Ofen/ Ofenblatt	7/ 5250	327/ 5197	12/ 5220	6/ 5224	6/ 5293	10/ 5238	9/ 5233	6/ 5279	3/ 5217	8/ 5215	7/ 5218	10/ 5185	8/ 5201	10/ 5290	8/ 5254	5/ 5278	5/ 5187	2/ 5212	10/ 5210	4/ 5260	4/ 5248
Produkt-Schwefelg.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
Temp.MV	20,5	22,5	19,5	19,5	20,0	20,5	22,5	22,0	21,0	22,5	20,5	19,5	22,5	19,0	20,0	21,0	22,0	20,5	19,5	22,5	22,5
Bi-Konz. -150°	53	0	58	69	55	39	17	53	62	55	34	72	10	70	62	60	56	8	55	41	7
Spaltakt.	37	0	58	69	46	27	6	21	36	18	24	72	1	84	52	35	22	-	55	14	2
Bemerkungen		als Blindwert	Nach 18 Tagen ohne Abklingen abgebrochen	Dauerversuch v.über 40 Betriebstagen ohne Abklingen							rutscht Hatte Spaltzerfallaktivität über 70	nach 7 Tagen plötzlich auf Spaltaktivität 14 abgerutscht (80% Aktivit. verlust) Vgl. Spalte 19	bei verringertem Durchsatz	ohne Abklingen			Nach d. 13.Tag wurde (bei konst. Spaltaktivität) d.Produkt geschwefelt. In weiteren 7 Tagen sank Sp.Akt. unter 10 ab		Nach 30 Tg. plötzlich auf Spaltaktivität 2 abgerutscht (über 95% Akt.-verl.) Vgl. Spalte 12	rutscht	

Hochdruckversuche
Lu 5 B

Zurück an 10. 8. 1943. Ps/Pf.
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Bopp 30

Spaltkontakte für die katalytische Hochdruckhydrierung.

1.) Im Jahre 1936 wurde HF - behandelte natürliche Bleicherde (6109) als Basis für Spaltkontakte in die Hochdruckhydrierung eingeführt und im Kontakt 6434 ein Benzinierungskatalysator entwickelt der 10 % WS_2 enthält und gegenüber dem technischen WS_2-Kontakt 5058 den Vorteil brachte, daß die Benzine mehr Aromaten und Isoparaffine enthielten. Der Kontakt 6434 ist universell anwendbar, d.h. er ist bei 200-300 at Arbeitsdruck für die Verarbeitung von Erdöl-a-Mittelölen ebenso wie für die Verarbeitung von vorraffinierten Sumpfphasemittelölen aus Braunkohle, Steinkohle, Teeren und Erdölrückständen sowie Teer-a-Mittelölen hervorragend geeignet.

2.) Bei Anwendung höherer Wasserstoffdrucke als 600 atü hat sich HF-behandelte Bleicherde (6109) ohne Zusätze als Benzinierungskontakt bewährt. Als hydrieraktive Komponente wirken dabei die in der natürlichen Bleicherde (als Verunreinigung) enthaltenen Mengen Eisen, die bei der HF-Behandlung aufgeschlossen und in aktive Form gebracht werden. Eisenfreie synthetische Aluminiumsilikate sind ohne aktivierende Zusätze in der Hydrierung auch bei 600 atü schlechte Spaltkontakte.

3.) Ersatz der HF-Bleicherde im 6434 durch synthetische Aluminiumsilikate führt zu Kontakten, die bei der Mittelölspaltung etwas klopffestere Benzine liefern. Die Oktanzahlen der Fliegerbenzine aus Erdöl-Gasöl mit 55 bis 60 % bis 100° siedenden Anteilen liegen um 2 bis 3 Punkte höher als bei den entsprechenden 6434-Benzinen.

Die aus dem synthetischen Aluminiumsilikat (Krackkontakt 6752) mit 10 % WS_2 hergestellten Kontakte benötigten früher zur Erzielung gleicher Spaltleistung 1 bis 2 Millivolt höhere Arbeitstemperaturen. Die Vergasung lag etwas höher als bei 6434. Neuere 6752-Chargen, die beim katalytischen Kracken besonders aktiv waren geben mit 10 % WS_2 Kontakte, die fast bei der gleichen Temperatur arbeiten wie 6434.

Die Herstellungsweise und Zusammensetzung der Silicate sowie insbesondere ihr Säurewert sind von großer Bedeutung für die Spaltaktivität.

HF-Behandlung bringt bei Eisen-freien Silicaten keinen Vorteil, während der Einfluß bei natürlicher Eisen-haltiger Bleicherde sehr groß ist. Aus aktiver Tonerde kann durch HF-Behandlung ein spaltaktiver Träger für WS_2 hergestellt werden. Die Flußsäure kann im 6434 z.T. durch Kieselsäure ersetzt werden.

4.) Im 6434 kann Wolframsulfid teilweise oder vollständig durch andere aktive Komponenten ersetzt werden. In allen bisher bekannten Fällen wird durch einen solchen Ersatz die universelle Anwendbarkeit des Bleicherde-HF-Kontaktes beeinträchtigt. Alle diese Kontakte sind empfindlicher gegen Verunreinigungen wie Stickstoff und Sauerstoffverbindungen, sowie höhersiedende Anteile (Siedepunkt 1) im Einspritzprodukt.

053

Bei systematischen Versuchen über Benzinierungskontakte im Jahre 1939 wurden folgende 2 Kontakte gefunden, die bei Erdöl-A-Mittelölen und gut raffinierten Steinkohleprodukten die gleichen Benzinleistungen und etwas bessere Oktanzahlen gaben als 6434:

7420 = 85 Terrana HF + 15 ZnS + 1 % WS_2 und

7421 = 85 Terrana HF + 15 ZnS + 1 % MoS_3.

Auch mit 0,1 % MoS_3 und 15 % ZnS wurde noch ein guter Kontakt erhalten.

Bei nicht sehr gut verraffinierten Steinkohleprodukten wurde bei diesen Kontakten die Spaltleistung des 6434 nicht erreicht (vgl. Zusammenstellung Ps 15 5881 v. 11.12.1939).

Allgemein ergab sich damals, daß die Kontakt-Kombination Terrana HF + Zinksulfid bei 15 - 20 % ZnS ein sehr hohes Aktivitätsmaximum zeigt.

5.) Im Jahre 1941 erhielten wir Kenntnis von den Eisenfluoridkontakten der Anic. Eine Nachprüfung dieser Angaben ergab folgendes;

a) Alle Fluoridkontakte und zwar sowohl die damals eingesandten Originalproben der Anic, wie die bei uns hergestellten Proben waren empfindlicher gegen Verunreinigungen des Einspritzproduktes als die Kontakte 6434 und 7420.

b) Für die Spezialaufgabe der Verarbeitung sehr sauberer Produkte wie 6434 B-Mittelöl aus Erdöl oder H_2SO_4-raffiniertes Erdöl-a-Mittelöl ist der Kontakt 8797 = Terrana HF + 20 FeF_3 mindestens ebensogut wie 6434. Bei der Verarbeitung unraffinierter Erdöl-A-Mittelöle zeigt der Fluoridkontakt starkes Abklingen, das durch Temperaturerhöhung nur vorrübergehend ausgeglichen werden kann.

c) Die von der Anic behauptete Neubildung von Naphthenen konnte von uns nicht bestätigt werden.

d) Die mit Fluoridkontakten in einzelnen Fällen - gegenüber 6434 - beobachteten O.Z.-Verbesserungen liegen so nahe an der Fehlergrenze, daß für ein endgültiges Urteil ein wesentlich umfangreicheres Versuchsmaterial und ein Versuch in größerem Maßstab erforderlich erscheint.

6.) Im Zusammenhang mit der Prüfung der Fluoridkontakte wurde erneut die Frage der Anwendbarkeit von Eisensulfid als aktive Komponente geprüft, wobei Kat. 8537 = Terrana HF + 30 % FeS sich als fast ebenso aktiv erwies wie der Terrana HF FeF_3-Kontakt.

7.) Zu den neuen Mitteilungen der Anic vom Juli 1943 kann aufgrund der bisher vorliegenden Versuchsergebnisse nur bestätigt werden, daß außer HF-behandelte r Bleicherde auch verschiedene Al_2O_3, SiO_2 und Bleicherde HF - SiO_2 - Kombinationen gute Träger für Eisenfluorid abgeben. Eisen als Oxyd und kolloidales Hydroxyd statt Fluorid angewandt ergab inaktive Kontakte.

Klopfwerte [illegible] Gasanalysen von Benzinierungs- stehen noch aus.

Versuche gemeinsam mit:

Dr. Si[illegible]
" v.Füner Dr.Rotter Dr.Free

gez. Peters
" Trofimow
" Günther

054

Abschrift.

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

22. Juli 1943 Do/Fe

Vorsitzender: Dr. Pier

Mitteilungen von Herrn Dr. Pier über ANIC-Kontakte.

Die ANIC trägt die Zusammensetzung ihrer Kontakte in einem Dreieck

$$Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3$$

auf. Die Benzinierungskontakte enthalten zusätzlich Fluor. Der Kontakt 527 enthält weniger Eisen als der Kontakt 540. Der neueste Kontakt 419 besteht aus

60 Teilen Terrana,
20 " kolloidal auf die Terrana gefälltem Al_2O_3,
20 " Eisen als Fluorid.

Die Kontakte sind stickstoffempfindlich, jedoch kann der Stickstoff durch Schwefel kompensiert werden. So wurde nach Zusatz von Aminen zu einem reinen Mittelöl die alte Leistung durch Zufügung von Schwefel wieder erreicht. Dieser Versuch wurde zehnmal wiederholt.

Für die Raffination verwendet die ANIC einen Kontakt, der aus

60 Teilen Al_2O_3,
40 " Fe_2O_3

ohne Zusatz von Kieselsäure oder Fluor besteht. Dieser Kontakt 482 arbeitet bei etwas höherer Temperatur als 5058. Es wurden folgende Zahlen im Vergleich zu 5058 angegeben:

Das Ausgangsmaterial war ein Schmieröl mit

1,84°E
0,28 % S,
0,884 spez. Gewic[illegible]/50°C,

Es wurde in einem 300 cm^3-Ofen mit 0,6 Durchsatz gearbeitet.

	Ausgangsmat.	5058			482		
org. Säuren	0,22	0,05	0,035	0,025	0,015	0,037	0,015	0,01
Farbe	80/19	60/10	24/10	17,6/10	10/10	152/10	25/10	11,6/10
Ausbeute %	100	95	84	65	52	96	89	85
% Gasöl+Bi	---	---	12	33	38	3	8	12
Temperatur°C	--	300	320	340	350	320	340	370

Chromzusatz zu Schmierölkontakten gibt den Schmierölen eine schöne Farbe.

Für die Benzinierungskontakte wurde die Aufstellung Anlage 1 gegeben.

Für die Sumpfphase hat sich ein Zusatz von 2 % Schwefel zum Öl ohne jeden festen Kontakt als sehr guter Kontakt erwiesen. Schwefelzusatz wurde geheim angemeldet.

217391

055

Albanisches Öl wurde 60 Tage im 10-Ltr-Ofen gefahren. Es fiel kein Abschlamm an, da aller Abschlamm zurückgeführt wurde. Es wurden erhalten:

11,1 % Benzin
33 % Mittelöl
48 % Schweröl
7,1 % Gas + Verlust.

Die Einspritzung bestand aus 70 % Topprückstand mit 11 % Asphalt (83, 17 % C, 10,16 % H, 5,45 % S, Molekulargewicht 480, 0,23 % Paraffin, 26°E bei 100°C, 3,9°E bei 50°C, 1,7°E bei 20°C) und 30 % Rückführöl.

Das erhaltene Benzin hatte

spezifisches Gewicht	0,735,
Anilinpunkt	49,4°C,
Bromzahl	22,5,
Oktanzahl	59,
Schwefel	0,18 %,

das Mittelöl hatte

spezifisches Gewicht	0,848,
Anilinpunkt	38,6°C,
Bromzahl	36,
Schwefel	0,88% (fraglich, evtl. 0,58)

das Schweröl hatte

spezifisches Gewicht	0,981
Viskosität	5,67°E/20°C
Asphalt	1,6%
Schwefel	1,25 %.

Die ANIC befaßt sich jetzt auch mit der Oxydation von Paraffin; außer Reinparaffin wurde jetzt auch Paraffingatsch versucht.

Anlage 1.

Durchsatz kg/h/Ltr.				1			
Druck atm				200			
H_2 cbm/kg				2			
Temperatur °C		350	390	350	350	365	
Kontakt		6434	6434	527	540	322	
Destillation	a-Mittelöl raffiniert						a-Mittelöl unbehandelt
D_{15}	0,852	0,778	0,754	0,735	0,734	0,736	0,857
Siedebeginn °C	182	40	36	30	28	31	184
% - 100° C	--	12	28	36	38	33	--
% - 150° C	--	36	52	61	64	52	--
% - 200° C	7	69	74	82	82	76	6,5
% - 250° C	62	90	90	89	90	86	56
Endpunkt °C	318 AP = 49	284	282	261	257	271	340 AP = 46,8
Leichtbenzin/Durchsatz		1 %	3 %	4 %	4 %	4,5%	
Fliegerbenzin							
D_{15}		0,720	0,715	0,717	0,719	0,717	
Siedebeginn °C		40	40	41	41	39	
% - 100°C		57	67	66	65	64	
Endpunkt °C		147	148	149	146	150	
Dampfdruck nach Reid		0,450	0,480	0,475	0,480	0,490	
Anilinpunkt °C		49,5	48,5	49,5	48,6	49,5	
Bromzahl		0,6	0,9	0,8	0,6	0,5	
Oktanzahl		73,5	74	76,5	76	75	
Oktanzahl + Pb		90	90	92,5	91,5	91	
Ausbeute auf Durchsatz Gew.%		27	35	41	40	38	
Leistung kg/h/Ltr. des Kontaktes		0,27	0,35	0,41	0,4	0,38	
b-Mittelöl							
D_{15}		0,817	0,820	0,818	0,818	0,816	
Siedebeginn °C		140	142	145	142	146	
% - 200°C		50	50	64	74	63	
% - 250°C		88	88	91	96	92	
Endpunkt °C		296	291	291	279	294	
Anilinpunkt °C		49	46	37	38,5	45	
Ofen Nr.		8	8	8	10	8	
Versuch Nr.		135	135	129	537	59	

P.S. - Die Versuche wurden in 300 ccm-Öfen ausgeführt.

Novara, den 14. Juli 1943.

Hochdruckversuche
Lu 558

Lepa 4
32

19. Juni 1942 Do/Ki

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Benzinqualität für Anlage Japan.

In der projektierten japanischen Anlage soll durch Druckhydrierung ein L-Benzin erzeugt werden, das mit höchstens 0,1% Pb eine Oktanzahl von 90 und mehr haben soll.

Um festzustellen, ob diese Forderung erfüllbar ist, wurde in folgender Abbildung die Oktanzahl von Benzinen verschiedener Herkunft und Herstellungsart über dem Benzinendpunkt aufgetragen.

Demnach wird die Oktanzahl 90 mit 0,1 Pb bei Steinkohle (Qualität Scholven) bei einem Benzin-Endpunkt von 147°, bei Braunkohle (Qualität Me) bei einem Endpunkt von 123° erreicht. Für Lignit Cardanne (77 % C) ergibt sich ein Benzin-Endpunkt von 146°C. Dies entspricht einer Minderung der Benzinleistung von rund 15 % gegenüber dem normalen Endpunkt und demgemäß wurde in den Bilanzen für Japan die Benzinmenge der Vorhydrierung erniedrigt und die Vergasung bei 6434 um 2,5 % erhöht.

Beim Fahren von Steinkohle auf Heizöl ist eine weitere Erniedrigung des Benzinendpunktes wegen des größeren Anteils an Vorhydrierungsbenzin nötig. Aromatisierung bei 300 oder 700 atm erleichtern das Erreichen von Oktanzahl 90 nicht wesentlich, obwohl diese Benzine in der Überladeleistung natürlich besser liegen.

Eine höhere Oktanzahl als 90 mit 0,1 Pb z.B. 92 hat das 6434 Benzin aus Steinkohle (b.Z. bei Endpunkt 155° 92,5) ohne das Vorhydrierungsbenzin. 6434-Benzin allein aus Braunkohle Me liegt etwa wie VT 705.

Die genannten Zahlen gelten für Dampfdruck Reid 0,5 atm/38°C. Falls in Japan die uns bekannte Spezifikation, die 0,6 atm Dampfdruck zuläßt, noch in Geltung ist, so würde dadurch die Oktanzahl mit Blei geschätzt um 0,5 bis 1 Punkt ansteigen.

gez. Donath

057

203721

Ergänzungen zur Abbildung.

1) 6434 Benzin Scholven nach Angaben von Dr. Urban am 12.6..2 in Lu.
2) 700 atm Aromatisierung mit Bleicherde-Katalysator und Steinkohle-Mittelöl Scholven auf 40 Vol.% Aromaten in Lu (Ber. 1918. i vom 1.9.1941)
3) CV_2b, nach vorhandenen Zahlen verschiedener Proben.VT
4) VT 705 (L-Benzin Scholven 5058/6434) von Dr. Hirschberger zerlegt. (Angabe vom 17.5. wird von Dr. Hirschberger zusammengestellt).
5) Kleinversuche mit Mittelöl aus Lignit Gardanne (vgl. Ber. 12709 i vom 1.4.1938).
6) 7421- milde Aromatisierung von Steinkohlemittelöl aus Hydrierung von oberschlesischer Kohle auf ca 30 % Aromaten im 1-Ltr. Ofen mit Terrana-Katalysator bei 600 atm (Ofen 308 III, Februar 1942, wird von Dr. Reitz zusammengestellt).
7) 6434 Braunkohle-Benzin aus Vorhydrierungsmittelöl Me. Mittelwerte aus neueren Berichten aus der Gruppe Dr. Peters.
8) 5058 Benzin Scholven. Vgl. 1)
9) VT 702 (L-Benzin Me 5058/6434) vgl. 4)
10) 7421 wie 5) nur unter Verwendung von S-Benzin + S-Mittelöl der Heizölfahrweise von oberschlesischer Kohle.

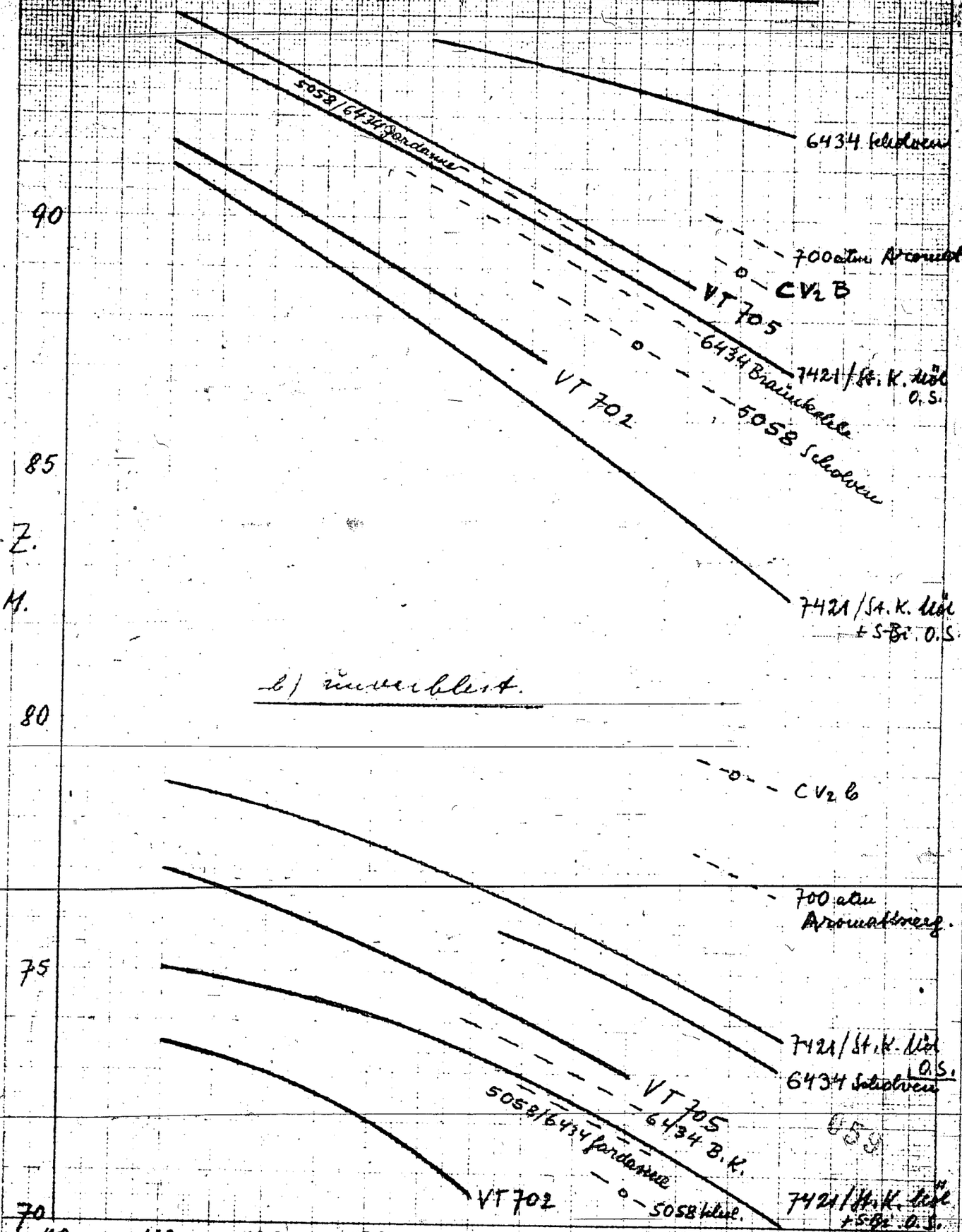
N.B. Da bei uns meist die Oktanzahl mit 0,12 Pb vorliegt, wurden die Werte für 0,1 Pb um einen Punkt tiefer eingesetzt.

058

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Benzin - O.Z. nach Endpunkt

a/ verbl. mit 0,1 % T.E.L.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

18. 5. 42:

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

HOCHDRUCKVERSUCHE
V.Pilner/Lu 498

26.6 1942/Ko

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Über den Kontakt 7846 W 250.

Nachdem 7846 (Al_2O_3 - MoO_3 - NiO) im halbtechnischen Versuch in Lu bei der Vorhydrierung gute Ergebnisse gezeigt hat, wurde dieser Kontakt in Scholven eingebaut und mußte nach 2-3 Wochen wegen vollständigem Versagen der Kammer ausgebaut werden. Da die Kammer verschiedene techn. Mängel aufwies konnte die Ursache des Versagens nicht einwandfrei festgestellt werden. Die Nachprüfung in der Kleinapparatur ergab, dass 7846 in der ursprünglichen Form (ungeschwefelt) zwar in der Kleinapparatur genügend, im technischen Betrieb aber noch nicht ausreichend aktiv ist. Der Grund liegt darin, dass in den Kleinversuchen der Kontakt beim Anfahren sich genügend schnell schwefelt und in seiner Aktivität zunimmt, im technischen Betrieb aber auf seiner ursprünglich ungenügenden Aktivität stehen bleibt. Für den nächsten Versuch der in Leuna anlief, wurde der Kontakt 7846 deswegen in geschwefelter Form eingesetzt. Dieser Kontakt lief darauf in Leuna ca. 8 Monate und zeigt jetzt Abklingen im A.P. bei noch guter Raffination der Phenole und N-Basen.

Nachdem die Notwendigkeit der Schwefelung von 7846 erkannt wurde, sind wir sofort an den Ersatz von Mo durch W herangegangen. Da beim Arbeiten mit W in Mengen, die dem Mo-Gehalt äquivalent sind, die Tränkung der akt. Tonerde mit Ammoniumwolframat zu technischen Schwierigkeiten geführt hat, (grosse Mengen an Abfallkörnung, die schon beim 7846 die Herstellung des Kontaktes aus Oppauer Tonerde in Frage stellten), wurde der 7846 W 250 auf der Sulfattonerde entwickelt. Diese Tonerde lässt sich bedeutend besser verformen und ergibt einen Kontakt mit einwandfreier Festigkeit. Bei der sten technischen Herstellung von 7846 W 250 für die Großapparatur u war die gepillte und aktivierte Tonerde mit WO_3 als Ammoniumwolframat und Ni als Nickelacetat getränkt worden. Der in der Tränkapparatur getrocknete Kontakt, wurde darauf im senkrechten elektr. Ofen geschwefelt. Diese Behandlung ist an eine gewisse Temperatur und Verweilzeit gebunden, sodass bei niedrigerer Temperatur oder verkürzter Verweilzeit Kontaktpartien anfallen, die geringere

060

Aktivität aufweisen (niedrigerer A.P. des Anfalls). Nach der Schwefelung wird der Kontakt von halben Pillen und Staub abgesiebt. Der Abfall konnte nach dem Mahlen nochmals gepillt werden und ergab nach nochmaligem Behandeln im senkrechten Ofen einen in der Aktivität und Festigkeit einwandfreien Kontakt. Die zweite Nachbehandlung im senkrechten Ofen ist durchaus notwendig, da der nochmals gepillte Kontakt sonst bei Berührung mit Wasser zerfällt, oder zu mindestens stark in der Festigkeit nachläßt.

Da bei der technischen Herstellung das einwandfreie Absieben von halben Pillen nicht ohne weiteres gelungen ist und der Kontakt immer wieder halbe Pillen aufwies, wurde dazu übergegangen den ganzen Abfall (ganze und halbe Pillen) nach der ersten Schwefelung zu mahlen, nochmals zu pillen und im senkrechten Ofen nachzubehandeln. Bei dieser Arbeitsweise fällt ein gleichmäßig aussehender Kontakt mit glänzender schwarzer Oberfläche an. Der nur einmal gepillte Kontakt hatte durch die Tränkung der fertigen Pillen nur eine matte schwarze Oberfläche.

Was die absolute Festigkeit des K. 7846 W 250 betrifft, so darf seine Festigkeit nicht mit der Festigkeit von 5058 verglichen werden. Ersten hat der Kontakt 7846 W 250 ein Schüttgewicht von ca. 1,0 gegenüber 2,5 - 2,7 von 5058, zweitens nimmt die Festigkeit durch die Nachbehandlung entsprechend dem Kontakt 6434 noch zu. Es ist deswegen richtiger die Festigkeit von 7846 W 250 eher mit der des K. 6434 zu vergleichen, da die beiden Kontakte ausser WS_2 ähnliche Träger oder richtiger gesagt aktive Komponenten (Al-Silicat und akt. Tonerde) enthalten. In beiliegenden Tabellen sind die Festigkeiten von 5058, 6434, 7846 W 250 und 7935 (= 7360 L auf Sulfattonerde) angeführt. Für 5058 ist die mittlere Festigkeit von 250-270 kg/cm^2 die normale, die normale Abnahme der Festigkeit bei 5058 beträgt ca. 15-30 %, bei manchen technischen Ausbauten ist die Abnahme der Festigkeit noch größer. Die normale mittlere Festigkeit von 6434 liegt bei ca. 200-220 kg/cm^2, schwankt aber in weiteren Grenzen als bei 5058; Kontaktpartien mit bedeutend geringerer Festigkeit zeigten beim Großbetrieb keinen Anlass zu Beschwerden. Der ausgebaute Kontakt 6434 zeigt manchmal eine ziemlich starke Abnahme, manchmal aber auch eine merkliche Erhöhung der Festigkeit, was mit dem Abbinden des silicatischen Träger bei hohen Temperaturen in Zusammenhang steht. Die mittlere Druckfestigkeit von 7846 W 250 liegt ebenfalls bei

200-230 kg/cm^2 und schwankt zwischen 160-350 kg/cm^2 von einigen wenigen Fällen der besonders hohen (über 500 kg/cm^2) und abnorm niedrigen Werten (von 115-120 kg/cm^2) abgesehen. Die Abnahme der mittleren Festigkeit bei den Versuchen der Kleinapparatur ist beträchtlich (von 326 kg/cm^2 auf ca. 200 kg/cm^2). Auch der Einbau der Kammer 501 zeigte eine Abnahme der mittleren Festigkeit um 33%. Ob diese Abnahme auch bei dem 2-mal gepillten auftritt müssen die ersten Ausbaubefunde in Leuna und Pölitz zeigen. Vergleicht man dazu die Festigkeit von 7935 (akt. Tonerde + MoO_3), so liegt im allgemeinen die Festigkeit dieses Kontaktes etwas über der von 7846 W 250 und zwar bei 230-250 kg/cm^2. Der gebrauchte 7935 nimmt ebenfalls in der Festigkeit um 30-40 % ab, was wahrscheinlich durch das öftere Regenerieren im DHD-Ofen im Zusammenhang steht. Wenn nicht mit HF, Wasser oder schweren Ölen bei hohen Temparaturen über den Kontakt gefahren wurde, konnte bis jetzt kein Kontaktzerfall beobachtet werden. In diesem Zusammenhang muß die Eigenart der Tonerdekontakte, besonders des 7935, erwähnt werden, die darin besteht, dass die Druckfestigkeit durchaus nicht die Festigkeit gegen das Brechen anzeigt. Ein Kontakt mit einer Druckfestigkeit von 300-350 kg/cm^2 kann manchmal leichter in den Fingern zerbrochen werden als einer mit der Festigkeit von 200 kg/cm^2. Es muss allgemein bei der Beurteilung der Festigkeit von tonerdehaltigem Kontakt berücksichtigt werden, dass zum Unterschied von der 5058-Pille, die durch Pressen von 5058-Pulver unter hohem Druck entsteht und keine Nachbehandlung erleidet, bei 7935 und auch bei 7846 W 250 noch eine thermische Nachbehandlung folgt, welche die Pille erst dauerhaft verfestigt. Diese Nachbehandlung bewirkt wohl ähnlich wie bei 6434 ein Aneinanderhaften oder event. Zusammenbacken der sonst nur locker zusammenhaltenden Teilchen. Erst durch diese Nachbehandlung wird die Pille wasserfest. Das Zustandekommen der Festigkeit der Pille von 5058 oder 6718 ist somit ganz verschieden von dem Zustandekommen des Gerüstes einer 6434-7846 W 250 - oder 7935 Pille.

Hinsichtlich dem Unterschied in der chemischen Kontaktwirkung von 7846 W 250 gegenüber dem 5058 ist zu sagen, dass 7846 W 250 bei höherer Temperatur (21,5-22 MV) zur vollen Auswirkung kommt. Erst bei dieser Temparatur beteiligt sich auch die Tonerde an der Reaktion und wirkt als eine Kontaktkomponente. Bei tieferen Temperaturen bleibt sie aber nur als Träger für WS_2 an der Reaktion unbeteiligt. Die Raffinationswirkung des 7846 W 250 gegenüber den Phenolen und N-Basen ist sehr gut, dagegen wird gar keine Aufspaltung und eine gegenüber 5058

geringere Aufhydrierung der höheren Kohlenwasserstoffraktionen (Hydrierwerke Pölitz) beobachtet, sodass die im Einspritzprodukt anwesenden hochmole. aliaren Kohlenwasserstoffe ungespalten und nicht aufhydriert durchgehen und bei der folgenden Benzinierung über 6434 den Kontakt schädigen. In Lu wurde festgestellt, (Gruppe Dr.Peters) dass die im Anfall des 7846 W 250 erscheinenden Benzinanteile nur aus der Aufhydrierung von Phenolen und N-Basen abstamme und nicht durch Spaltung entstehen. Diese Verminderung der Spaltung von WS_2 durch Tonerde liegt wohl in der Wirkung der basischen Komponente auf Spaltwirkung von WS_2, die ja wie bekannt durch die basische Reaktion stark zurückgedrängt wird (Na-Spuren oder auch Ni-Zusatz bei 6718). Dagegen begünstigen saure Träger sehr stark die spaltende Wirkung von WS_2 (K.6434). In diesem Falle werden aber nur saubere Produkte (frei von Phenolen und Basen) gut gespalten. Will man im Falle der Vorhydrierung hauptsächlich raffinieren und nur wenig spalten oder aufhydrieren (vorwiegend in den höheren Fraktionen), so muß ein Mittelweg gegangen werden und nach einem schwach sauren Träger gesucht werden. Es wird z.Zt. versucht anstatt reiner Tonerde, Tonerde +MgO-behandelte mit Flußsäure angeätzte Bleicherde, Tonerde + $AlPO_4$, $AlPO_4$, Mg-Silicat (da weniger spaltend in den unteren Fraktionen als6752) + Tonerde anzuwend-en um bei gleicher Raffination einen in den oberen Fraktionen stärker spaltenden oder wenigstens stärker hydrierenden Kontakt zu finden.

gez. v. Füner

Festigkeiten 7846 W 250

Fass Nr.	klein	mittel	groß
1-15	160	246	425
16-51	116	170	265
1-30 Abfall	209	274	310
31-76 "	243	287	382
52-86	138	174	222
7 -116 Abfall	266	328	425
117-156	265	354	530
87-121	159	210	338
157-196	202	232	313
197-236	160	218	297
237-261	228	283	424
262-301	117	195	222
302-373	169	216	275
374-413	148	206	275
414-453	159	222	318
454-493	253	301	328
494-513	170	201	275
514-553	170	181	307
554-593	212	304	371
594-633	222	273	360
634-673	180	241	313

K. 501

Einbau 19.9.41	190	260	320	
Ausbau 21.11.41	120	175	21[illegible]	10 mm Pillen

	Journ.Nr.	Ofen Nr.	Einbau	Ausbau	Ausbau-festigkeit: klein	mittel	groß
Pillen:	4812	322	19.2.41	25.2.41	141	176,2	235
	"	15	11.2.42	3.3.42	117,5	192,7	246,7
	"	323	27.2.42	14.3.42	164,5	225,6	258,5
	"	15	2.3.42	8.3.42	188	204,4	281
	4812 = Einbau				211,5	326,6	427

Druck - Festigkeiten

K. 5058

Fass Nr.	klein	mittel	groß
703-742	160	243	370
743-782	223	289	329
783-822	180	269	350
823-862	212	276	360
863-902	202	270	340
903-942	191	258	318
943-982	222	251	297
983-1022	185	246	329
1023-1062	191	291	307
1063-1102	224	282	350
K. 501			
Einbau			
31.8.38	233	260	291
Ausbau			
5.1.39	132	150	164
	(starke Abn.d.Festigk.)		
Einbau			
18.8.37	265	291	318
Ausbau			
17.12.37	220	265	360
	(normal)		

K. 6434

Fass Nr.	klein	mittel	groß
7526-7565	95,5	129	180
7566-7605	138	227	307
7606-7645	140	222	265
7646-7692	90,6	107,8	117
7693-7717	106	125	159
7718-7757	74,2	106	127
7758-7797	106	178	244
7798-7837	106	132	180
7838-7877	138	194	233
7878-7917	159	200	255
7923-7950	201	289	382
7951-7967	212	277	371

K. 7935

Fass Nr.	klein	mittel	groß
1-13	201	290	445
15-29	170	316	435
30-69	190	310	455
70-109	212	327	415
110-121	275	312	392
122-134	148	216	286
135-177	160	210	255
178-217	106	216	318
218-257	201	237	274
258-297	159	219	371
298-337	190	256	424
338-377	201	279	339
378-417	211	276	371
418-457	148	232	371
K. 504			
Einbau			
17.7.41	169	275	424
Ausbau			
10.941	180	280	315

(7 kg Staub unter 2 mm,
590 kg Pillen)

K.501

Einbau			
14.10.40	244	294	415
Ausbau			
19.2.41	240	340	425
Einbau			
2.2.39	230	320	370
Ausbau			
15.12.39	190	220	300

Hochdruckversuche
Lu 558

16. 6. 1942. Tro/Pf

Aromatisierung bei 250 atü mit Tonerde-Terrana-Kontakt Kat. 8688 [1])

(Benzin mit verschiedenem Endpunkt).

Copy ϕ (34)

Zusammenfassung.

Um die Abhängigkeit der Benzinleistung, Vergasung und Benzineigenschaften vom Endpunkt des Aromatisierungsbenzins festzustellen, wurden zwei Versuchsreihen mit Rückführung über 160° und Rückführung über 200° durchgeführt. Diese Versuchsweise wurde deshalb gewählt, weil das Fahren jeweils mit der richtig abgeschnittenen Rückführung einen größeren Aufwand an Zeit und Arbeit erfordert hätte.

Wie die Kurven zeigen, ist der Einfluß des Siedebeginns der Rückführung auf die Versuchsergebnisse so gering, daß man aus den gewonnenen Zahlen ohne weiteres auf die Versuchsergebnisse mit richtig abgeschnittener Rückführung schließen kann.

Durch die Abwesenheit der bis 200° siedenden Anteile ergibt sich beim Fahren mit der 200° Rückführung ein geringer Unterschied in den Eigenschaften der Benzine mit Siedeendpunkt höher als 170°. Diese Benzine sind reicher an leichtsiedenden Anteilen und besitzen eine größere Bleiempfindlichkeit.

Der Einfluß des Siedeendpunktes wird übersichtlich in der Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Benzinleistung steigt von 0,29 bei 100° Benzin auf 0,60 bei 200° Benzin an. Benzine mit Siedeendpunkten unter 170° besitzen annähernd dieselben Klopfwerte, bei weiterem Ansteigen des Siedeendpunktes bis 200° nimmt die Oktanzahl nach Motor-Methode von 78,5 auf 76,5 ab.

Das 8688-Benzin mit Endpunkt 185° hat bei 7-8 % weniger Aromaten eine etwas bessere Klopffestigkeit als das 7019-Benzin mit Endpunkt 185°.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Graßl
" Günther
" v. Füner

gez. A. Trofimow

Die Untersuchungen wurden durchgeführt
von Dr. Fürst
" Dohn
" Meier.

---

1) Vgl. Zusammenstellung Ps/Tro 20 2521 v. 9.5.42.

066

2 Abb.

Versuchsbedingungen.

Die Versuche wurden während einer Dauerprüfung nach 1500 Betriebsstunden des neuen 250 at-Aromatisierungskontaktes 8688 (Tonerde-Terrana, mit Cr-, Zn- und Mo-Oxyd) mit Scholvener Steinkohleverflüssigungsmittelöl (P 1271) durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Druck	250 atü
Temperatur	26,5 MV
Durchsatz	1,0
CS_2-Zusatz	0,5 %
Rückführung	>160 bezw. >200° 1:1.

Das richtige Rückführverhältnis wäre 2:3 >160° bezw. 2:1 >200°. Ein Versuch über den Einfluß des Rückführverhältnisses auf die Benzineigenschaften wird durchgeführt. Jede Versuchsreihe dauerte 8 Tage. Die Untersuchungsergebnisse sind tabellarisch zusammengefaßt und zum Teil kurvenmäßig dargestellt.

Eigenschaften der Rückführöle.

Die wichtigsten Eigenschaften der jeweils gefahrenen Rückführöle zeigt nachfolgende Tabelle:

Rückführöl	>160°	>200°
Spezifisches Gewicht	0,938	0,925
Anilinpunkt °C	- 7,5	- 8,5
ASTM: Beginn °C	170	195
- 180	8	—
- 200	37	5
- 225	67	49
- 250	82	72
- 275	91	82
- 300	95	94
- 325	97,5	97
Endpunkt	340	345

Die über 200° siedende Rückführung wurde aus der über 160° siedenden Rückführung durch Abdestillieren der bis 200° siedenden Anteile hergestellt. Die Fraktion 160-200° wurde in Fraktionen von 160-180° und 180-200° zerlegt. Die charakteristischen Zahlen dieser Fraktionen sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Schwerbenzin 160 - 200°	Fraktion 160 - 180°	Fraktion 180 - 200°
Spezifisches Gewicht	0,850	0,850	0,870
Anilinpunkt I/XI	- 1,5 / -	+ 1,5 / +52,5	- 2 / + 53
ASTM Beginn °C	150°	161°	180°
- 160	6	-	-
- 170	29	38	-
- 180	54	90	-
- 190	79,5	-	86
- 200	91,5	-	97
Endpunkt	220	188	202
Paraffine	-	35,5	33,5
Naphthene	-	12,0	10,0
Aromaten	-	50,5	55,0
Ungesättigte	-	2,0	1,5
OZ. Motor	-	72	72
" + 0,12 Pb	-	83,2	82,5

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Einfluß der Rückführung. Aus den Abb. 1. und 2. ist zu ersehen, daß der Einfluß des Siedebeginns der Rückführung auf die Versuchsergebnisse unbedeutend ist. Aus den gewonnen Zahlen kann ohne weiteres auf die Versuchsergebnisse mit richtig abgeschnittener Rückführung geschlossen werden. Ein geringer Unterschied in den Eigenschaften ergibt sich bei den Benzinen mit Siedeendpunkt über 160°. Durch das Fehlen der bis 200° siedenden Anteile wird beim Fahren mit der 200°-Rückführung eine niedrigere Benzinkonzentration im Gesamtanfall erreicht. Der Unterschied in der Benzinkonzentration beträgt bei 170 - 200° Benzinen 6-8 %, jedoch sind diese Benzine ein wenig reicher an bis 100° siedenden Anteilen. Der Unterschied in der Vergasung und in der Zusammensetzung der Benzine beträgt bei Benzinen mit höherem Siedeendpunkt nur 1-2 %. Zu bemerken ist, daß die beim Fahren mit der 200°-Rückführung erhaltenen Benzine mit Endpunkt 170 - 200° eine höhere Bleiempfindlichkeit zeigen. Der Unterschied beträgt 3 Einheiten in der Oktanzahl. Diese Bleiempfindlichkeit ist anscheinend auf den höheren Gehalt an bis 100° siedenden Anteilen in diesen Benzinen zurückzuführen. In folgender Tabelle sind die Eigenschaften der Benzine in Abhängigkeit vom Siedeendpunkt mit Rückführung über 160 und über 200° zusammengefaßt:

Rückführung	>160°					200°				
Benzin bis °C	150	160	170	185	200	150	160	170	185	200
Bi-Konzentration im Anfall	29	32	35,6	45,2	60,7	26,5	29,6	31,2	33,6	52,4
Bi-Leistung	0,26	0,29	0,33	0,41	0,55	0,24	0,27	0,28	0,33	0,47
V/V + Mi	29,2	27,0	24,5	20,7	16,3	30,0	27,6	26,9	23,8	18,0
% - 100° im Benzin	48	41,5	29	20	10,2	48,5	43,5	35,5	25,0	21,5
Aromaten	48,5	47	48	48,5	55	45	46	48	50,5	52
O.Z. Motor	76,3	78,5	78,3	78,2	76,3	78,9	78,2	78,5	77,3	76,3
O.Z. Motor + 0,12 Pb	89	88,8	90	87,4	85,0	92	--	91	89,5	87,7

Der Einfluß des Siedeendpunkts. Die Benzinkonzentration im Anfall nimmt bis 170° linear mit dem Siedeendpunkt des Benzins zu. Bei höheren Siedeendpunkten steigt die Konzentrationskurve steil an. Z.B.

Benzin bis °C	90	150	160	170	185	200
Bi-Konz. im Anfall	8	29	32	36	45	61

Die Anteile bis 100° im Benzin und die Vergasung zeigen im Bereich von 150 bis 200° eine lineare Abnahme mit dem Siedeendpunkt. Der Paraffingehalt hat bei 150 bis 200° - Benzinen nahezu denselben Wert, während die Aromaten linear mit dem Siedeendpunkt zunehmen. Die Klopfwerte verringern sich bei höheren Benzinen geradlinig mit dem Endpunkt der Benzine.

Bei der Betrachtung der Qualität der einzelnen Benzine ergibt sich folgendes (die Ergebnisse sind erhalten wörden beim Fahren mit 160°-Rückführung):

90° - Benzin. Bei einer Durchschnittsleistung von 0,10 und einer Vergasung von 55 % wurde ein Leichtbenzin mit Siedeendpunkt bis 90° erhalten. Das Benzin ist sehr naphthenisch und hat eine Oktanzahl nach Motor-Methode 78 bis 78,5.

150° - Benzin. Das bei einer Leistung von 0,26 erhaltene Benzin hatte 47,5 % Aromaten und 48 % bis 100° siedende Anteile. Die Oktanzahl nach Motor-Methode betrug 78. Die Vergasung hatte den Wert von 29 %.

160° - Benzin. Leistung 0,29; Vergasung 27,0; das Benzin hatte 47 % Aromaten und 42 % bis 100° siedende Anteile. O.Z. Motor 78,5.

170° - Benzin. Leistung 0,33; Vergasung 24,5 %. Das Benzin hat 48 % Aromaten. Der Anteil an Leichtsiedenden bis 100° beträgt 30 %. O.Z. Motor 78,5.

185° - Benzin. Leistung 0,41; Vergasung 21 %. Aromatengehalt im Benzin 48,5 %, Anteile bis 100° 10 %. O.Z. Motor 78,0.

200°-Benzin. Leistung 0,55; Vergasung 16,3 %. Aromatengehalt im Benzin 55 %. Das Benzin hat 10 % bis 100° siedende Anteile. O.Z. Motor 76,5.

Durch Fahren mit entsprechender Rückführung kann bei Benzinen mit Siedeendpunkt höher als 170° der Gehalt an bis 100° siedenden Anteilen um 6 - 11 % erhöht werden. Jedoch verringert sich dabei die Benzinkonzentration um 4 - 8 % und die Vergasung zeigt einen Anstieg von 2-3 %.

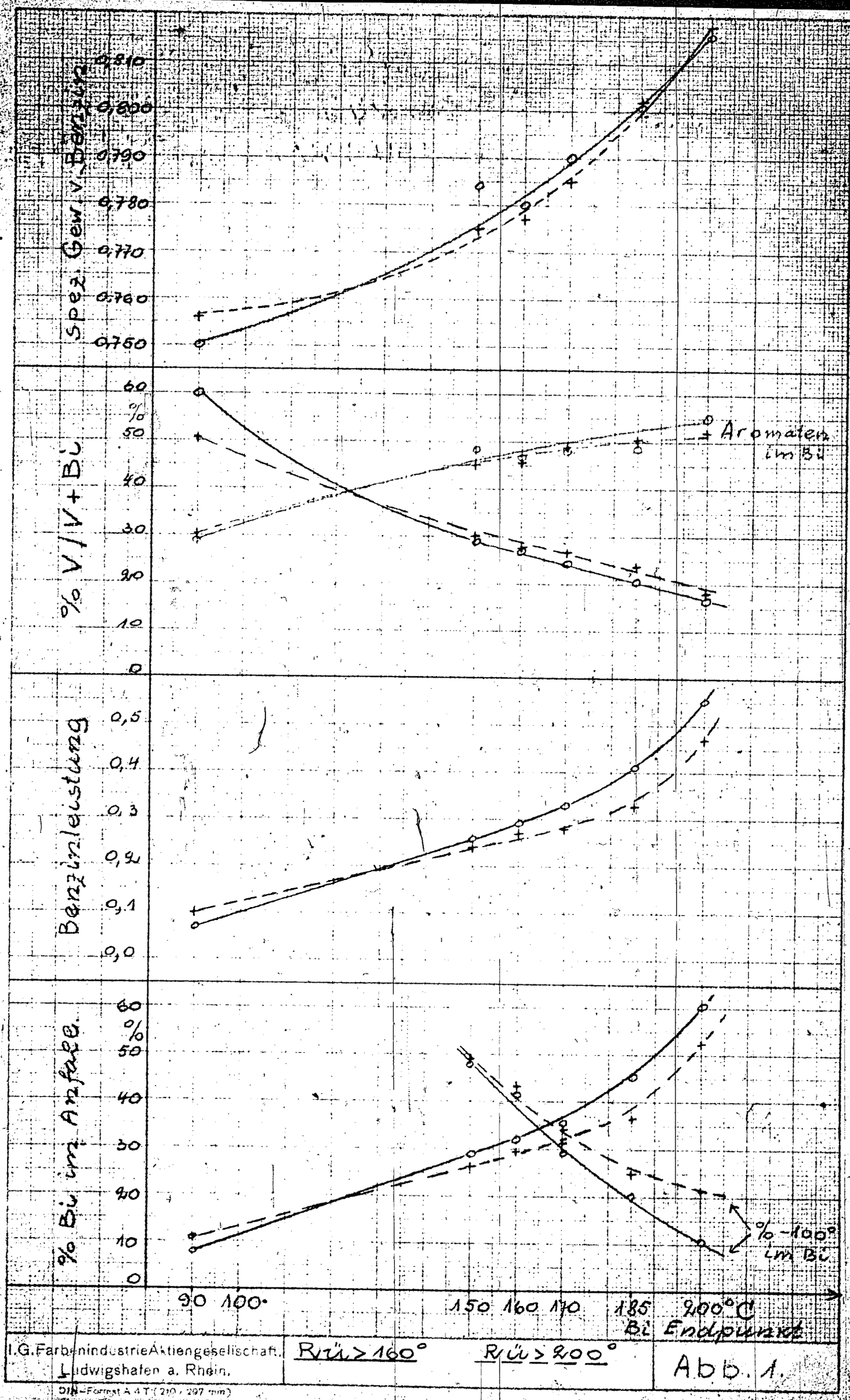
Einen Vergleich der 185°-Benzineigenschaften des Kat. 8688 mit den entsprechenden Zahlen des Kat. 7019 zeigt folgende Tabelle, aus der hervorgeht, daß das 8688-Benzin (E.P. 185°) bei 7-8 % weniger Aromaten eine etwas bessere Klopffestigkeit als das 7019-Benzin (E.P. 185°) hat.

Kontakt	8688		7019
Rückführung	>160	>200	>180
185°-Benzinkonzentration	45,2	36,6	41
Leistung	0,41	0,33	0,38
V/V + Bi	20,7	23,8	18
% - 100°	20,0	25,0	15
Aromaten	48,5	50,5	57
Paraffine	15,5	14,0	13
Naphthene	34	33,5	29
O.Z. Motor	78,2	77,5	76
O.Z. Motor + 0,12 Pb	87,5	89,5	87

070

Vergleich der Aromatisierungsbenzine vom Tonerde-Terrana-Kontakt Kat. 8688 mit verschiedenem Endpunkt.

Angewandte Rückführung	>160°							>200°						
Benzin bis °C	90	150	160	170	185	200	90-170	90	150	160	170	185	200	90 - 170
Benzinkonzentration im Anfall	8,0	29,0	32,0	35,6	45,2	60,7	24,2	11,2	26,5	29,6	31,2	36,6	52,4	18,7
Leistung	0,073	0,26	0,29	0,33	0,41	0,55	0,22	0,10	0,24	0,27	3,28	0,33	0,47	0,17
V/V + Bi	60,0	29,8	27,0	24,5	20,7	16,3	--	50,5	30,0	27,6	26,9	23,8	18,0	--
Benzin: Spez. Gewicht	0,750	0,785	0,780	0,790	0,801	0,816	0,813	0,756	0,775	0,777	0,785	0,802	0,818	0,816
Anilinpunkt I/II	19/44	0,2/48,7	1,7/48,2	-0,2/48,2	+5,5/49	-0,6/50,5	1,5/49,5	+17,5/45,5	4/48	3/48	2/49,5	-2,5/48,6	+2,5/49,5	1,5/50,5
Siedekurve: Beginn °C	54	50	43	56	51	60	92	56	34	35	51	52	55	90
- 50	--	--	1	--	--	--	--	--	1,5	2	--	--	--	--
- 60	1,2	1,5	2,5	0,5	1,2	--	--	1,5	5,0	4,5	1,5	1,0	2,0	--
- 70	35,0	4,2	6,5	2,0	3,0	1,0	--	26,0	8,0	8,5	4,0	2,5	4,0	--
- 80	74,0	10,0	12,5	6,5	6,0	3,2	--	66,5	15,5	15,5	10,5	5,5	7,0	--
- 90	92,0	24,0	22,0	14,0	13,0	6,5	--	89,5	31,5	27,5	18,5	11,5	13,5	--
- 100	--	48,0	41,5	29,0	20,0	10,2	3,5	95,0	48,5	43,5	35,5	25,0	21,5	1,2
- 110	--	66,5	61,0	43,5	32,0	17,0	25,5	--	64,5	62,5	52,0	40,0	31,0	12,5
- 120	--	81,5	74,0	59,0	44,0	27,0	51,5	--	76,5	75,5	66,0	55,0	39,5	48,7
- 130	--	90,0	84,5	71,5	54,5	35,5	70,5	--	85,0	84,5	75,5	61,0	44,5	63,5
- 140	--	95,0	91,0	80,0	64,0	44,5	82,0	--	90,0	89,5	84,0	70,5	51,5	81,7
- 150	--	97,5	95,5	87,0	72,5	51,0	89,0	--	92,5	93,7	88,5	77,5	58,5	89,5
- 160	--	--	97,0	93,5	81,0	60,0	95,5	--	95,5	96,0	94,0	83,5	67,0	94,7
- 170	--	--	--	96,5	88,5	71,5	97,5	--	--	--	96,0	90,0	77,0	97,5
- 180	--	--	--	--	95,5	81,0	--	--	--	--	--	95,0	89,0	--
- 190	--	--	--	--	--	93,5	--	--	--	--	--	--	--	--
- 200	--	--	--	--	--	97	--	--	--	--	--	--	--	--
Endpunkt	104/98	150	163/98	172/98	189/99	203/99	172 / 99	105 / 98	164/97	164/97	173/98	187/98	209/99	175/99
Zusammensetzung Paraffine	10,6	14,3	14,3	13,7	15,2	15,2	14,6	13,0	14,5	14,0	16,0	14,0	15,0	16,5
Naphthene	58,1	33,7	36,7	35,8	34,0	27,5	30,6	55,5	37,5	37,0	33,5	33,5	30,5	29,5
Aromaten	29,0	48,5	47,0	48,0	48,5	55,0	52,5	30,5	45,0	46,0	48,0	50,5	52,0	52,5
Ungesättigte	2,3	3,5	2,0	2,5	2,3	2,3	2,3	1,0	3,0	3,0	2,5	2,0	2,5	1,5
Oktanzahl Motor	78	76,3	78,5	78,3	78,2	76,3	76,3	78,8	78,9	78,2	78,5	77,2	76,3	77,8
" + 0,12 Pb	--	89,0	88,8	90,0	87,4	85,0	88,2	94,5	92,0	--	91,0	89,5	87,7	89,5

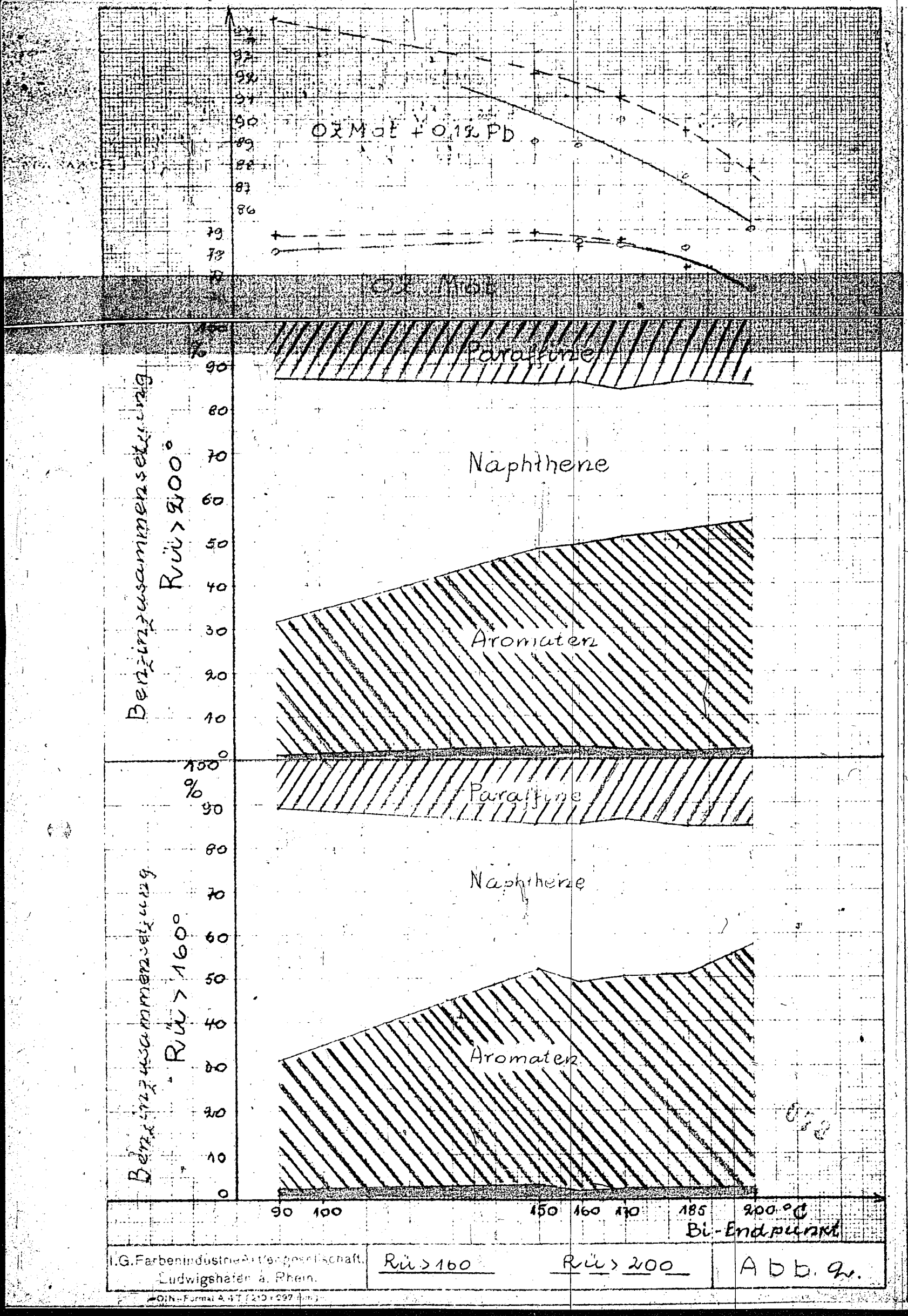


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.
Ludwigshafen a. Rhein.

R/ü > 160° R/ü > 200°

Abb. 1.

DIN-Format A 4 T (210 / 297 mm)



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.	Rü > 160 — Rü > 200	Abb. 9.

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Abschrift. L.

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Leuna Werke (Kreis Merseburg)

Einschreiben.

An
I.G. Farbenindustrie A.G.

Ludwigshafen / Rh.
Hochdruckversuche

VD 35

Be/Pf. 1.6.1942. Abt. Hydrierung Leuna Werke (Krs.Merseburg) den 15.Juni 1942
Dr.Schek/Dr.Be/Bu.

Betreff:
Erfahrungsaustausch.

Wir danken für die Übersendung des Versuchsberichtes von Scholven über den Kontakt 7846 W.

In der Anlage geben wir Kurvenblätter, aus denen die wesentlichen analytischen und betrieblichen Daten im Monatsdurchschnitt zu ersehen sind, die wir beim Einsatz von 7846 und 7846 W bisher erreichten.

Kurvenblatt I. zeigt die Kurven der

Kammer 11 mit 5058 3-1000er Öfen, 21.6 m^3 RR. In Betrieb seit 24.5.40.
5058-Betriebszeit beim Einbau: 165 Tage.

Kammer 2 mit 33⅓ % 5058 u. 7846 3-1200er Öfen, 19.6 m^3 RR. In Betrieb seit 9.6.41
5058-Betriebszeit beim Einbau: Neu

Kammer 10 mit 25% 5058 u. 7846 W 5058 neu 4-800er Öfen, 20.8 m^3 RR. In Betrieb seit 15.12.41

Kammer 16 mit 20% 5058 u. 7846 5058 neu 1-800er und 3-1200er Öfen, 24.5 m^3 RR. In Betrieb seit 1.5.42

Alle Vorhydrierungskammern, also auch die Ka 11, 2, 10 und 16 laufen mit dem gleichen Einspritzprodukt, dem Braunkohlenverflüssigungsmittelöl, dem Teermittelöl und dem Leichtöl. Die Mischung der 3 Bestandteile enthält etwa 7 % destilliertes I.G.-Öl I. Das A-Mittelöl ist bei 325°C abgeschnitten und enthält das zugehörige Sumpfofenbenzin. Der Phenolgehalt von ca. 10 % und der Anilinpunkt von etwa 13°C sind auf der Kurve angegeben.

Die Belastung der einzelnen Kammern richtet sich nach dem jeweiligen Gesamteinsatz von A-Mittelöl. Die Kammer 2 wurde zur Feststellung der Belastungsmöglichkeit bei 0,8 Belastung gehalten und erst ab Mai reduziert, um einen höheren Anilinpunkt zu erzielen; die Kammer 10 konnte wegen zusätzlichen Widerstandes im Reg. II nicht bei 0,8 gehalten werden.

Der Temperaturverlauf über die Öfen der Kombinationskammern wurde so eingestellt, dass der 1. Ofen so niedrig blieb, dass seine Leistung im Rahmen seines Anteils lag. (Siehe auch Kurve II). Ein Anlaufen des 5058 wurde daher auch vermieden und die Temperatur des 7846 durch

9492 Be.
2.Juni 1942.

074

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Leuna Werke (Kreis Merseburg)

Unsere Zeichen: Tag:
Abt.Hydrierung: Dr.Sch.
Dr.Schuch/Dr.Ke/Ba.

einen Vorheizer vor dem 2. Ofen eingestellt. Ein Anlaufen des 5050 von etwa 19 MV auf die Temperatur des 7846 von 22 - 23 MV erfolgte ausser betrieblichen Schwierigkeiten eine zu hohe Belastung des 5050. Bei den Kammern mit 7846 W ist ein Anlaufen des 5050 möglich, da die Temperatur bei der der 7346 W arbeitet, niedriger liegt. Der Frischenvorheizer ist daher nicht nötig. Bei den reinen 5050-Kammern wurde auf einen Phenolgehalt von etwa 0,7 % im Abstreifer gefahren; dabei ergab sich ein Anilinpunkt von über 47°C.

Der Anilinpunkt der Produkte der Kammer 2 lag die ersten Monate bei etwa 47°C und fiel ab Februar deutlich ab. Darauf wurde die Temperatur des 7846 erhöht und später auch des 5050. Da der Anilinpunkt laufend bis 42°C abfiel, wurde die Belastung zurückgenommen. Zur Zeit liegt die Belastung bei 0,58 % der Anilinpunkt bei 46°C; die Raffination ist hierbei ausreichend.

Bei der Kammer 10 müsste zur Erhaltung eines Anilinpunktes von mindestens 47°C die Belastung der Kammer auf 0,5 % zurückgenommen werden, da wegen des hohen Widerstandes die Temperatur nicht vorgefahren werden konnte. Die Basen- und Phenolgehalte lagen dabei innerhalb der erforderlichen Grenzen. Die Kammer hat ihr Max. II erhöhten Widerstand. Nach Auswechseln des Reg. wird wieder Erhöhung der Belastung möglich sein. Da bei der jetzigen Belastung von 0,5 % die Temperatur des 7846 W im 3. und 4.Ofen bereits 22 MV betrug, [illegible] (7846 W) und im 1. Ofen (5050) [illegible]. An diesen Stellen werden schon jetzt größere Kaltgasmengen [illegible].

Die Kammer 16 mit 20 % 5050 und 7846 [illegible] Belastung von 0,76. Die Belastung wurde nach [illegible] % vom Vorhersein etwas niedriger [illegible]. Die Temperatur im 5050 Ofen haben die Verantwortlichen der Zeit, die entsprechend Werke angleicht; die vorgesehene Erhöhung der Temperatur des 7846 W [illegible] bestätigt.

Kurvenblätter IV zeigen [illegible] einzelnen Kammern nach [illegible] betreffenden Zeiten demnach [illegible] der Kammerwiderstand ansteigt.

Die Kammer 2 hat wohl nur [illegible] darf im 1. Ofen [illegible] Zeit nicht [illegible].

Kurvenblatt III zeigt die Analysenwerte [illegible] Ofen, wie weit [illegible] Bei der am [illegible] Kammer [illegible] wohl der [illegible] hatte der 5050 entsprechend weniger [illegible] Temperatur wesentlich niedriger liegen müssen. Die Kurvenbilder der verschiedenen Betriebsdaten und vor allem der Anilinpunktes von etwa [illegible] Ofen I ergab:

075 -3-

bei der Ka 2	: AP	28°C,	zuletzt	35°C,	Phenole	4 %
" " Ka 10	: "	15°C,	"	18°C,	"	6 %
" " Ka 16	: "	18°C,	"	20°C,	"	6 %

Das A-Mittelöl enthält 9 - 11 % Phenole.
Die Raffination in Bezug auf die Phenole war also in jedem Falle wesentlich besser als dem Volumanteil des 5058 vom Gesamt-Kontaktvolumen der Kammer entspricht. Dies stimmt mit der erhöhten Temperatur des 5058 überein. Besonders stark wirkt sich die Raffination des 5058 bei der Kammer 2 aus. Obwohl nur 20 % 5058 verlangt war, ergab sich aber bei einer 3 fach Kammer zwangsweise der Einsatz von 33 % 5058. Die Anilinpunkterhöhung des Ofen I der Ka 2 macht zur Zeit bei einer Erhöhung von ca. 13^0 auf $35^0 = 22^0$ aus; die Gesamterhöhung der Kammer soll von 13^0 auf $48^0 = 35^0$ ausmachen. Wieweit sich die Verminderung des 5058 Anteiles bei den neueingesetzten Kammern 10 und 16 auf die Betriebszeit des Kontaktes 7846 auswirkt, müssen die Versuche zeigen.

Kurvenblatt IV zeigt die Anilinpunkte von gleichen Fraktionen des B-Mittelöles aus einer 5058 Kammer und aus den kombinierten Kammern. Es ergibt sich, dass das 5058 Produkt über den ganzen Siedebereich besser aufhydriert ist, als das der kombinierten Kammern. Auf dem gleichen Blatt sind die Benzingehalte bis 135^0 aufgeführt; danach sind die Konzentrationen der neuen Kontakte etwas niedriger als bei 5058.

Die Auswirkung des neuen Kontaktes auf 6434 wurde bisher so geprüft, dass das B-Mittelöl über ca. 135°C aus der Kombinationskammer 2 im Gemisch mit etwa 50 Teilen reinen 5058 B-Mittelöles über 135°C seit November 1941 über neuen 6434 geht. Da eine Schädigung durch dieses Gemisch bis Januar 1942 nicht festgestellt werden konnte, wurde versucht das B-Produkt der Ka 2 im geschlossenen Kreislauf über 6434 zu fahren. Wie erwartet, musste die Temperatur des 6434 um 4/10 MV erhöht werden. Die niedrigsiedenden Anteile des Benzins-145^0 gingen dabei zurück, sodass wieder auf das Gemisch mit 5058 umgestellt wurde, besonders da auch eine höhere Flugbi-Erzeugung gefordert wurde. Nach dieser kurzen Versuchszeit sank der Anilinpunkt der Ka 2 weiter ab, der Anilinpunkt des Produktes der Ka 10 war noch nicht auf der geforderten Höhe; es wurde daher bis jetzt kein weiterer Versuch mit geschlossenem Kreislauf des 7846 und 7846 W-Produktes mehr gefahren. Da in der Zeit vom November 1941 bis Juni 1942 eine Schädigung des 6434 durch das Mischprodukt kaum eingetreten ist und da inzwischen der Anilinpunkt der 7846 Kammern gehoben werden konnte, soll mit diesem Produkt ein weiterer Versuch mit geschlossenem Kreislauf durchgeführt werden.

Zusammenfassend ist über die beiden 7846 Kontakte für Leuna zu sagen, dass unter stärkerer Beanspruchung des vorgeschalteten 5058 und evtl. Verminderung der ursprünglich eingesetzten Belastung von 0,8 die Kontakte als Ersatz für den 5058 zur Vorhydrierung eingesetzt werden können. Im Laufe des Juli wird daher eine 4. Vorhydrierungskammer mit 7846 W in Betrieb genommen werden. Um die Verarbeitung von zeitweise 90-95 m^3/h A-Mittelöl in der Vorhydrierung sicher zu stellen, müssen aber einige betriebliche Massnahmen getroffen werden: z.B. muss eine 6434 Reservekammer in Zukunft so eingerichtet werden, dass sie auch mit 5058 als Vorhydrierungskammer laufen kann.

Über die voraussichtliche Betriebszeit sowohl des 5058 wie des 7846 kann gesagt werden, dass der 7846 mindestens ein Jahr erreichen wird (Ka 2) und dass der 5058 voraussichtlich 2 Perioden mit 7846 überdauern wird.

Heil Hitler!

Anlagen.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
ppa. Wolfrum ppa. Schuneck.

076

Kurventblatt I

Monats-Ø

Ka 2
" 10
" 17
" 16

25 M.V. max. Temperatur

22
21
20
19

Ofen I max Temperatur

20 M.V.
19
18

Belastung

0,8 to
0,7
0,6
0,5

max. Belastung

Ausg
50°
45
40

Eing
20°
15
10

Anzahl der Proben
d. Kolonnen Rückstand
A Mittelöl (Eingang)

9,0 mg/L
8,0
7,0
6,0
5,0
4,0
3,0

Basen

Kolonnenrückstände - 135°
mg/L

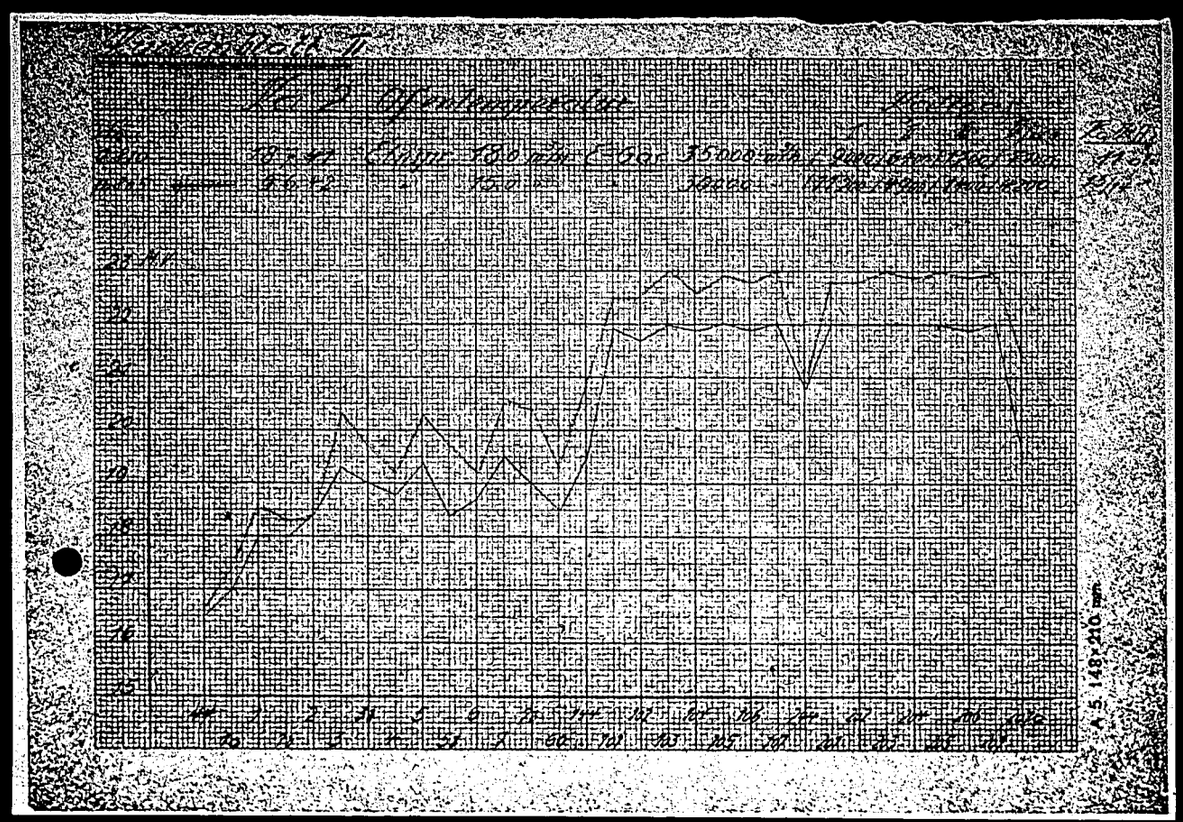
Phenole

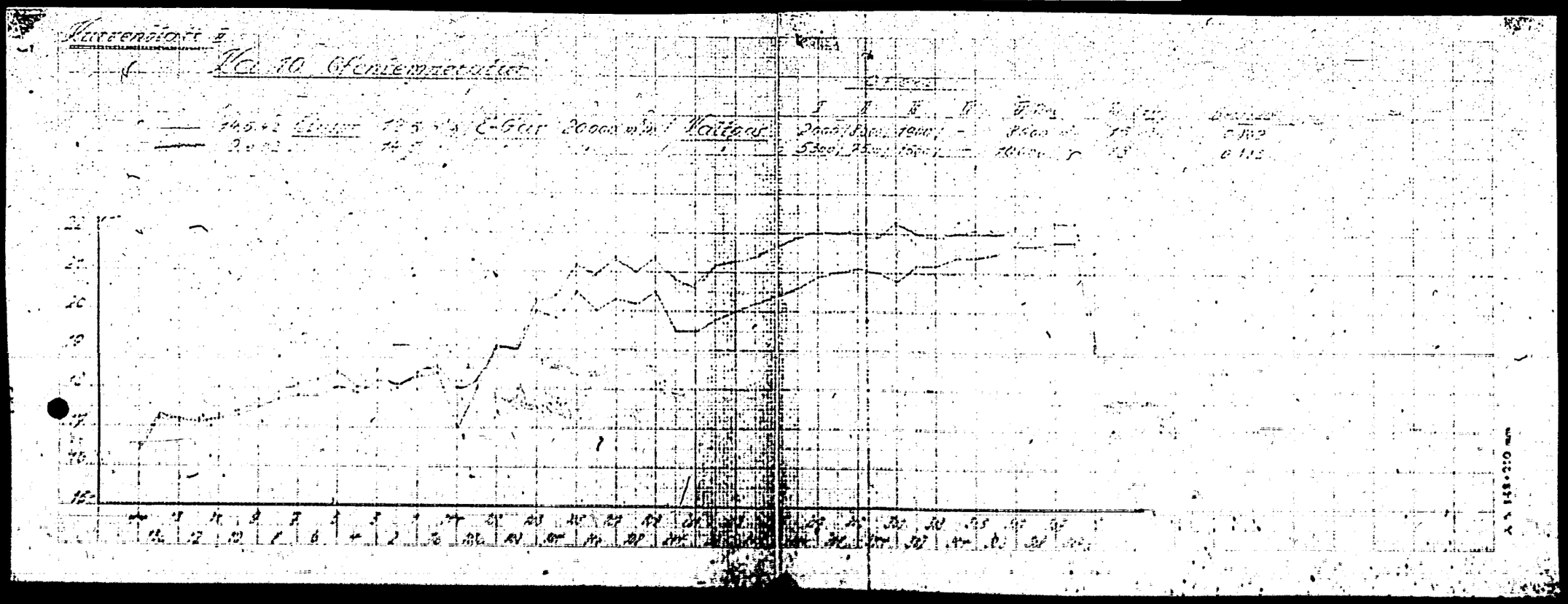
d. Abstreifer

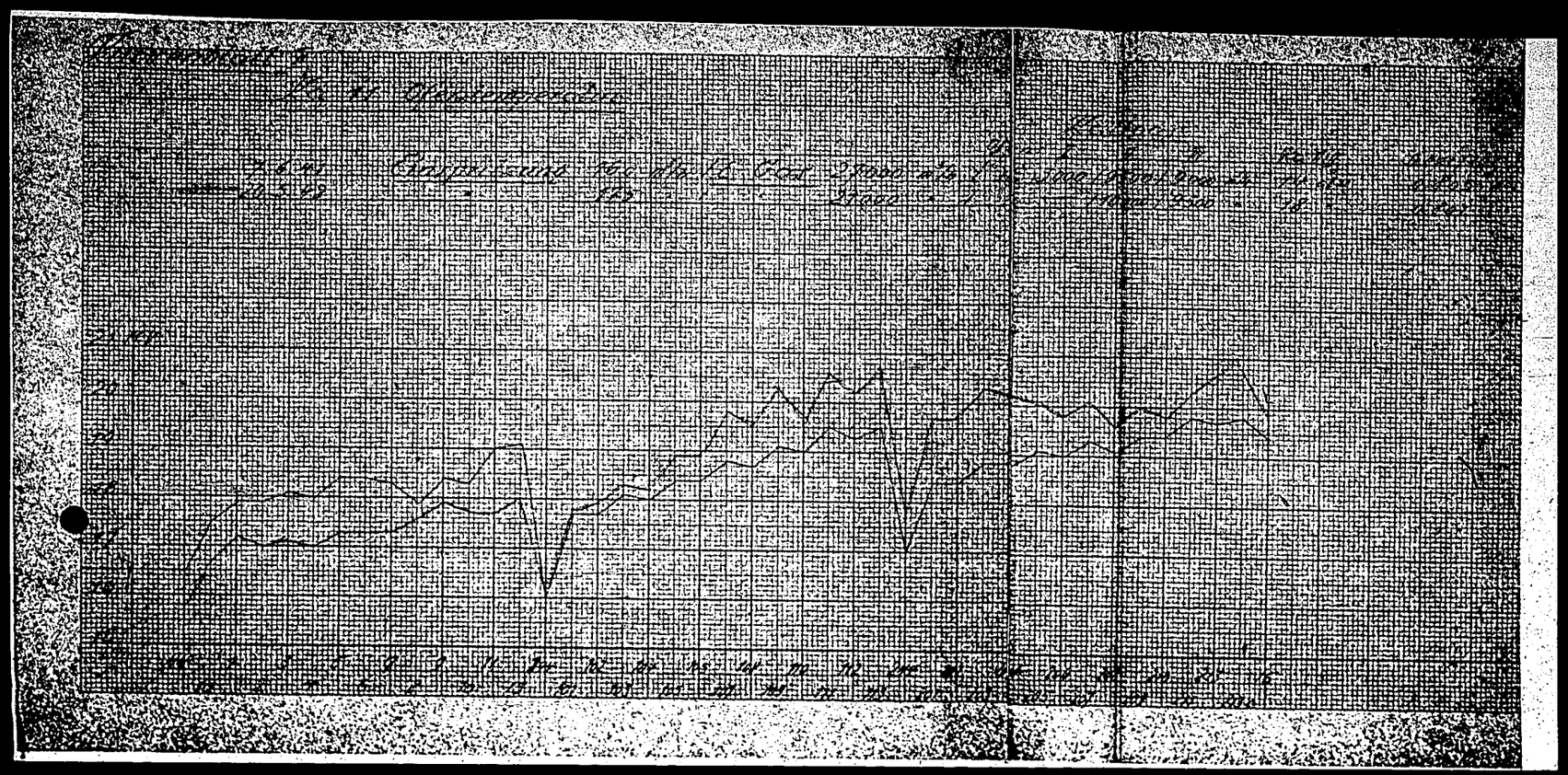
1,0
0,5
0,0

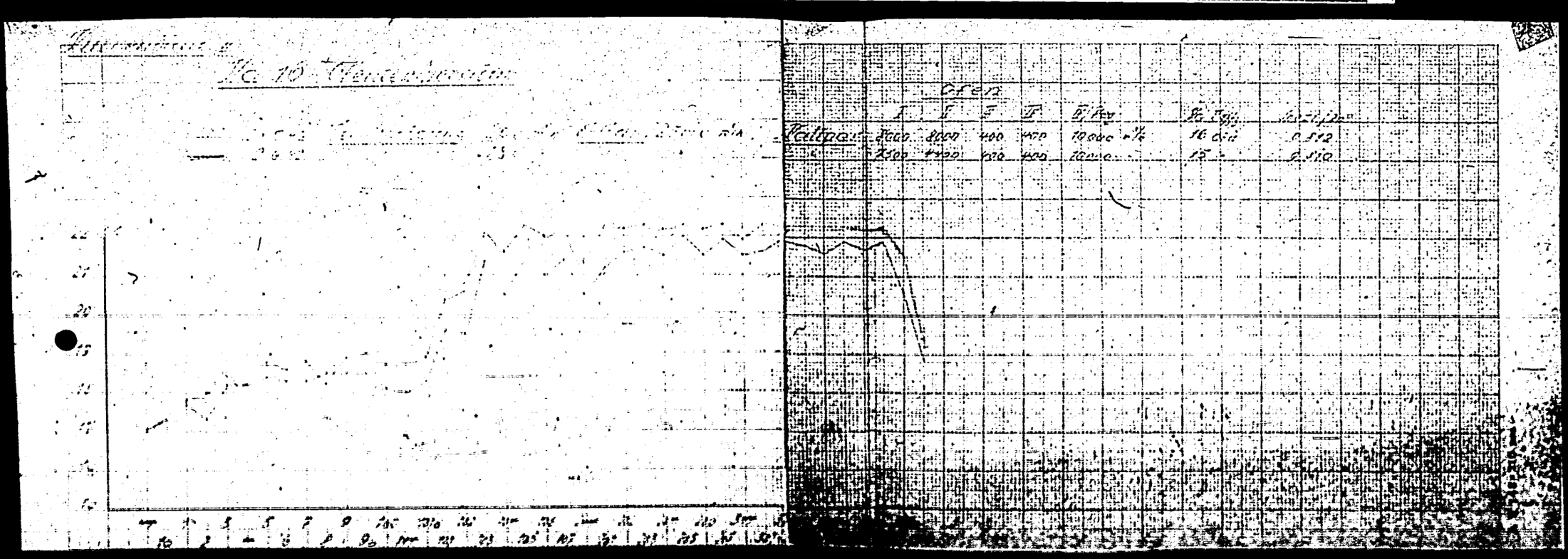
Eing
x 10

1941 Juni Juli Aug. Sept. Okt. Nov. Dez. Jan. Febr März April Mai





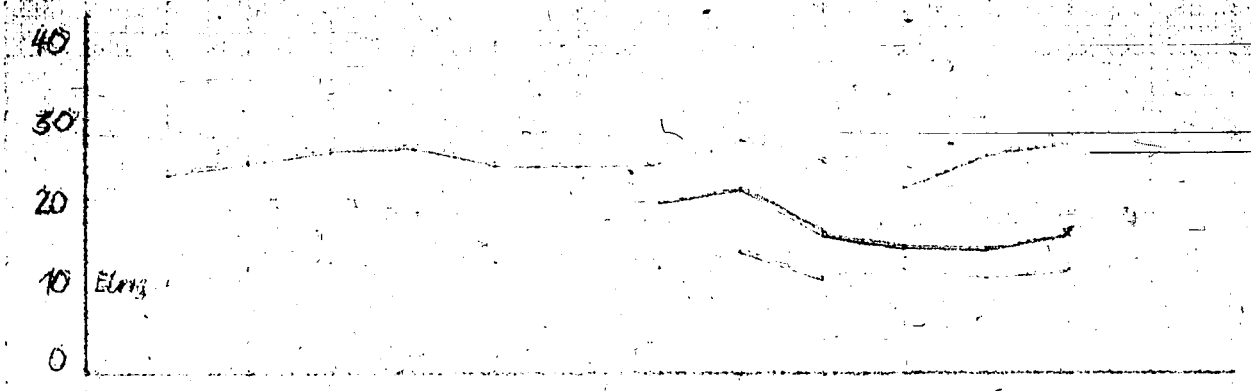




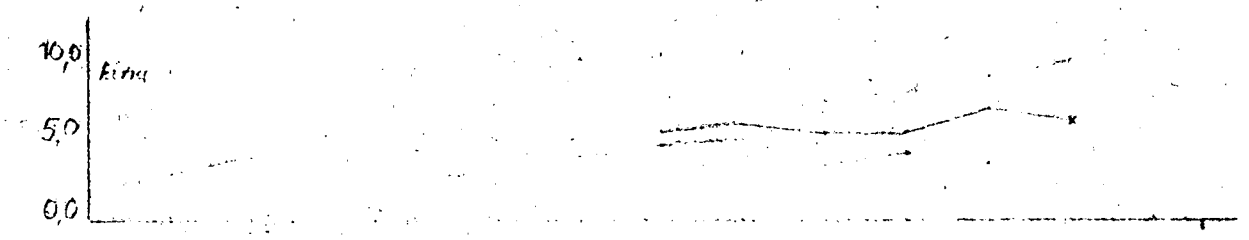
Kurvenblatt II

Ka 2 — Ka 10 — Ka 16

Antikörpertiter vom Abstreifer Ofen I (über 1150°)



Phenole



Juni Juli Aug Sept Okt. Nov. Dez Jan Febr März Apr Mai

Kurvenblatt IV

Ka 2

60
50
40

Ka 10

Gesamt Anilinpunkt v. B-Mittelöl
A.P. Fraktion 210 - 230°
" " 240 - 270°
" " 280 - 310°

60
50
40
30

Ka 11

70
60
50
40

% Bi. y Abstreifer - 135°

— Ka 2
— " 10
— " 11
× " 16

%
30
20
10

Juni Juli Aug Sept Okt Nov Dez Jan Febr März Apr Mai
1941 1942

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

Hochdruckversuche
Lu 558

3. Juli 1941. Gth/Pf.

VP
30

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

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

Zusammenfassung.

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

II.) Es wurden die Versuchsreihen durchgeführt:

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

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

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

III.) Versuchsreihen 1 und 2:

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

7 080

IV.) Versuchsreihe 3:

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

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

VI.) Für die Praxis ist wichtig:

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

081

von

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

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

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

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

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

Unter den Annahmen, daß

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

kann aus obigen Angaben noch berechnet werden:

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

Die Berechnungen wurden hierbei nach Gleichungen für ideale Gase durchgeführt.

-4-

080

A: Art und Durchführung der Versuche.

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

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

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

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

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

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

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

B: Diskussion der Ergebnisse.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7.) Das für die Praxis wichtige Ergebnis der Versuche ist:

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

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

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

gez. Günther

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Graßl
" Rotter
Trofimow
" First.

Anlage: 4 Tabellen,
2 Kurvenblätter.

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

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

7.) Das für die Praxis wichtige Ergebnis der Versuche ist:

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

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

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

gez. Günther

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Graßl
" Rotter
Trofimow
" Fürst.

Anlage: 4 Tabellen,
2 Kurvenblätter.

Tabelle 1, Versuchsreihe 1.

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

Öl-Du	Gas-Du	Gas : Öl	V.Z.	Part.-Druck	spez. Gew. Abstr.		A.P.	A.P. Mi	Σ Phen.	% N >150	% - 150	% - 225	Siede-Ende
kg/l·h	cbm/l·h	cbm/kg	sec.	atm	Ofen	Dr.Fü	°C	°C	%	0.0....			°C
0,8	2,4	3,0	75	12,4	840	844	41	44	<0,02	0 8	15	57	307
0,2	0,6	3,0	300	12,4	826	828	51	54	<0,02	0 6	17	62	297
0,4	1,2	3,0	150	12,4	836	841	45	47	<0,02	0 8	16	59	302
0,6	1,8	3,0	100	12,4	836	841	44	46	<0,02	0 9	14	57	304
0,8	2,4	3,0	75	12,4	840	843	41	44	<0,02	0 5	16	59	309
1,0	3,0	3,0	60	12,4	848	852	36	37	<0,02	0 9	15	54	308
1,2	3,6	3,0	50	12,4	856	857	32	35	0,02	0 7	14	54	312
1,6	4,8	3,0	37	12,4	858	860	31	31	0,02	0 8	13	54	314
2,0	6,0	3,0	30	12,4	864	865	27	28	0,02	1 8	13	52	320
0,8	2,4	3,0	75	12,4	842	845	41	45	0,02	0 7	16	58	308

130

Tabelle II, Versuchsreihe 2.

Kontakt 7846 - Blatt 3920 - Konst. Verweilzeit - Veränderl.: 1.) Durchsatz 2.) Partialdruck.

Öl-Du	Gas-Du	Gas : Öl	V.Z.	Part.-Druck	spez. Gew. Abstr.		A.P. >	A.P. Mi	Phen.	% N >150	% - 150	% - 225	Siede-Ende
kg/l·h	cbm/l·h	cbm/kg	sec.	atm	Ofen	Dr.Fü	°C	°C	%	0.0...			
0,8	2,4	3,0	75	12,4	848	850	37	37	0,02	—	17	55	310
0,2	2,4	12,0	77	3,2	836	840	48	47	<0,02	06	17	62	298
0,4	2,4	6,0	77	6,3	840	838	46	47	<0,02	08	15	59	275
0,6	2,4	4,0	76	9,4	844	842	42	44	<0,02	08	18	59	302
0,8	2,4	3,0	75	12,4	846	846	40	41	0,02	10	18	67	304
1,0	2,4	2,4	74	15,3	850	850	38	38	<0,02	(18)	17	54	305
1,2	2,4	2,0	73	18,1	856	854	34	34	0,02	10	14	59	311
1,6	2,4	1,5	71	23,6	868	860	29	29	0,02	12	14	50	304
2,0	2,4	1,2	69	28,8	862	860	26	25	0,02	16	14	57	304
0,8	2,4	3,0	75	12,4	850	844	40	40	0,02	03	13	54	303

830

Tabelle III, Versuchsreihe 3.

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

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

E 80

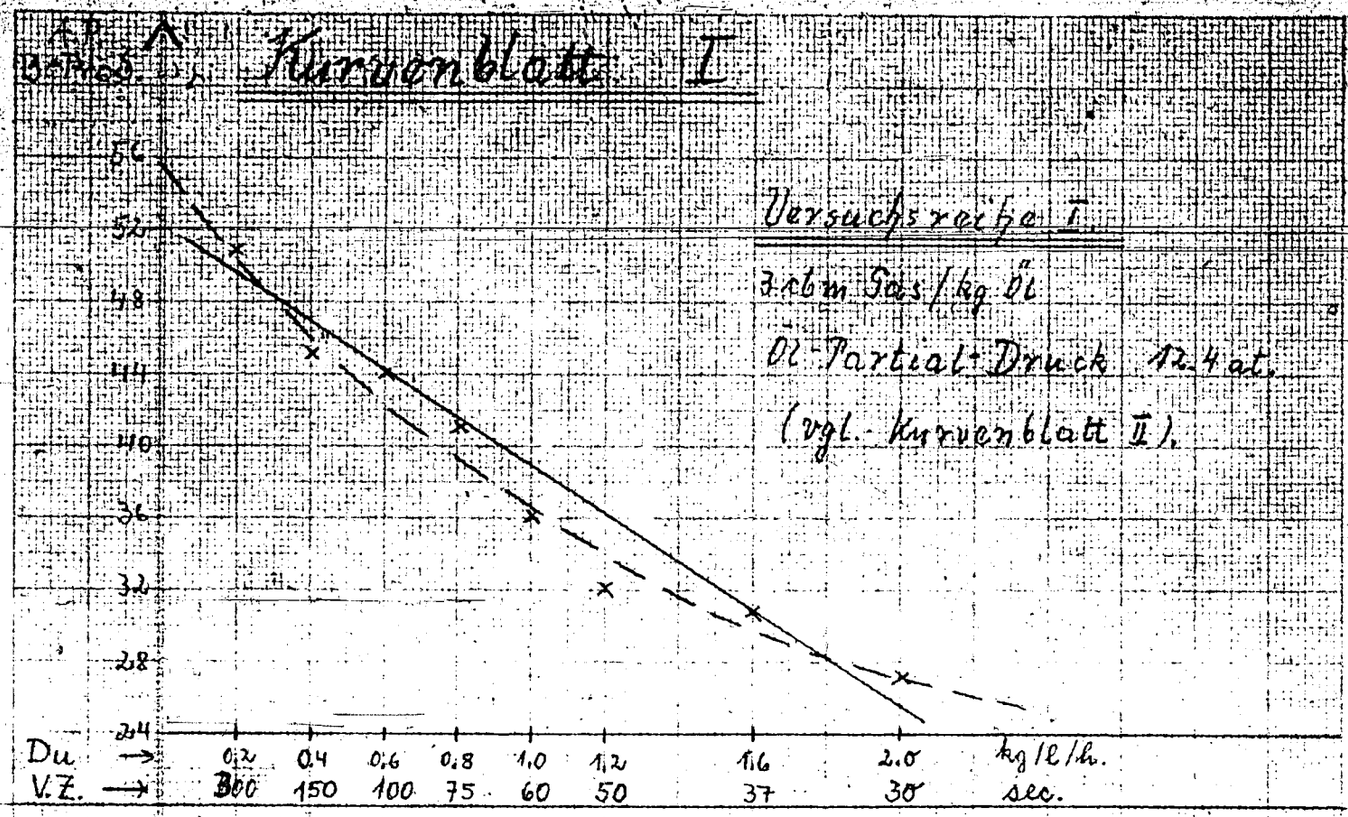
Tabelle IV.

Normal-Versuche der Versuchs-Reihen 1-3.

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

1 063

Kurvenblatt I

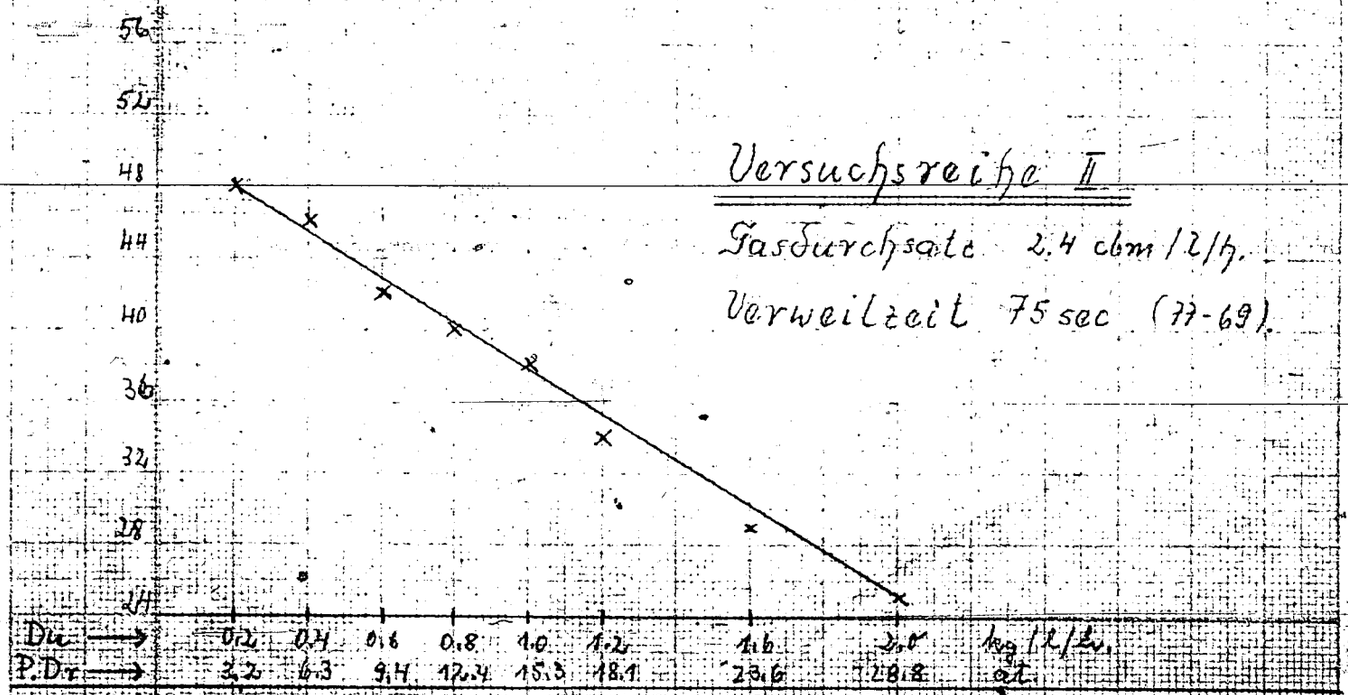


Versuchsreihe I

7 cbm Gas / kg Öl

Öl-Partial-Druck 12.4 at.

(vgl. Kurvenblatt II).



Versuchsreihe II

Gasdurchsatz 2.4 cbm/l/h.

Verweilzeit 75 sec (77-69).



Versuchsreihe III

Öl-Durchsatz 0.8 kg/l/h

Hochdruckversuche
Lu 558

1. Juli 1941. Ro/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Neue Benzinierungskontakte.

(Prüfung mit 5058/Steinkohlen-B-Mittelöl (P 1440 >150°) und Bruchsaler Gasöl (P 1203 >150°) auf L-Benzin)

Zusammenfassung:

Bei der Prüfung zahlreicher Bleicherdekontakte mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl und Bruchsaler Gasöl, insbesondere mit Zusatz von Fluoriden, ergab sich folgendes:

1.) Ein Kontakt No. 8233 (Terrana HF + 20 ZnS + 10 FeF_3) übertrifft die von der ANIC erhaltene Kontaktprobe (Terrana + 20 FeF_3 + 5 AlF_3) etwas an Spaltleistung und hat gegenüber den ANIC-Kontakten den Vorteil, nicht abzuklingen.

2.) Weder der oben erwähnte, noch die Original-Fluorid-Kontakte der ANIC erreichen die Spaltleistung und Stabilität des von uns hergestellten 7421.

3.) Die nach der Zusammensetzung der ANIC-Kontakte hergestellten Fluoridkontakte erfordern alle eine um 1/2 - 1 1/2 mV höhere Spalttemperatur, um die Leistung der Original-ANIC-Kontakte zu erreichen.

4.) Kontakte, die durch Fällung der Fluoride über auf Terrana aufgetränkte Nitrate mit NH_4F hergestellt werden, sind aktiver als die durch Zumischung hergestellten.

5.) HF-behandelte Terrana ohne Zusatz zeigte eine höhere Aktivität als verschiedene durch Zumischung von Fluoriden hergestellte Kontakte.

6.) Die Siedeendpunkte der B- (bei 1440 C-) Mittelöle liegen durchwegs tiefer als die der Einfüllprodukte.

gez. Rotter

Gemeinsam mit:
Dr. Peters
" Graßl
" Günther
Trofimow
Dr. v. Füner
" Fürst

In letzter Zeit wurde die Entwicklung von Benzinierungskontakten hauptsächlich in Richtung von Fluoridkontakten geführt, deren gute Spaltwirkung von der ANIC besonders hervorgehoben wurde

Neben Kontakten, die nach der von der ANIC angegebenen Zusammensetzung hergestellt wurden, wurden auch solche untersucht, die die Fluoride von Zn, Cr, Ce und Mn enthalten.

Der bereits 1939 gefundene und in Bericht 15588i (Dr. Peters) beschriebene Kontakt 7421 (Terrana HF + 20 ZnS + 1 MoS_3 wurde noch einmal in einem Dauerversuch geprüft (besonderer Bericht) und mit dem Mo-freien Kontakt 8233 (Terrana HF + 20 ZnS + 10 FeF_3) verglichen.

Die Untersuchungen wurden in üblicher Weise in 50 ccm-Öfen durchgeführt. Es wurden zwei verschiedene Einspritzprodukte verwendet: 5058/b-Mittelöl aus Steinkohleverflüssigung, Gelsenberg (P 1440 >150°) und Mittelöl aus Bruchsaler Erdöl (P 1203 >150°). Die Eigenschaften der Produkte sind aus Anlage 1 zu ersehen. Die Benzinierungsversuche mit P 1440 >150° wurden bei 250 atü mit Durchsatz 1,5 kg / Ltr. u. Stunde und 2,7 m^3 Gas/kg Produkt, die mit P 1203 >150° bei 200 atü, Durchsatz 2 kg/Ltr. u. Stunde und 2,5 m^3 Gas/kg Produkt gefahren. Als Zusatz wurde in beiden Fällen 0,75 % CS_2 verwendet. Der Anfall wurde nach Entbutanisierung derart abdestilliert, daß das Benzin ungefähr 60 % Siedeanteile bis 100° enthielt, was einem Siedeendpunkt von ungefähr 140° entspricht. Die Zusammensetzung sowie die Oktanzahlen dieser Benzine sind somit unmittelbar vergleichbar.

Bei Sichtung der Versuchsergebnisse ergaben sich 4 Gütegruppen von Kontakten:

I. solche, die in ihrer Spaltleistung an jene von 6434 heranreichen,

II. solche, die schlechter sind als 6434, jedoch in Spaltung an die ANIC-Kontakte heranreichen,

III. solche, die noch Spaltung zeigen, aber für die praktische Anwendung nicht in Frage kommen,

IV. solche, die praktisch keine Spaltung zeigen.

In den Schaubildern 1 und 2 sind die spezifischen Gewichte der Anfallprodukte bei den 4 Gruppen von Kontakten in Abhängigkeit von den angewandten Spalttemperaturen in mV eingetragen. Bei den Versuchen mit P 1440 fallen die Kontakte in die selbe Gruppe wie P 1203.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse mit Kontakten der Gruppen I und II enthalten. Zum Vergleich sind Versuchsergebnisse der Kontakte 7421 an den Anfang gestellt.

Die günstigste Spaltungstemperatur fast aller untersuchten Kontakte liegt um 1/2 - 1 1/2 mV höher als bei den angeführten Vergleichskontakten, während die Zusammensetzung der Benzine, sowie die Klopfzahlen praktisch gleich sind.

Benzinkonzentration und Leistung sind bei den folgenden Kontakten befriedigend und stehen darin den Vergleichskontakten nicht nach:

Kontakt-Nr.	Zusammensetzung	Temperatur	Leistung
8167	Terrana HF + 20 ZnS (als Azetat aufgetränkt, geschwefelt) + 10 FeF_3 zugemischt	392°	0,84
8233	" + 20 ZnS + 10 FeF_3 $(Fe(NO_3)_3$ aufgetränkt, NH_4F gefällt, Zn-Azetat aufgetränkt mit H_2S behandelt, bei 450° kalziniert	392°	0,75
8223	" + 20 FeF_3 + ZnF_2 $(Fe(NO_3)_3$ aufgetränkt, mit $ZnNH_4F_3$ gefällt, mit H_2S behandelt, bei 450° kalziniert	408°	0,92
8224	" + 20 FeF_3 $(Fe(NO_3)_3$ aufgetränkt, NH_4F gefällt, mit H_2S behandelt, bei 450° kalziniert	400°	0,88
8181	6434 + 5 FeF_3 (zugemischt) bei 450° kalziniert	382°	0,80

Die Kontakte 8167 und 8224 zeigen jedoch rasches Abklingen. Außerdem liegt die Vergasung von 8167 etwas hoch.

Der Kontakt 8223 (6109 + 20 FeF_3 + 5 ZnF_2), der in Benzinkonzentration (53 % bis 145°), Leistung (0,92) und Oktanzahlen (Mot. 68,5 und Mot. 0,12 : 91) besonders günstig erscheint, zeigt nach 238 Betriebsstunden noch kein Abklingen; seine Arbeitstemperatur liegt mit 408° (= 21 mV) 1 1/2 mV höher als bei 6434.

8129 und 8170, die beide niedere Benzinkonzentration und Spaltleistung geben, klingen, wenn auch etwas langsamer als 8167, 8224 und 8245, ab.

Kontakt-Nr.	Zusammensetzung
8129	Terrana HF + 20 FeF_3 + 5 AlF_3 (zugemischt)
8170	" + 20 FeF_3 ($Fe(NO_3)_3$ aufgetränkt und mit NH_4F gefällt bei 450° kalziniert)
8245	verbrauchter 6434 + 5 FeF_3 (über Nitrat aufgefällt)

Die Vergasung von 8170 mit 24,4 % liegt bedeutend höher als die durchschnittliche Vergasung von 6434 (19 - 21 %).

Zwei Versuche mit 6434 + 5 % FeF_3 zeigten folgendes: Wird FeF_3 zu frischem 6434 (aus der Produktion) zugemischt, dann tritt keine Erhöhung der Spaltleistung ein; man erhält praktisch die gleichen Ergebnisse wie mit reinem 6434 (Kontakt 8181). Wird FeF_3 auf alten(verbrauchten) abgerösteten 6434 über $Fe(NO_3)_3$ aufgefällt, so erreicht man nicht mehr die Spaltleistung von frischem 6434; der Kontakt klingt auch sehr rasch ab (Kontakt 8245).

Der eingangs erwähnte Kontakt 8233 (6109 + 20 ZnS + 10 FeF_3), der die gleiche Zusammensetzung wie Kontakt 8167 besitzt, jedoch durch Auffällen über aufgetränktes Nitrat hergestellt ist (siehe Tabelle), erscheint bisher als günstigster von allen angeführten neuen Fluoridkontakten. Er zeigt ungefähr die gleichen Ergebnisse wie 7421, nur liegt seine Spalttemperatur um ca. 1/2 mV höher. Verglichen mit dem Original-(ANIC-Kontakt 8003 (Terrana + 20FeF_3 + 5 AlF_3) hat er den Vorzug, nicht abzuklingen und eine etwas

höhere Spaltleistung zu zeigen.

In Anlage 2 und 3 ist die in den Schaubildern 1 und 2 graphisch dargestellte Abhängigkeit des spezifischen Gewichtes von der Temperatur der Kontakte der III. und IV. Gruppe zahlenmäßig angeführt. Zum Vergleich sind jweils die Ergebnisse von 6434, 7421 und den ANIC-Kontakten 8003 und 8007 angeführt.

Geringe Spaltung zeigen die Kontakte: 8015 (6108 + 20 FeF_3 zugemischt) mit P 1203, 8033 (6109 + 5 AlF_3 + 10 CrF_3) mit P 1203 und P 1440, 8043 (6109 + 20 FeF_3 + AlF_3) mit P 1440.

Reines Wolframkarbid (Kontakt 8225) zeigt, wie die übrigen in der Tabelle enthaltenen Kontakte praktisch keine Spaltung.

Reine, nicht mit HF behandelte Terrana (6108) zeigt keine Spaltung, auch nicht nach je einmaligem Zusatz von 1,3 % und 2,6 % Fluor (bezogen auf eingebauten Kontakt) in Form von Xylolhexafluorid. HF-behandelte Terrana (6109) besitzt dagegen bereits eine gewisse Spaltaktivität, die zahlreiche Kontakte, in welchen sie als Träger dient, übertrifft.

Bei keinem von allen hier besprochenen Kontakten konnte eine Erhöhung des Siedeendpunktes des B- (bei P 1440 des C-) Mittelöls gegenüber dem des Einspritzproduktes beobachtet werden; es tritt vielmehr eine bedeutende Erniedrigung ein.

Anlage 1.

Einspritzprodukte für Benzinierungsversuche.

Produkt	P 1440	P 1203		
redestilliert vom	17. 1. 41	6. 4. 41	30. 4. 41	15.5.41
Spez. Gew./20°	0,848	0,814	0,806	0,806
Anilinp. °C	47	73,5	71,2	72,0
Stickstoff %	0,003	ca. 0,01	0,009	ca. 0,01
Siedebeginn	150	169	150	162
- 180	20	--	--	--
- 200	46	9	16	16
- 225	68	20	33	27
- 250	83	32	47	41
- 275	95	47	63	56
- 300	--	68	81	77
- 325	--	92	94	92
- 350	--	--	--	--
Siedeende	295 / 99%	336 / 98,5%	330 / 98,5%	337 / 98 %

C 9

Anlage 2.

Benzinierung mit Fluoridkontakten, 5058 - Steinkohle - B - Mittelöl P 1440 >150°.

Kontakt Nr.	Zusammensetzung: Terrana	FeF_3	AlF_3	Sonstige	Herstellung, Behandlung	Analog ANIC-Nr.	Spezifische Gewichte: 19,5 mV	20,0	20,5	21,0	21,5	Ofenblatt
6434	HF-behand.	--	--	10 WS_2	bei 400° H_2S + H_2 beh.	--	19,0 19,5	--	--	--	--	3912
8003 (ANIC 327 C)	ohne HF	20	5	--	Metalle im HF gelöst, zu Terrana feucht zugemischt, bei 450° kalziniert (Angabe v. H. Kaftal)	--	760 742	--	--	--	--	3878
8043	HF-Behand.	20	5	--	FeF_3 (aus $FeCl_3$)+ AlF_3 (Leverk.) zugemischt, gepillt, bei 450° unter N_2 kalziniert	327 C	816	--	780	772	--	3875
8043	HF-behand.	20	5	--	"	327 C	790	776	764	760	782	3939
8050 Charge I	ohne HF	20	5	--	Fluoride (Leverk.) zugemischt, bei 450° unter N_2 kalziniert	327 C	800	--	800	--	792	3879
8050 Charge II	"	20	5	--	FeF_3 (aus $Fe(OH)_3$ +HF) + AlF_3 (Leverk.) zugemischt usw.	327 C	810	--	796	--	794	3877
8050 Charge III	"	20	5	--	FeF_3 (von Heyl) + AlF_3 (Leverk.) zugemischt, bei450° unt. N_2 kalz.	327 C	800	--	800	--	800	3884
8050 Charge IV	"	20	5	--	Fluoride (Lev.) zugemischt, bei 450° in Luft rasch kalziniert	327 C	788	--	810	--	810	3909
8050 Charge V	"	20	5	--	" langsam	327 C	798	--	810	--	812	3907
8050 Charge VI	"	20	5	--	" bei 110° getrocknet	327 C	806	--	814	--	814	3916
8078	"	20	5	--	Als Chloride aufgetr., bei 200° getrocknet, bei 100° mit gasförmiger HF behandelt	327 C	850	--	820	--	796	3894
8079	sächs. Terr. HF-behand.	20	5	--	FeF_3 (aus $Fe(OH)_3$) zugemischt, unter N_2 bei 450° kalziniert	327 C	822	--	798	--	796	3898
8107	ohne HF	20	5	--	FeF_3 (Heyl) zugemischt AlF_3 (Lev.), bei 450° mit H_2S beh.	327 C	800	810	--	--	798	3926
8129	HF-behand.	20	5	--	aus Nitraten gefällt, zugemischt, bei 450° kalziniert	327 C	798	--	722	--	755	3968
8007 (ANIC 322 C)		20	--	--	Fe in HF gelöst, zu Terrana feucht gugemischt, bei 450°kalz. (Angabe v. H. Kaftal)	--	(19,0) 766	--	--	--	--	3829

+) Spez. Gewicht steigt.

Os

Fortsetzung von Anlage 2.

Kontakt Nr.	Zusammensetzung					Analog ANIC-Nr.	Spezifische Gewichte					Ofenblatt
	Terrana	FeF_3	AlF_3	Sonstige	Herstellung, Behandlung		19,5 mV	20,0	20,5	21,0	21,5	
8015	ohne HF	20	—	—	FeF_3 über $FeCl_3$ zugemischt, mit HF-Gas bei 250° hergestellt, bei 500° in Luft kalziniert	322 C	810	—	806	—	810	3915
8033	HF-behand.	—	5	10 CrF_3	fertige Fluoride zugemischt, bei 400° unter N_2 kalziniert	—	768	—	748	—	—	3942
8053	"	20	—	6,5 CrF_3	FeF_3 aus $Fe(OH)_3$, CrF_3 (Lev.) zugemischt, bei 450° unter N_2 kalziniert	—	816	—	792	—	766	3876
8108	ohne HF	20	—	5 ZnF_3	FeF_3 (Heyl) + ZnF_2 (Lev.) zugemischt, bei 450° unter N_2 kalziniert	—	810	—	810	—	814	3924
8116	ohne HF	20	5	10 CrF_3	fertige Fluoride zugemischt, bei 450° unter N_2 kalziniert	—	8 02	—	800	—	790	3935

+) Spez. Gewicht steigt.

Anlage 3.

Benzinierung mit Fluoridkontakten. Erdöl - Mittelöl P 1203 (180 - 330°).

Kontakt Nr.	Zusammensetzung					Analog ANIC-Nr.	Spezifische Gewichte					Ofenblatt
	Terrana	FeF_3	AlF_3	Sonstige	Herstellung, Behandlung		19,5 mV	20,0	20,5	21,0	21,5	
6434	HF-behand.	—	—	10 WS_2	bei 400° H_2S + H_2 beh.	—	740	—	—	—	—	—
7421	"	—	—	20 ZnS + 1 MoS_2	—	—	736	737	—	—	—	3973
8003 (ANIC 327 C)	ohne HF	20	5	—	Metalle im HF gelöst, zu Terrana feucht zugemischt, bei 450° kalziniert (Angabe v. H. Kaftal)	—	740	—	—	—	—	3826 u. 3990
8043 Charge II	HF-behand.	20	5	—	FeF_3 (aus $FeCl_3$) + AlF_3 (Leverk.) zugemischt, gepillt. bei 450° unter N_2 kalziniert	327	810	—	790	—	776	3958
8007 (ANIC 322 C)	ohne HF	20	—	—	Fe in HF gelöst, zu Terrana feucht zugemischt, bei 450° kalz. (Angabe v. H. Kaftal)		735	—	—	—	—	4030
8015	"	20	—	—	FeF_3 über $FeCl_3$ zugemischt, mit HF-Gas bei 250° hergestellt, bei 500° in Luft kalziniert	322 C	764	766	750 +)	—	—	3836
8033	HF-behand.	—	5	10 CrF_3	fertige Fluoride zugemischt, bei 400° unter N_2 kalziniert	—	19.8 mV 779	—	20,3 mV 756	20,8 mV 764	—	3849
8214	"	20	—	5 CeF_3	CeF_3 fertig zugemischt + $Fe(NO_3)_3$ aufgetränkt, mit NH_4F gefällt, bei 110° getrocknet, bei 450° unter N_2 kalz.	—	808	—	804	—	800	4021
8215	"	—	—	20 MnF_3	Terrana mit $Mn(NO_3)_3$ getr. + NH_4F getrocknet, bei 450° unter N_2 kalz.	—	784	—	784	—	770	4020
8225	—	—	—	—	Wolframkarbid	—	802	—	802	—	802	4034
6108	ohne HF	—	—	—	reine Terrana	—	ca.800	—	798	—	798	4047
6109	HF-behand.	—	—	—	" "	—	792	—	780	—	760	4031

+) Spez. Gewicht steigt.

Tabelle 1.

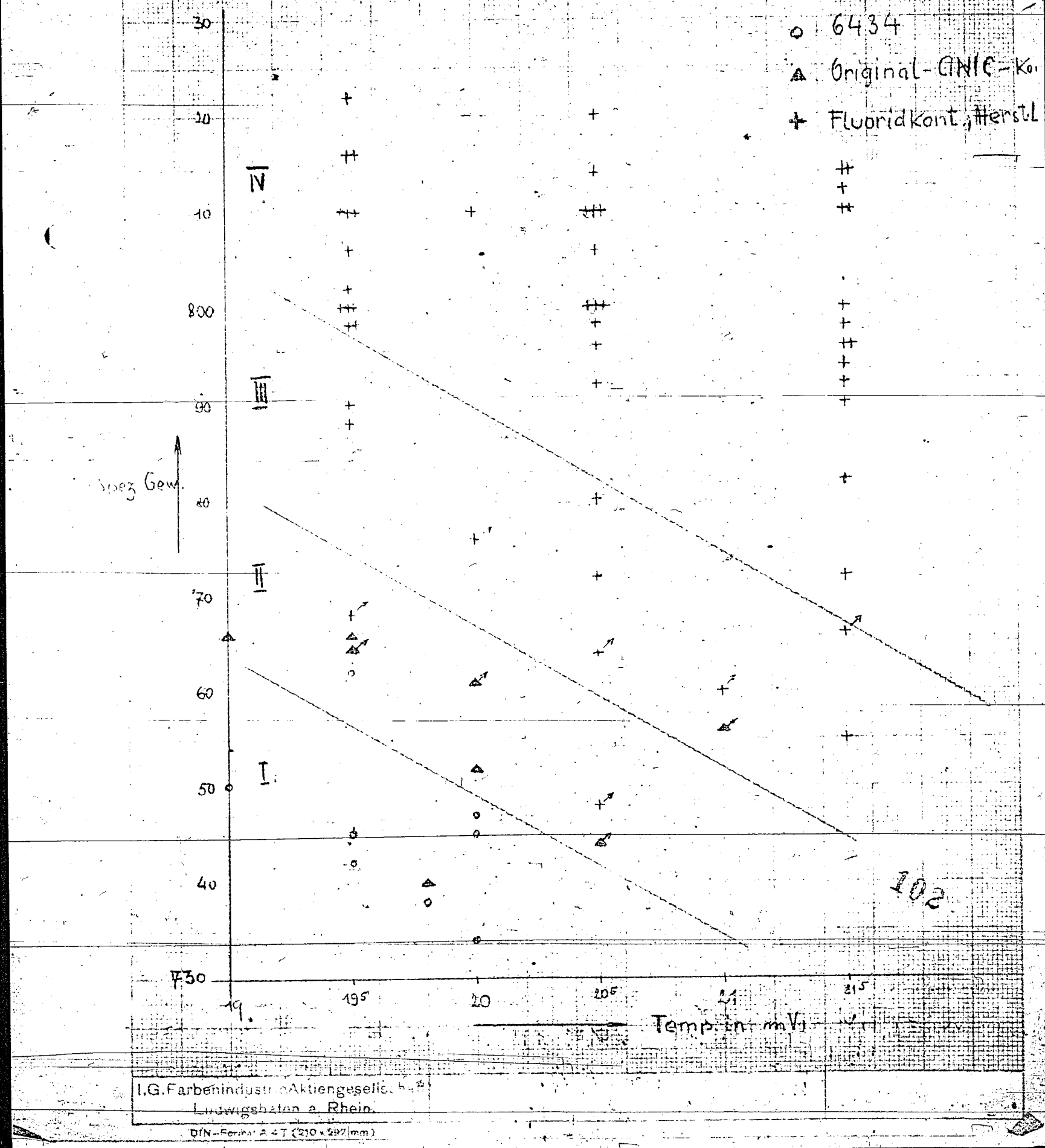
Einspritzprodukt:	1203	1203	1203	1203	1203	1203	1203	1203	1203	1203	1203
Redestilliert vom:	30.4.41	15.5.41	6.4.41	6.4.41	15.5.41	15.5.41	6.4.41	6.4.41	15.5.41	30.4.41	15.5.41
Kontakt Nr.:	6434	8007	7421	8167	8233	8223	8129	8170	8224	8181	8245
Zusammensetzung:	neue TPi	ANIC 322 C Terrana unbehandelt + 20 FeF_3 bei 500° kalziniert	6109 + 20 ZnS + 1 MoS_3	6109 + 20 ZnS, Zn als Azetat aufgetr. u.geschwefelt + 10 FeF_3 zugemischt bei 450° kalziniert	6109 + 20 ZnS + 10 FeF_3 $Fe(NO_3)_3$ aufgetr., mit NH_4F gefällt, Zn-Azetat aufgetragen, mit H_2S beh. bei 450°kalz.	6109 + 20 FeF_3 + 5 ZnF_2 $Fe(NO_3)_3$mit $ZnNH_4F_3$ gefällt, H_2S behand. bei 450° kalzin.	6109 + 20 FeF_3 + 5 AlF_3 aus Nitraten mit NH_4F gefällt u.zugemischt bei 450° kalzin.	6109 + 20 FeF_3 $Fe(NO_3)_3$ aufgetränkt u.mit NH_4F gefällt bei 450° kalzin.	6109 + 20 FeF_3 wie 8170 geschwefelt bei 450° kalzin.	6434 aus der Produktion + 5 FeF_3 zugemischt bei 450° kalzin.	alter 6434 abgeröstet + 5 FeF_3 über Nitrat aufgefällt bei 300° geschwefelt
Druck	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Temperatur	374	382	382	392	392	408	400	392	400	382	392
Durchsatz	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Gas : Öl	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Spezifisches Gewicht	0,724	0,736	0,736	0,738	0,741	0,740	0,754	0,748	0,738	0,736	0,746
Benzinkonzentration(%-140)	49	47	43/135	44	41/145	53/145	33/150	37	46/150	44	35/150
Leistung	0,88	0,85	0,82	0,84	0,75	0,92	0,63	0,71	0,88	0,80	0,67
% Vergasung/B+V(stabilis.)(Ø19-21)	22,9	17,4	18,9	23,0	21,6	20,4	19,4	24,4	--	22,8	--
Gesamt-C_4 im Gas	--	61	60	--	59	58	--	82	--	61	--
i-C_4 im Gesamt-C_4	--	75	75	--	67	79	--	67	--	68	--
Benzin spez. Gewicht	0,702	0,706	0,698	0,698	0,707	0,698	0,716	0,700	0,696	0,706	0,704
====== Anilinpunkt I/II	58/63	59/63	59/63	59/64	59/63	57/63	57/63	59/63	58	59/62	58
Siedebeginn °C	51	48	59	51	49	47	58	50	33	51	28
% -70°C	15	16	12	17	18	22	5	15	24	11	23
% -100°C	60	58	59	61	60	60	45	61	50	59	54
% -150°C	--	--	--	--	--	--	96	--	92	--	95
Endpunkt	145	141	139	144	148	147	155	143	156	145	155
Dampfdruck	--	0,38	--	--	0,41	--	--	--	--	--	--
Zusammensetzung											
Paraffine	70	72	72	73	72	68	71	72	--	70	--
Naphthene	22	21	21	20	21	24	21	21	--	25	--
Aromaten	7	6	6	6	6	7	7	6	--	5	--
Ungesättigte	1	1	1	1	1	1	1	1	--	0	--
Oktanzahlen											
Motor-Methode	68,5	68,5	67,5	68	67,5	68,5	64,5	68	--	67,5	--
Motor-Methode + 0,12 Blei	90,5	90,5	87 (?)	90	90	91,0	86	ca.90	--	ca.90	--
Mittelöl spez. Gewicht	0,778	0,782	0,777	0,774	0,787	0,790	0,789	0,780	0,778	0,784	0,780
======== Anilinpunkt	67	68	65	66	71	78	69	66	66	70	67
Siedeendpunkt	286	278	264	285	315	318	298	300	--	315	--
Ofen / Datum	9/11.5.	4/6.6.	12/28.4.	2/5.5.	8/8.6.	5/4.6.	13/23.4.	4/8.5.	6/--	10/10.11.5.	5/--
Betriebsstunden	195	236	140	185	213	190	190	227	70	176	95
Ofenblatt	3991	4030	3973	3983	4042	4037	3950	3980	4033	3992	4055
				klingt rasch ab		nach 238 Betriebsstunden kein Abklingen	wie ANIC 327 c	wie ANIC 322 c	klingt rascher ab, als ungeschwefelt		klingt sehr rasch ab

Schaubild 1

Benzinierung mit Fluoridkontakten.

Stk.-Verfl. B: Mittelöl, P 1440 (180 - 310°).

↗ Spez. Gew. steigt.
o 6434
▲ Original-GNIC-Ko.
+ Fluoridkont., Herstl.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

Schaubild 2

Benzinierung mit Fluoridkontakten.

Erdölmittelöl, P 1203 (180-330°).

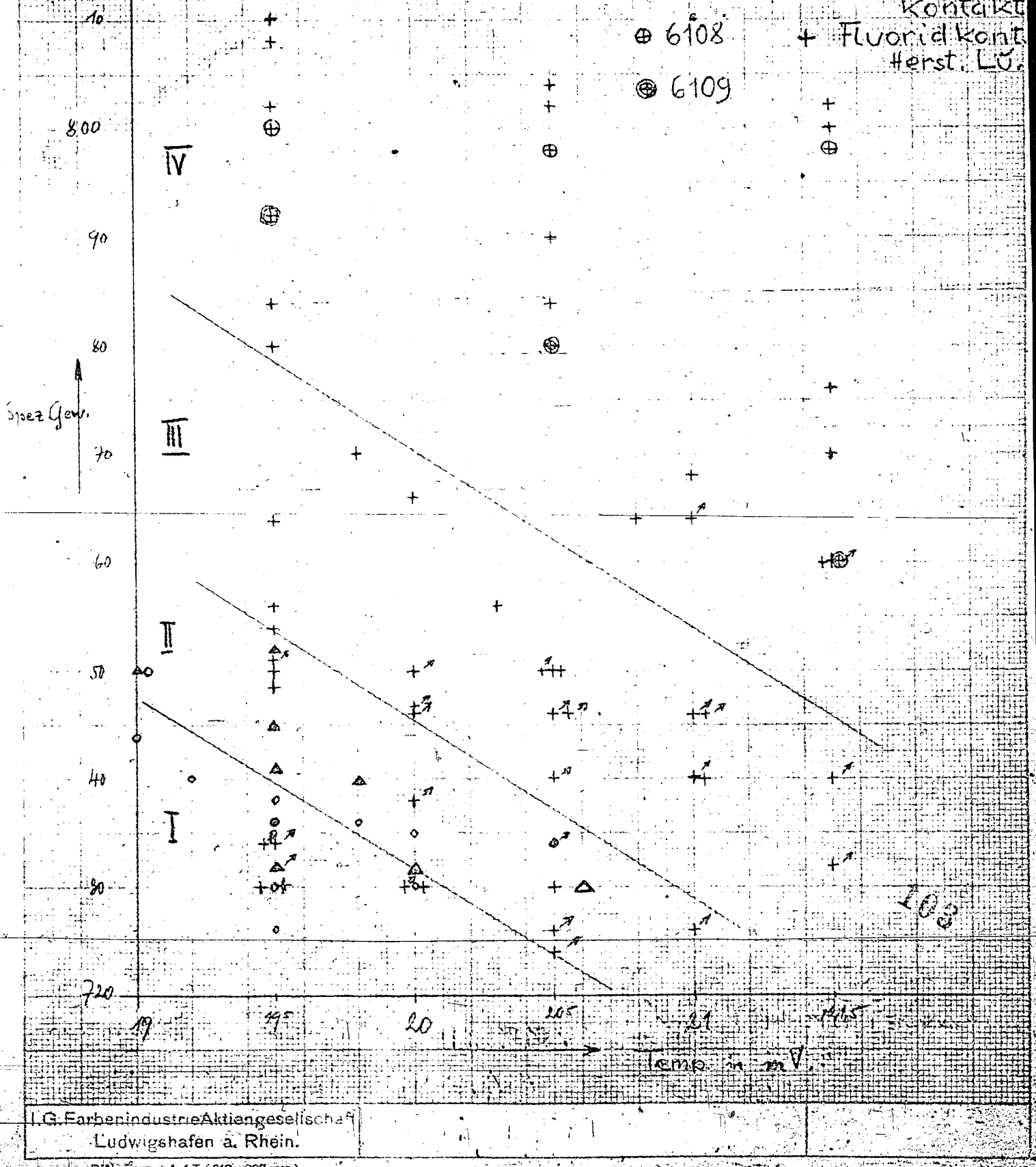
↗ Spez. Gew. steigt

● 7421 ○ 6434

△ 8223 ▲ Original-CIN Kontakt

⊕ 6108 + Fluorid kont. Herst. LÜ.

⊕ 6109



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

38

IG.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
z.Hd.v.Herrn Dir.Dr. Müller-Cunradi

Ludwigshafen-Rhein

Werk Oppau

T/Fi/6 8.Oktober 1942

Naphta-Wirtschaft / Russische Übersetzung.

Wir haben eine Übersetzung eines Aufsatzes aus der russischen Zeitschrift "Neftjanoe-Chosjaistwo" (Naphta-Wirtschaft) Heft 9/1941 "Die Verarbeitung von Naphta" von M.A. Nemzew, Leningrad, erworben. In diesem Aufsatz wird über die Gewinnung von Hochoktanbenzinen mit Hilfe des Hochdruckverfahrens, sowie über die Ergebnisse in der UdSSR durchgeführten Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet berichtet.

Wir übersenden Ihnen anbei die Arbeit mit der Bitte um Kenntnisnahme und Weitergabe an

Herrn Dir.Dr. Pier, Oppau,
Herrn Dir.Dr. Schunck, Leuna-Werke

und andere etwa interessierte Stellen.

VERMITTLUNGSSTELLE W

Anlage.

Ø Herrn Dir.Dr. Pier, Oppau,
Ø/Herrn Dir.Dr. Schunck, Leuna-Werke

Einschreiben

104

6575

I. G. FARBENINDUSTRIE, AKTIENGESELLSCHAFT

Vermittlungsstelle W

POSTANSCHRIFT DES ABSENDERS: I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Vermittlungsstelle W, Berlin NW 7, Unter den Linden 78 | DRAHTWORT (gesetzgeschützt) Berlin | FERNSPRECHER Ortsruf 12 00 21, Fernruf 12 64 01 | KONTEN: Reichsbank-Girokonto Nr. 8301 Berlin, Postscheck-Konto 104 96 Berlin

IG.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
z.Hd.v.Herrn Dir.Dr. Müller-Cunradi

Ludwigshafen-Rhein
Werk Oppau

BERLIN NW 7
Unter den Linden 78

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unsere Zeichen (bei Antwort anzugeben)	
			W/Fi/6	8.Oktober 1942

Betreff: Naphta-Wirtschaft / Russische Übersetzung.

Wir haben eine Übersetzung eines Aufsatzes aus der russischen Zeitschrift "Neftjanoe-Chosjaistwo" (Naphta-Wirtschaft) Heft 9/1941 "Die Verarbeitung von Naphta" von M.A. Lemzew, Leningrad, erworben. In diesem Aufsatz wird über die Gewinnung von Hochoktanbenzinen mit Hilfe des Hochdruckverfahrens, sowie über die Ergebnisse in der UdSSR durchgeführten Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet berichtet.

Wir übersenden Ihnen anbei die Arbeit mit der Bitte um Kenntnisnahme und Weitergabe an

Herrn Dir.Dr. Pier, Oppau,
Herrn Dir.Dr. Schunck, Leuna-Werke

und andere etwa interessierte Stellen.

Anlage.

Ø Herrn Dir.Dr. Pier, Oppau,
Ø/Herrn Dir.Dr. Schunck, Leuna-Werke

Einschreiben

105

Eingang - 8.7.1942 -
Verwaltungsstelle W
Ausgang

Verarbeitung von Naphta.

Über die Gewinnung von Benzinen hoher Oktanzahl durch Hydrierung.

M.A.Nemzew, Leningrad.

(Aufsatz aus Hert 9/1941 der Zeitschrift "Neftjanoje-Chozjajstwo")

Das gegenwärtige Verfahren der destruktiven Hydrierung der Brennstoffe wird hauptsächlich dadurch charakterisiert, dass alle Hauptreaktionen des Verfahrens mit Katalysatoren gelenkt werden. Wichtig ist auch, dass die Möglichkeiten, die sich dadurch bieten, besonders gross sind. Man kann fast mit Sicherheit behaupten, dass jede thermodynamisch mögliche Reaktion bei gegebenen Verhältnissen mit Katalysatoren verwirklicht werden kann.

Somit stellt die katalytische Hydrierung des Brennstoffes praktisch ein universelles Gewinnungsverfahren des Kohlenwasserstoff-Brennstoffes mit bestimmtem chemischen Gefüge dar, das im voraus in Abhängigkeit von den Forderungen, die an den Brennstoff gestellt werden, angegeben wird.

Diese Behauptung wird durch eine Reihe von Arbeiten, die in unserem Laboratorium durchgeführt wurden, bestätigt.

So haben z.B. Koldawski, Kobjilskaja und Liwschitz ein quantitatives Verfahren für die Bestimmung einiger Isoparaffine im Gemisch mit normalen Paraffinen (1) ausgearbeitet, ausführlich den Vorgang der katalytischen Isomerisierung des normalen Hexans und Oktans kennengelernt und gezeigt, dass im Reaktionsgemisch sich bis zu 60 % der Isoverbindungen ansammeln (2).

Eine noch interessantere katalytische Verwandlung der Kohlenwasserstoffe haben Koldawski und Kamuscher als erste beim Studium der Reaktion bei der Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe der fetten Reihen beobachtet. So entsteht beim Durchlassen von Dämpfen paraffinartiger Kohlenwasserstoffe und Olefine über typischen Hydrierungs-Katalysatoren bei einer Temperatur von etwa 450° ein unmittelbarer Ringschluss langer Ketten der Kohlenwasserstoffe, die mit dem Anfangszerfall der Ausgangs-

molekule nicht verbunden sind, und es entsteht ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit gleicher Zahl Kohlenstoffatome und einem Aufbau, der ausschliesslich vom Aufbau des aliphatischen Ausgangskohlenwasserstoffes abhängt (3). - Somit beweisen schon die angeführten Beispiele, dass bei katalytischer Hydrierung die Möglichkeit der Anreicherung des hydrierten Benzins durch Kohlenwasserstoffe, die eine hohe Klopffestigkeit haben besteht, d.h. dass die Grundbedingung für die Gewinnung von Benzinen mit hoher Oktanzahl erfüllt werden kann.

Fügt man noch hinzu, dass Gewinnungsverfahren mit beliebigen Fraktionen geführt werden können, dass praktisch beliebige Arten der Brennstoffe verarbeitet werden können, dass die Ausbeute 80 - 85 % Benzin betragen kann und dass die hydrierten Benzine in bezug auf ihre Klopffestigkeit praktisch mit Benzinen direkter Gewinnung identisch sind, so kann die Gewinnung des Hochoktanbrennstoffes als besonders erfolgbringend betrachtet werden. In welchem Ausmass bestätigt die gegenwärtige Technik der Hydrierung diese Möglichkeiten?

Leider sind alle Mitteilungen der ausländischen Literatur in bezug auf die Technologie der Hydrierung sehr unvollständig und sogar widersprechend.

So teilen die ersten Veröffentlichungen der amerikanischen Hydrierwerke mit, dass die Antiklopfeigenschaften der hydrierten Benzine sehr hoch sind, und geben Oktanzahlen von 80 - 90 und höher an (4, 5, 6, 7).

Diese Angaben hatten zur Folge, dass in breiten technischen Kreisen die Meinung vorherrschte, jedes hydrierte Benzin sei klopffest.

Nach den ersten Veröffentlichungen der Laboratorien der Sowjetunion über Oktanzahlen hydrierter Benzine fing man an, daran zu zweifeln.

So gelang es z.B. bei der Hydrierung des paraffinartigen Destillats aus Grosni bei 425° in Autoklaven, bei Durchführung des Verfahrens mit und ohne Katalyse, Benzine mit einer Oktanzahl von 44 (8) zu gewinnen. Bei der Hydrierung der Crack-

Rückstände erhielt man Benzine mit der Oktanzahl 5 (8).

Die in gleicher Zeit von DWD durchgeführten Arbeiten zeigen, dass bei der Verarbeitung des paraffinischen Naphta aus Grosni in flüssiger Phase bei 450° die Entstehenden Benzine in Abhängigkeit von der Zersetzung des Rohstoffes Oktanzahlen von 46,5 bis 60,5 aufwäisen. Der Crack-Rückstand der Grosni-Anlage von Winkler-Koch ergab bei gleichen Verhältnissen ein hydriertes Benzin mit der Oktanzahl 57,5 und einen Schieferteer mit 58,5.

Bald darauf erschien der Aufsatz von Haslam, Rossel und Asterg, in dem zum ersten Mal einige technologische Angaben über die Gewinnung hydrierter Benzine enthalten waren. Dabei wurde festgestellt, dass die hydrierten Benzine in allen angeführten Fällen in bezug auf ihre Antiklopfeigenschaften schlechter waren als die gewöhnlichen Crack-Benzine, die aus gleichen Rohstoffen gewonnen wurden. Die letzteren Benzine ergaben stets um 4 - 15 Einheiten höhere Oktanzahlen als die Hydrierten Benzine (9).

Auf Grund dieser Daten, sowie auf Grund des Studiums der Statik und Kinetik pyrogenetischer Reaktionen bei der Umwandlung der Kohlenwasserstoffe (10, 11) konnte behauptet werden, dass die Gewinnung der hohen Antiklopfbenzine mit einer Oktanzahl nicht unter 80 - 85 bei der Hydrierung nur bei Einhaltung besonderer Bedingungen möglich ist. Diese Bedingungen begünstigen im Bezin die Aufspeicherung der Kohlenwasserstoffklassen, die die Träger der hohen Antiklopfeigenschaften sind. Zu solchen Kohlenwasserstoffen können die ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe sowie Paraffine mit verzweigten Ketten gerechnet werden. Aber die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind im Brennstoff infolge ihrer verhältnismässig kleinen Stabilität bei der Aufbewahrung, und was besonders wichtig ist, infolge einer geringen und sogar abschwächenden Wirkung bei der Zugabe von Bleitetraäthyl weniger erwünscht. So erhöhen nach Cambele, Signalgo, Lovell und Boyd (12) die Olefine praktisch ihre Antiklopfeigenschaften beim Zusatz von Blei-

tetraäthyl nicht, und die zyklischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigen eine Abschwächung der kritischen Kompression. Ausserdem entstehen Kohlenwasserstoffe unter hohem Wasserstoffdruck bei Hydrierung bei hohen Temperaturen nicht in grösseren Mengen, wie das aus der Arbeit (13) sowie aus den Beobachtungen in unserem Laboratorium hervorgeht. Wir betrachten deshalb im Nachfolgenden nur die aromatischen Kohlenwasserstoffe und Isoparaffine. - Die katalytische Gewinnung der Isoparaffine bei Verhältnissen einer destruktiven Hydrierung ist zwar möglich, befindet sich aber noch in der Entwicklung, so dass wir diesen Weg bei der Durchführung des technologischen Verfahrens noch nicht ausgenutzt haben.

Wie das in letzter Zeit festgestellt wurde, sind stark aromatische Benzine als besondere Brennstoffarten nicht erwünscht. Aber auch diese Brennstoffart stellt zur Zeit einen hohen Wert dar und kann noch stark ausgenutzt werden.

In diesem Aufsatz werden die Ergebnisse der GJWD-Arbeiten, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Gewinnung der hydrierten Benzine erreicht worden sind, bekanntgegeben.

Ausarbeitung des Gewinnungsverfahrens von Antiklopfbenzinen. Die Temperatur. Davon ausgehend, dass hohe Oktanzahlen bei aromatischen Benzinen nur bei sehr grossem Gehalt aromatisierter Kohlenwasserstoffe möglich ist, haben wir erst ein Hydrierungsverfahren ausgearbeitet, das die Erfüllung dieser Bedingung sicherstellt. Durch spezielle GJWD-Arbeiten wurde festgestellt, dass man das Verfahren bei Temperaturen von 530 - 540° durchführen muss, die eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes der Hydrierung in Richtung der höchsten Anreicherung aromatischer Kohlenwasserstoffe sicherstellen (13, 14, 15).

In Tabelle Nr.1 sind zur Erläuterung die Konzentrationen der für Benzine typischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in ihrer Mischung mit Hydrostoffen bei der Durchführung der Hydrierung unter einem Druck von 200 at (140 at Wasserstoffdruck) bei verschiedenen Temperaturen angeführt (16).

Tabelle 1.

Konzentrationen aromatischer Kohlenwasserstoffe gemischt mit ihren Hydriden bei Temperaturen der destruktiven Hydrierung in der Dampfphase und bei einem partiellen Wasserstoffdruck von 140 at.

Temperatur in C^0	Benzol		Toluol		Pseudocoymol	
	Kp.10^7	%	Kp.10^8	%	Kp.10^8	%
520	15,50	19,0	4,26	46,0	6,18	86
510	8,13	31,0	2,75	57,0	3,98	90
520	5,37	40,5	1,82	66,5	2,69	93
530	3,55	50,5	1,23	75,0	1,82	95
540	2,14	63,0	0,74	83,0	1,26	97
550	1,51	70,5	0,50	88,0	0,85	98

Aus den Daten der Tabelle 1 folgt, dass für Kohlenwasserstoffgemische mit hoher Siedetemperatur eine betrüchtliche Aromatisierung schon in der Nähe von 500° zustande komat, während für die Erlangung eines hohen Gehaltes an niedrigeren aromatischen Kohlenwasserstoffen in leichten Benzinen, bei dem von uns gewählten und für das Verfahren der destruktiven Hydrierung typischen partialen Wasserstoffdruck, eine Temperatur von 530 - 540 und höher erforderlich ist.

Auf Grund dieser Daten sind die Mitteilungen der ausländischen Literatur verständlich, dass die hydrierten Benzine bei weiteren Fraktionen durch höhere Oktanzahlen charakterisiert werden, was in bezug auf Benzine direkter Gewinnung und Crack-Benzine, die durch die erweiterte Abhängigkeit nicht gebunden sind, nicht beobachtet werden konnte. So haben z.B. die Fraktionen des hydrierten Benzins, die in Standard Oil Co.-Anlagen gewonnen wurden und eine Siedetemperatur von 90 - 100° besitzen, eine Oktanzahl von 82 und solche mit Siedetemperaturen von 175 - 185° - 86 Oktaneinheiten (7).

Die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen wurden bei Versuchen in unserem Laboratorim bestätigt.

So wurde bei Erhöhung der Reaktionstemperatur von 415 bis auf 510° und bei Verarbeitung wenig aromatischer Rohstoffe die

Oktanzahl von 62 bis 64 vergrössert, wobei der Gehalt der aromatischen Kohlenwasserstoffe von 12 bis 15 % gestiegen und der Gehalt der Naphtenen von 34 auf 20 % gesunken war. Es ist klar, dass bei Bearbeitung stark aromatisierter Rohstoffe dieser Effekt noch stark gesteigert werden kann. Somit ist der Einfluss der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei hydrierten Antiklopfbenzinen ein sehr hoher und die veröffentlichten ausländischen Angaben betreffend Oktanzahlen, die höher als 80 - 80 sind, beziehen sich wahrscheinlich auf Brennstoffe, die mehr als 50 % aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten. Diese Schlussfolgerung stimmt auch mit den hohen spezifischen Gewichten dieser Benzine überein.

Von diesen Erwägungen ausgehend war es erwünscht, das Verfahren bei möglichst hohen Temperaturen durchzuführen. Aber eine starke Temperatursteigerung ist mit einer Reihe von Schwierigkeiten sowohl in bezug auf die Koksbildung und den Abfall der Aktivität der Katalyse als auch in bezug auf die Betriebsapparatur, die bei 540 - 550° ihre Grenzfestigkeit auch dann erreicht, wenn sie aus Spezialstahl hergestellt ist, verbunden. Die Feststellung der Grenztemperatur erfordert somit eine grosse Betriebserfahrung.

Was die Literaturdaten anbetrifft, so wird ein ziemlich grosser Temperaturbereich angegeben.

So teilen Kranch und Pier in ihrem Vortrag auf der Internationalen Konferenz in Pittsburg im Jahre 1931 mit, dass die Temperatur höher als 500° ansteigt, wenn man Antiklopfbenzine gewinnen will (20). Ältere Angaben der Hydrierungsanlage der Leunawerke (Merseburg) zeigen, dass beim Betrieb in einer Dampfphase die Temperatur im Reaktor von 480° (die Temperatur aus dem Vorwärmer des Rohstoffes und des Wasserstoffes) auf Kosten der Reaktionstemperatur bis auf 510° ansteigt (19).

In den Beschreibungen amerikanischer Anlagen werden auch höhere Temperaturen erwähnt. So wird von Reid bei der Beschreibung der ersten Hydrierungsanlage der Standard-Oil-Co., mit einer Leistung von 300 - 650 t/Tag, mitgeteilt, dass die Gewinnung der Antiklopfbenzine bei 540° erfolgt (22). Gleiche

Daten werden auch von den Mitarbeitern der Standard-Oil-Co. angegeben. So sagen Byrne, Gohr und Haslam bei der Beschreibung der zweiten amerikanischen Anlage in Louisiana: "Die Temperatur steigt in der Reaktionskammer auf Kosten der Reaktionswärme, in Abhängigkeit vom gegebenen Wärmehaushalt des Verfahrens, bis auf 400 - 500° (7)". In demselben Aufsatz wird festgestellt, dass "trotz einer so hohen Temperatur die Anlage ohne Unterbrechungen gearbeitet hat".

Somit gibt es keine Hindernisse für den Betrieb mit Temperaturen von 530 - 540°, wenn eine entsprechende Apparatur und ein stabiler Katalysator verwendet werden. Deshalb haben wir in unseren Arbeiten für den Vorgang in der Dampfphase einen Temperaturbereich von 520 - 540° gewählt.

Der Partialdruck des Wasserstoffes. Die zweite wichtige Frage bei der Festlegung des Verfahrens ist der Wasserstoffdruck. Wie es aus dem Massenwirkungsgesetz folgt, begünstigt die Abnahme des Partialdruckes von Wasserstoff die Gewinnung der Antiklopfbenzine.

Wie die Versuche in unserem Laboratorium gezeigt haben, ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung bei destruktiver Hydrierung etwa direkt proportional dem Wasserstoffdruck (17, 18) und deshalb ist ein grösserer Druckabfall nicht erwünscht. Anscheinend haben auch die Betriebsverhältnisse der Hydrierung in Werken diese Schlussfolgerung bestätigt. So wird der Betriebsdruck in der deutschen Hydrierungsanlage im Leunawerk mit 210 at angegeben (11). Crouch und Pier schreiben: "dass im Falle einer katalytischen Hydrierung unter Druck, ebenso wie bei der Syntese des Ammoniaks, Drucke von 200 - 250 at verwendet werden. Dieser Druck genügt im Allgemeinen". (20) In einer späteren Mitteilung der Leunawerke wird ein Betriebsdruck von 250 at erwähnt. (21)

Der gleiche Druck wurde auch von amerikanischen Hydrierungsanlagen angezeigt (5, 7, 22). Der Betriebsdurck, der in der Praxis verwendet wird, schwankt somit in Grenzen von 200 bis 250 at.

Die folgende praktische Frage betrieffft die Wahl des optimalen Wertes der relativen Wasserstoffkonzentration.

Die Senkung des Partialdruckes von Wasserstoff ist, wie bereits erwähnt, nn erwünscht, um bei gegebener Temperatur die höchste Hydrierung der Raphtene zu aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erreichen. Deshalb sichert bei Aufrechterhaltung des gesamten Betriebsdruckes eine Vergrösserung des Partialdruckes der Ausgangsrohstoffe in den Dämpfen nicht nur eine höhere Leistung der Apparatur, sondern auch die Gewinnung eines aromatischen Erzeugnisses.

Crauch und Pier teilen in voller Übereinstimmung mit den angeführten Betrachtungen mit, dass es bei der Gewinnung der Antiklopfbenzine zweckmässig ist, einen höheren Partialdruck des Rohstoffes zu wählen (20).

In der Beschreibung amerikanischer Hydrierwerke wird erwähnt: "Die Drucke und die Temperaturen werden auf Grund des Charakters des Rohstoffes und des gewünschten Enderzeugnisses gewählt. Der paraffinische Charakter erfordert eine Temperatur von 200° sowie hohe Partialdrucke von Wasserstoff und der aromatische eine Temperator von etwa 540° und einen niedrigen Partialdruck von Wasserstoff" (23). Es muss hier bemerkt werden, dass die letzterwähnte Temperatur mit den Ergebnissen unserer obenerwähnten thermodynamischen Berechnungen übereinstimmt.

Aber die Abschwächung der relativen Konzentration des Wasserstoffes wird durch die Notwendigkeit der vollen Beseitigung einer tiefen Kondensation und Kokabildung begrenzt. Die minimale Konzentration des Wasserstoffes, die dieser Bedingung entspricht, muss in jedem Einzelfall experimentell bestimmt werden, weil das kinetische Bild des gegenseitigen Verhältnisses, der mannigfaltigen Reaktionen des Zerfalls und der Kondensation noch nicht berechnet werden können. Aber die Grösse des zulässigen gegenseitigen Verhältnisses der Konzentrationen der Dämpfe des Rohstoffes und des Wasserstoffes kann aus den experimentellen Daten unseres Laboratoriums bestimmt werden.

So hat z.B. die Abschwächung der Konzentration des Wasser-

stoffes bis auf 2,5 Volumen Gas, das bei 20° bis 200 at zusammengepresst war, eine starke Farbänderung des Hydrogenisats, sowie starke Steigerung der Bromzahl des Benzins hervorgerufen und, was besonders wichtig ist, die Aktivität der Katalyse herabgesetzt, die nur langsam wiederkehrte, nachdem die Konzentration des Wasserstoffes von 2,5 Volumen bis 6,0 - 8,0 Volumen pro Rohstoffvolumen verändert wurde.

Im Falle eines Crackproduktes als Rohstoff sowie bei der Ausnutzung höherer Temperaturen steigt die zulässige minimale Konzentration des Wasserstoffes und erreicht in einzelnen Fällen 15 bis 20 Volumen pro Volumen Rohstoff.

Schema der Anlage. Wesentlich für die Gewinnung der Hochoktanbenzine ist auch die konstruktive Formierung des Gewinnungsverfahrens. So ist es unter anderem erforderlich, die Reaktionserzeugnisse aus der katalytischen Zone bei einer Höchsttemperatur herauszuführen, weil im entgegengesetzten Fall die aromatischen Kohlenwasserstoffe, die in der Zone einer höheren Temperatur entstanden sind und in eine katalytische Zone mit niedriger Temperatur geraten, einer Hydrierung unterzogen werden, wobei sich in bezug auf die Antiklopfeigenschaften wertvolle wenig Naphten-Kohlenwasserstoffe bilden.

Reaktionskinetik. Ohne auf die Ergebnisse der systematischen Arbeiten betreffs der Reaktionskinetik des Gewinnungsverfahrens in Abhängigkeit von den Verhältnissen, vom Charakter des Rohstoffes, von der Katalyse usw. einzugehen, werde ich nur die einzelnen charakteristischen Beobachtungen mitteilen.

Wie aus den Forschungsarbeiten (ohne Katalysator) der Watermanns und Perquins (24), Sachanows und Tilitschews (25), Belopolski und Nemzews (26), Diner und Nemzews (27) (mit Katalysatoren) hervorgeht, wirkt die Vergrösserung des Wasserstoffdruckes bei Durchführung der destruktiven Hydrierung bremsend auf die Reaktionen des thermischen Zerfalls von Kohlenwasserstoffen. Aus den Versuchsdaten und aus ihrer theoretischen Auswertung geht hervor, dass eine verzögerte Einwirkung des Wasserstoffes auf den Zerfallvorgang nicht nur durch rein

physikalische Ursachen, z.B. durch die Verdampfung der flüssigen Kohlenwasserstoffe, sondern auch durch chemische Einwirkungen verursacht werden konnte, wobei die letzteren eine vorherrschende Bedeutung hatten und durch geringere thermische Stabilität der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bedingt waren (28). Wird dagegen der Gewinnungsvorgang in einer Dampfphase durchgeführt, so entsteht, wie die Ergebnisse der erwähnten Arbeit es zeigen, eine umgekehrte Abhängigkeit. So veränderte sich bei destruktiver Hydrierung des Petroleumdestillats, bei einer Temperatur von 540°, unter einem der Oxyd-Katalysatoren bei Veränderung der relativen Konzentration des Wasserstoffes (im Verhältnis zum Rohstoff) von 7,5 bis 18,8 die mittlere Geschwindigkeit der Benzinbildung (Tabelle 2 - K_1) entsprechend von 4,2 bis 7,3.

Bei der Berechnung der bedingten Konstante nach der Formel:

$$K_{II} = \frac{X\, M_{roh}}{M_{H\,2}}$$

ändert sich die Geschwindigkeitskonstante fast gar nicht (ein geringer Abfall der Grösse K_{II} mit steigendem Druck erklärt sich durch die Verkleinerung der Zerfallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Tiefe der Zersetzung).

Es stellt sich somit heraus, dass die Zerfallgeschwindigkeit in der ersten Annäherung direkt proportional dem Wasserstoffdruck ist (Tabelle 2).

Tebelle 2.

Der Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die Hydrierung des Petróleumdestillats.
Temperatur des Verfahrens 540°.

Nr. des Versuches	Verbesserte Dauer der Kontraktion	Betriebsdruck im Reaktor at	Relative Molekularkonzentration des Wasserstoffes $\frac{M_{H2}}{M_{roh}}$	Der Gehalt der Benzinfraktion bis 160° im Hydrogenisat in % X	Konstanten der Geschwindigkeit der Benzinbildung im Hydrogenisat $K_I = X$	$K_{II} = \frac{X M_{roh}}{M_H}$
29	0,39	200	18,8	28,5	7,3	0,39
30	0,44	150	12,1	26,0	5,9	0,49
31	0,43	100	7,5	18,0	4,2	0,56

Charakteristik der Benzinfraktion bis 160°

d_{20}^{20}	Bromzahl	Die Summe der Ungesättigten und Aromaten in Volum %	Anilinpunkt des gesättigten Teiles des Benzins
0,721	3,8	11,5	46,2
0,728	5,5	13,0	49,5
0,738	17,4	18,5	50,5

Diese interessante Beobachtung führt zur Annahme, dass, wenn die Reaktionen des Zerfalls der Kohlenwasserstoffe bei der Hydrierung in flüssiger Phase aufGrund der monomolekularen Zersetzung erfolgt, so hat diese Zersetzung bei relativ grossen Konzentrationen des Wasserstoffes hauptsächtlich einen bimolekularen Charakter, wobei dieser sowohl für die Zersetzung auf der Oberfläche des Katalysators als auch für homogene Zersetzung

in Gegenwart des Wasserstoffes charakteristisch ist.

Was den Einfluss des Wasserstoffdruckes auf den chemischen Charakter des Reaktionsprodukts betrifft, so beweisen die Daten der Tabelle 2, dass in voller Übereinstimmung mit den Ergebnissen der in unserem Laboratorium durchgeführten theoretischen Forschungsarbeiten (17) die Effektivität des Wasserstoffanschlusses bei Hydrierung unter hohen Temperaturen zusammen mit dem Wasserstoffdruck wächst - eine Schlussfolgerung, die noch vor kurzem von einigen Verfassern auf das entschiedenste bestritten wurde (30).

Ohne auf die Fehler dieser Verfasser, die von uns schon besprochen wurden (21), einzugehen, machen wir auf den Charakter der Veränderung der Zahlen in der Tabelle 2 aufmerksam. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Schlussfolgerungen von Sachanow und Tilitschew (30) unbegründet sind, denn bei der Abnahme des Partialdruckes von Wasserstoff wachsen in hydrierten Benzinen gesetzmässig die spezifischen Gewichte, Bromzahlen und die Summe der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Somit verstärken sich trotz einer sehr hohen Temperatur des Vorganges die ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Vergrösserung desDruckes schon in Grenzen von 100 bis 200 at. Der Übergang der Kohlenwasserstoffe in hydroaromatische wird auch durch den Abfall des Anilinpunktes des gesättigten Teiles bei der Vergrösserung des Wasserstoffdruckes bestätigt.

Die beschriebenen Versuche beweisen somit, dass eine intensive Hydrierung bei Temperaturen von etwa 540° möglich ist.

Weitere Versuche, die bei konstantem Betriebsdruck, aber bei veränderlicher Konzentration des Wasserstoffes durchgeführt wurden, zeigen, dass die obenerwähnten Effekte nicht vom Wasserstoffdruck, sondern vielmehr von seiner Menge in der Reaktionszone verursacht werden.

Aus dieser Beobachtung folgt, dass bei der Vergrösserung des relativen Wasserstoffzusatzes in den Reaktor die Verkleinerung der Dauer des Aufenthaltes des Rohstoffes über dem Katalysator teilweise durch die Vergrösserung der Reaktionsge-

schwindigkeit kompensiert wird und folglich zu einer proportionalen Verkleinerung der Leistungsfähigkeit der Anlage nicht führt.

Man könnte dabei erwarten, dass ebenso wie beim gewöhnlichen Cracken der Charakter des Anfangsrohstoffes in dieser Beziehung ein wesentlicher Faktor ist.

In der Tabelle 4 ist die Charakteristik einer Reihe von Benzinen gegeben, die von GJWD in ununterbrochenwirkender Anlage aus verschiedenen Arten des Naphtarohstoffes, deren Eigenschaften in der Tabelle 3 zusammengestellt sind, gewonnen wurden.

Tabelle 4.

Charakter der Anfangsrohstoffe, die zur Gewinnung des hydrierten Benzins ausgenutzt wurden.

Benennung des Rohstoffes	Fraktionsbestand in Gewichts % bis 200°	bis 300°	bis 350°	d_{15}^{15}	Die Summe Brom- der aromatischen u. ungesättigten nach Kaiwinkel	Jod-zahl
1. Grosni-Cracking-Phlegme von Winkler-Koch	0,9	57,4	93,8	0,861	27,5	0,0
2. Grosni-Paraffin-Solar	-	-	41,7	0,854	-	-
3. Petroleum-Destillat	11,0	82,0	-	0,822	-	-
4. Dampf-Abtreibung aus dem Konstantinowski-Cracking-Masut	-	19,7	57,0	0,973	51,0	6,6
5. Grünes Öl der Pyrolyse	8,5	84,8	-	0,922	57,0	17,6
6. Rückstand des Hydrogenisats des grünen Öls	13,4	89,5	-	0,954	76,0	2,5

Tabelle 4.

Charakteristik der paraffinischen hydrierten Benzine aus verschiedenen Rohstoffarten, die auf der Anlage des Staatlichen Hochdruck-Instituts gewonnen wurden.

Nr.	Benennung des Rohstoffes	Fraktionierung nach Engler bis 100°	Fraktionierung nach Engler Das Siedeende	d_{20}^{20}	Chemische Zusammensetzung in Gewichts-% ungesättigte	aromatische	Naphtene	Paraffine	Oktanzahl (Motorverfahren (DFR)	Induktionsperiode nach Ramsey in Min.
1.	Grosni-Cracking-Phlegma von Winkler-Koch	49	152	0,723	5,5	12,5	28,0	54,0	46,5	215
2.	Dito mit Recycling	40	163	0,741	5,0	22,0	23,0	50,0	53,0	240
3.	Grosni paraffinisches Solaröl	40,5	161	0,725	3,0	9,0	33,0	55,0	58,0	unbest.
4.	Petroleum-Destillat unbek. Ursprungs	32	164	0,742	2,0	11,0	43,0	44,0	63,0	240
5.	Dito mit Recycling	28	168	0,746	2,0	13,0	25,0	60,0	64,0	240
6.	Unvollständige Abtreibung des Konstantinowski-Cracking-Masuts	25	198	0,775	3,5	26,0	47,5	23,0	67,0	360
6a.	Dito	35	166	0,758	2,5	22,5	45,0	30,0	unbest.	unbest.
7.	Dito mit Recycling	12	200	0,834	2,5	56,5	36,5	4,5	78,0	180
7a.	Dito	24	170	0,792	3,5	42,5	38,0	16,0	77,0	unbest.
8.	Grünes Öl der Pyrolyse	29	178	0,769	3,0	37,5	33,0	26,5	73,0	165
9.	Dito mit Recycling	31	176	0,806	3,0	55,0	32,0	10,0	80,0	240
10.	Dito nur aus Recycl.	20	179	0,822	2,0	67,0	26,0	5,0	83,0	unbest.
11.	Gusewski-Torfteer	39	167	0,781	2,5	40,0	39,0	18,5	71,5	360
12.	Dito mit Recycl.	36	160	0,772	4,0	31,5	33,5	31,0	68,0	460

Gleichzeitig mit Benzinen, die "ohne Recycling" gewonnen werden, d.h. die sich aus primären Zerfallprodukten der Rohstoffzersetzung während eines Durchganges durch den Reaktor bilden, befinden sich in der Tabelle 4 Benzine, die aus einem Gemisch

Tabelle 4.

Charakteristik der paraffinischen hydrierten Benzine aus verschiedenen Rohstoffarten, die auf der Anlage des Staatlichen Hochdruck-Instituts gewonnen wurden.

Nr.	Benennung des Rohstoffes	Fraktionierung nach Engler bis 100°	Fraktionierung nach Engler Das Siedeende	d_{20}^{20}	Chemische Zusammensetzung in Gewichts-% unge-sättigte	pro-na-tische	Naph-tene	Pa-raf-fine	Oktanzahl (Motor-verfahren (OPR)	Induktionsperiode nach Ramsey in Min.
1.	Grosni-Cracking-Phlegma von Winkler-Koch	49	152	0,728	5,5	12,5	28,0	54,0	46,5	215
2.	Dito mit Recycling	40	164	0,741	5,0	22,0	23,0	50,0	53,0	240
3.	Grosni paraffinisches Solaröl	44	161	0,725	6,0	9,0	33,0	55,0	58,0	unbest.
4.	Petroleum-Destillat unbek. Herkunft	52	164	0,742	2,0	13,0	41,0	44,0	67,0	240
5.	Dito mit Recycling	38	168	0,748	2,0	11,0	25,0	60,0	64,0	240
6.	Unvollständige Austreibung des Konstantinowski-Cracking-Rests	25	198	0,775	7,5	26,0	47,5	26,0	67,0	360
6a.	Dito	27	168	0,758	8,5	32,5	45,0	14,0	unbest.	unbest.
7.	Dito mit Recycling	19	200	0,814	8,5	56,5	35,5	4,5	78,0	180
7a.	Dito	24	190	0,792	7,5	41,5	38,0	16,0	77,0	unbest.
8.	Grünes Öl der Pyrolyse	29	178	0,769	5,0	37,5	33,0	26,5	73,0	165
9.	Dito mit Recycling	51	176	0,806	1,0	55,0	32,0	10,0	80,0	240
10.	Dito nur um Recycl.	20	190	0,822	2,0	67,0	26,0	5,0	83,0	unbest.
11.	Gusewski-Cracksteer	39	157	0,781	2,5	40,0	39,0	18,5	71,5	360
12.	Dito mit Recycl.	36	160	0,772	4,0	31,5	33,5	31,0	68,0	460

Gleichzeitig mit Benzinen, die "ohne Recycling" gewonnen werden, d.h. die sich aus primären Zerfallprodukten der Rohstoffzersetzung während eines Durchganges durch den Reaktor bilden, befinden sich in der Tabelle 4 Benzine, die aus einem Gemisch

des frischen Rohstoffes mit den Rückständen der Hydrogenisate ohne Benzinfraktionen gewonnen werden. Gemische dieser Art wurden in solchem Verhältnis zusammengesetzt, dass eine volle Umwandlung des Anfangsrohstoffes in Benzin eines aufgegebenen Fraktionsbestandes mit einem einzigen Nebenprodukt als Zersetzungsgas gewährleistet werden konnte.

Aus der Tabelle 4 folgt:

1) Besonders stark klopfende Benzine werden aus folgenden paraffinartigen Rohstoffen gewonnen: paraffinartiges Solaröl aus Grosni und Cracking-Phlegma aus Grosnianlage-Winkler-Koch, die paraffinartigen Masut verarbeitet.

Somit kann ein Rohstoff des Cracking-Ursprunges, trotzdem die Benzine in diesem Fall reich an aromatischen Kohlenwasserstoffen sind, hohe Antiklopfeigenschaften der hydrierten Benzine sicherstellen. So hatten z.B. Benzine aus paraffinartigem Grosni-Solaröl und aus Petroleumdestillat höhere Oktanzahlen als das Benzin aus Grosni-Cracking-Phlegma (mit Recycling), trotzdem das letztere einen höheren Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen gehabt hat.

Es folgt daraus, dass die Oktanzahlen der an ungesättigten Kohlenwasserstoffen armen, hydrierten Benzine hauptsächlich von langen Normalketten im Anfangsrohstoff abhängen. Im Hydrierverfahren ergeben diese Ketten benzinartige Kohlenwasserstoffe von normalem Gefüge, die die Antiklopfeigenschaften des Brennstoffes sehr herabsetzen.

Diese Schlussfolgerung wird durch die Daten der Tabelle 4 in bezug auf hydrierte Benzine aus Torf bestätigt, die bei analogen Verhältnissen auf derselben Anlage aus Gusew-Teeren gewonnen wurden. Diese Benzine hatten kleinere Oktanzahlen als die Naphtabenzine aus nicht paraffinischem Rohstoff, trotzdem sie einen hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen hatten und verhältnismässig arm an Paraffin waren. Das kann dadurch erklärt werden, dass die Torfteere verhältnismässig reich an hartem Paraffin und Wachs sind, die während der destruktiven Hydrierung die niedrigsten Paraffine mit normalem Gefüge liefern.

2) Die höchsten Oktanzahlen von Benzinen erhält man aus aromatisiertem Rohstoff von hohem spezifischen Gewicht: aus nicht vollständigem Austrieb aus Konstantinowski-Cracking der Winkler-Koch-Anlage und aus grünem Öl der Pyrolyse.

Es ist interessant, dass das grüne Öl etwas höhere Oktanzahlen ergeben hat als die unvollständige Konstantinowski-Abtreibung, trotzdem die Benzine aus dem letzteren reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen und ärmer an Paraffinen sind. (Siehe Pos.7 und 9)

Die Erklärung ist auch dieses Mal darin zu suchen, dass die unvollständige Abtreibung aus dem Cracking-Masut wahrscheinlich hochmolekulare Kohlenwasserstoffe des primären Masuts enthält, die überhaupt den Ofen nicht passiert haben, deshalb lange verzweigte Ketten von normalem Gefüge behalten haben, die bei der Hydrierung benzinartige Kohlenwasserstoffe mit gerader Kette ergaben. Das grüne Öl ist dagegen das Produkt eines tiefen Crackings, enthält keine wesentlichen Mengen von Kohlenwasserstoffen mit normalem Gefüge und die hydrierten Benzine können deshalb durch sie nicht bereichert werden.

— Aus diesen Beobachtungen folgt, dass für die Gewinnung der Antiklopfbenzine mit Hilfe der Hydrierung Rohstoffe, die arm an Kohlenwasserstoffen mit normalem Gefüge sind, gewählt werden müssen. Zu solchen Rohstoffen gehören hauptsächlich Rohstoffe aus Crackprozessen aus nicht paraffinischem Naphta wie:

a) Rückstände des flüssigphasigen Crackings, die durch primäre schwere Naphtakomponenten nicht verdünnt sind,
b) Crackingprodukte, die sich bei hoher Temperatur unter Druck bilden und reich an fetten Kohlenwasserstoffen sind,
c) schwere Fraktionen der Polymere, die bei der Polymerisation der Crackinggase gewonnen werden, sowie "Polymere", die sich bei der Reinigung der Cracking-Benzine mit Schwefelsäure bilden,
d) Nebenerzeugnisse der Pyrolyse,
e) Edeleanu-Extrakte usw.,

3) Die hydrierten Benzine, die beim Betrieb mit vollem Recycling gewonnen werden, haben viel höhere Oktanzahlen (auf

7 - 11 Einheiten) als die primären Benzine, die sich unmittelbar aus frischem Rohstoff während eines Durchganges durch die Reaktionszone bilden. Dieser Vorgang besteht in starker Erhöhung des Gehalts an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Benzinen auf Kosten der Paraffine.

Diese Schlussfolgerung entspricht nicht den Ergebnissen, die man bei der Hydrierung des Torfteeres erhalten hat (Benzine 11 und 12), der bei Recycling eine niedrigere Oktanzahl ergab. Diese Tatsache kann aber durch die spezifischen Eigenschaften des Rohstoffes erklärt werden, der Phenole in grossen Mengen enthält, die während der Hydrierung bei hohen Temperaturen schon beim einmaligen Durchgang durch die Katalysatorzone fast vollständig in aromatische Kohlenwasserstoffe übergehen. Gerade deshalb ist das primäre Benzin in diesem Fall viel reicher an aromatischen Kohlenwasserstoffen und hat entsprechend eine höhere Oktanzahl.

Um den Einfluss der hydrierten Benzine auf die Zusammensetzung und auf die Oktanzahlen, sowie auf die Verwandlung des Anfangsrohstoffes in das gewünschte Produkt zu erläutern, wurde folgender Versuch durchgeführt. Aus dem Produkt, das man bei der Hydrierung des grünen Öls bekommen hatte, wurde Benzin extrahiert und der ganze Rückstand über 175° wurde mit frischem Rohstoff gemischt. Der auf solche Weise erhaltene Rohstoff für den "ersten Recycling" wurde nochmals bei Standardverhältnissen zersetzt, aus dem gewonnenen Hydrogenisat wurde Benzin extrahiert und der Rückstand nochmals in einem Gemisch mit frischem Rohstoff für den "zweiten Recycling" ausgenutzt. Indem der Versuch auf diese Weise vier Mal wiederholt wurde, konnte man auf Grund der Charakteristik des Rohstoffes und der gewonnenen Benzine schliessen, dass in letzten Versuchen praktisch die Verhältnisse, die für die ununterbrochene Rückkehr in den Zyklus des ganzen Recyclings charakteristisch sind, erreicht wurden.

Um die Möglichkeit der Gewinnung des stark aromatischen Benzins aus grünem Öl festzustellen, wurde ausserdem ein Recycl verarbeitet.

Die Ergebnisse dieses Versuches zeigen, dass das gewonnene Benzin nach tieferer Verarbeitung des grünen Öls stark aromatisiert ist und im Grenzfall etwa 50 % aromatischer Kohlenwasserstoffe, bei einer 10 % Konzentration der Paraffine, enthält. Die Oktanzahl des Benzins beträgt 80 und mit Zugabe von 2 cm^3 Bleitetraäthyl 90.

Die hydrierten Benzine haben somit nicht nur hohe Oktanzahlen, sondern unterscheiden sich von den Crack- und Pyrolyse-Benzinen durch höhere Empfindlichkeit in bezug auf Zusatz von Bleitetraäthyl (10 Einheiten pro 2 cm^3 TAB.).

Eine weitere Steigerung der Oktanzahl der hydrierten Benzine kann durch Verarbeitung des Recycls allein, d.h. des primären Hydrogenisats, dem das Benzin extrahiert wurde, erreicht werden.

4) Aus dem Vergleich der Benzine 6 - 6a und 7 - 7a (Tabelle 4) folgt, dass die Erleichterung des Fraktionsbestandes der aromatisierten Hydrogenisationsbenzine einen geringen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen auf Kosten der Vergrösserung der Paraffine zur Folge hat.

Diese Eigenart der hydrierten Benzine führt, in voller Übereinstimmung mit den Literaturangaben (7), zur Erhöhung ihrer Oktanzahlen mit grösserem Gewicht des Fraktionsbestandes, was bei Benzinen anderen Ursprunges nicht möglich ist.

5) Bei der Bewertung der hydrierten Benzine ist ihre Stabilität bei Aufbewahrung besonders wichtig.

Wie aus den Daten der Tabelle 4 ersichtlich, kann man behaupten, dass Benzinfraktionen, die ohne zusätzliche Reinigung zu den Verkaufsbenzinen gehören, aus allen Rohstoffarten gewonnen werden können und ihrer Stabilität nach zu Benzinen direkter Destillation gehören.

Die Ausbeute der Benzine und der Wasserstoffverbrauch bei voller Verarbeitung des Rohstoffes.

In der nachstehenden Tabelle 5 sind die Versuchsdaten der Laboratoriumsanlage aus der Verarbeitung verschiedener Arten des Naphta-Destillationsrohstoffes zusammengestellt.

Tabelle 5.

Ausbeute des Benzins und Wasserstoffverbrauch, die bei der Hydrierung verschiedener Rohstoffarten durch einen Versuch bestimmt wurden.

Benennung des Rohstoffes	Ausbeute des Benzins in Gewichts-% des Rohstoffes	Wasserstoffverbrauch in Gewichts-% des Rohstoffes	Wasserstoffverbrauch in Gewichts-% des Benzins
1. Petroleumdestillat	77,5	3,9	5,0
2. Destillat des Grosni-Cracking-Phlegma	67,1	5,4	8,0
3. Dampfdestillat des Konstantinowski-Cracking-Masuts	68,8	7,8	11,3
4. Grünes Öl	72,0	8,0	11,1

Dabei muss noch bemerkt werden, dass die in der Tabelle angegebenen Zahlen kleiner als die normalen sind, weil bei den Laboratoriumsverhältnissen schwer berechenbare Verluste unvermeidlich sind.

Alle erwähnten Versuchsdaten beziehen sich auf Ergebnisse, die man bei der Ausnutzung alter weniger effektiver $M_o S_2$-Katalysatoren bekommen hat, die eine höhere Zersetzung des Rohstoffes auf Gas ergeben. Die in der letzten Zeit neu ausgearbeiteten Katalysatoren vergrössern stark die Ausbeute des Benzins. So wird z.B. auf neuen Katalysatoren bei voller Verarbeitung des Rohstoffes die Gesamtmenge des Benzins von 72 auf 82 % erhöht.

Deshalb können die Optimalausscheidungen der Brennstoffe, die in Tabelle 5 angeführt sind, bei Anwendung neuer Katalysatoren im Mittel auf 10 - 12 % erhöht werden und werden sich dann der Zahl 75 - 85 Gewichts-% vom frischen Rohstoff nähern.

Somit sichert die destruktive Hydrierung ausser hoher Qualität auch eine Ausbeute des Benzins, die bedeutend höher ist als bei gewöhnlichen Crackingarten. Ausserdem können mit Hilfe des Hydrierverfahrens solche Rohstoffe wie Cracking-Rückstände oder grünes Öl verarbeitet werden, die bei gewöhnlichem Cracking nicht verwendet werden können.

Über die Leistungsfähigkeit des Reaktionsaustausches und des Katalysators.

Die einzige praktische Frage der Wirtschaftlichkeit der destruktiven Hydrierung besteht in der Leistungsfähigkeit der Volumeneinheit der Reaktionskammern, des kompliziertesten und teuersten Aggregats der Anlage und der Gewichtseinheit des Katalysators.

Von diesem Standpunkt aus ist der Vergleich der Versuchsdaten der Sowjetunion mit den ausländischen Daten sehr wichtig.

Leider wird in der ausländischen Literatur nichts näheres über die verwendeten Katalysatoren und über die Durchführung des Verfahrens mitgeteilt. Nur ein Aufsatz, der die Ergebnisse der amerikanischen Hydrieranlagen bekanntgibt, enthält Angaben über die Leistungsfähigkeit der Volumeneinheit der Reaktoren im Werk, die wir mit unseren Laboratoriumsdaten vergleichen werden.

Um diesen Vergleich besser durchführen zu können, sind die amerikanischen Leistungsfähigkeiten ebenso wie die unsrigen auf die Gewinnung der Benzine, die unter 160 und 175° sieden, umgerechnet worden und in Volumen dieser Benzine, die in einer Stunde aus einem Volumen des Reaktionsraumes der Kolonne gewonnen wurden, ausgedrückt.

Aus den Daten der Tabelle 6 folgt, dass die früheren von GJWD ausgearbeiteten Katalysatoren die Leistungsfähigkeit des amerikanischen Katalysators A erreichen, d.h. eine 2 - 3 mal kleinere Geschwindigkeit der Benzinbildung als beim amerikanischen Katalysator C haben.

Die neuen GJWD-Katalysatoren haben einen viel höheren Effekt. So war die Leistungsfähigkeit des Katalysators Nr.52 bei einer Temperatur von 470° (d.h. bei einer viel kleineren Temperatur als die in der Literatur angegebenen Höchsttemperaturen) bei der Verarbeitung des Petroleumdestillats doppelt so hoch als die höchste amerikanische Leistungsfähigkeit.

Tabelle 6.

Der Vergleich der Leistungsfähigkeit der neuen und alten GJWD-Katalysatoren mit den amerikanischen Katalysatoren.

Benennung des Rohstoffes	Das Ende des Kochens in C°	d_{15}^{15}	Katalysator	Leistungsfähigkeit in bezug auf Benzin Volumen/Volumen des Katalysators/h bis 160°	bis 175°
Industrieanlagen der Standard-Oel-Company:					
Gasöl	329	0,855	A	0,36	0,43
"	329	0,855	B	0,86	1,03
"	329	0,855	C	0,96	1,15
Gemischte Cracking-Rohstoff	360	0,855	C	0,80	0,94
Gasöl Coastal	-	0,897	C	0,72	0,85
Naphta-Rückstände	-	0,871	C	1,01	1,19
Leichtes Gasöl Mid-Kontinent	326	0,821	C	1,27	1,49
Gasöl Mid-Kontinent	-	0,858	C	0,98	1,15
Alte GJWD-Katalysatoren einer Modellanlage:					
Petroleumdestillat	336 höher	0,822	Nr.12	0,35	0,42
Grosni-Cracking-Phlegma	350	0,865	Nr.15	0,35	0,43
Dampf-Abtreibung des Konstantinowski-Cracking-Masuts	höher 350	0,975	Nr.15	0,09	0,11
Grünes Öl	-	0,925	Nr.15	0,11	0,13
Neue GJWD-Katalysatoren einer Modellanlage:					
Petroleumdestillat	330	0,830	Nr.51	1,64	1,84
Grünes Öl	höher 350	0,925	Nr.51	0,48	0,65
Petroleumdestillat	330	0,830	Nr.52	2,24	2,42
Grünes Öl	334	0,900	Nr.53	0,87	1,20

Hierbei muss bemerkt werden, dass die Prüfung der neuen Katalysatoren ihre Stabilität bei normalen Verhältnissen der

destruktiven Hydrierung bestätigt hat. So hat der Katalysator Nr. 52 während eines 52 Stunden ununterbrochen dauernden Betriebes seine Aktivität nicht verändert und ergab 70 % Benzinfraktion im Hydrogenisat.

Über den Wärmeeffekt der Reaktion.

Zu den wichtigen Fragen bei der Projektierung der Hydrieranlagen gehört die Wärmemenge, die bei der Reaktion ausgeschieden wird. Diese Wärmemenge ist für die Konstruktion der Kammer und für die Bestimmung der Temperatur der Vorwärmung des Rohstoffes erforderlich und für die Beseitigung der Koksabildung im Rohrofen vor den Reaktoren wesentlich.

Über genaue Daten verfügen wir aber leider nicht. Die theoretische Berechnung auf Grund der thermochemischen Daten für individuelle Kohlenwasserstoffe kann hier nicht angewandt werden. Auch bei thermochemischen Berechnungen bekam man keine bestimmten Ergebnisse.

Die einzigen Daten, die ausgewertet werden können, sind deshalb die Angaben von Crauch und Pier, dass 1 kg eines mittleren Oeles aus Steinkohle bei Umwandlung in Benzin 400 Cal (20) ausscheidet, und die Angaben von Bäterfisch, der auf Grund der Erfahrungen der Leuna-Werke mitteilt, dass bei der Umwandlung eines mittleren Öls in Benzin 1 m^3 der Katalysatorzone 220.000 Cal/h (21) ausscheidet. Auf Grund dieser Zahlen beträgt aber die Leistungsfähigkeit 1 m^3 der Reaktoren etwa 0,55 t Rohstoff pro Stunde, was im Vergleich mit den erwähnten Daten der amerikanischen Anlagen (9), die ebenfalls mit Katalysatoren der "I.G.Farbenindustrie" arbeiten, zu gering ist.

Was die Laboratoriumsdaten anbetrifft, so hat der Verfasser entsprechende Beobachtungen durchgeführt. Wegen geringer Geschwindigkeit des Verfahrens bei Laboratoriumsverhältnissen war dieser Effekt aber so gering, dass besondere Massnahmen zu seiner Feststellung erforderlich waren (27).

Viel wirksamer wurde die Reaktionswärme ausgeschieden beim Betrieb der obenerwähnten Anlage und Hydrierung in der Dampfphase. Hierbei die Temperaturregelung im Reaktor so schwierig,

dass bei zufälligen Temperaturerhöhungen über 540 - 550° die Zufuhr des Rohstoffes eingestellt werden musste.

Besonders starker Wärmeeffekt wurde beim Betrieb mit neuen Katalysatoren beobachtet, die nur auf Kosten der Reaktionswärme eine Temperaturerhöhung von 50 - 60° C beim Austritt aus dem Reaktor im Vergleich mit der Temperatur beim Eintritt in den Reaktor ergeben.

Somit wurden die amerikanischen Mitteilungen über die technischen Schwierigkeiten, hervorgerufen durch die sich ausscheidende Wärme in Reaktoren, auch im Betrieb unserer Laboratoriumsanlagen bestätigt, was für die Projektierung der Anlagen in UdSSR wichtig ist.

- - - - -

Literatur.

1. B.L.Moldawski und S.E.Liwschitz, Akademische Wissohenesohaften 1935 1, 507-13 "Zeitschrift der organischen Chemie", 422-31 (1935.
2. B.L.Moldawski, M.K.Kobjilskaja und S.E.Liwschitz "Z.d.O.-Chemie", 5, 1791-97 (1935); 6, 616-20 (1936).
3. B.L.Moldawski und G.D.Kamuscher, Akademie der Wissenschaften, 1936, 1, 373-7.
4. H.Haslam u.R.Russel, Ind.Eng.Chem. 22, 1030 (1930).
5. H.Haslam u.W.Bayer, Soc.Aut.Eng. J.N.7, 307, (1931).
6. E.Gohe u. R.Russel, J.Inst.Petr.Technol.18, 595-606 (1932).
7. P.Byrne, E.Gohr u.H.Haslam, Ind.Eng.Chem.24, 1129-45 (1932).
8. Blanski, Detonation des Brennstoffes, S.260 (1933).
9. H.Haslam, R.Russel u.Asberg, Refiner, 12, 373 (1933).
10. M.S.Nemzow "Chemie der harten Brennstoffe", S.727-33 (1933).
11. M.S.Nemzow "Naphta-Wirtschaft" 25, 41-45 (1933), J.Just Petr.Technol. 21, 644-54 (1935).
12. I.Campbele, F.Signaigo, W.Lovell u. T.Boyd, Ind.Eng.Chem.27. 594 (1935).
13. A.A.Wwedenski und A.W.Frost, Bulletin GJWD Nr.1, S.14-27 (1934).

14. W.R.Scharkowa und A.W.Frost "Z.d.o.Chemie" 2, 534 (1932).
15. A.A.Twedenski, S.G.Winnikowa, W.R.Scharkowa und W.J.Fundiller "Z.d.o.Chmie" 3, 712 (1933).
16. L.S.Altmann, J.S.Diner, B.A.Mitkalew, M.S.Nemzew und M.J. Rjiskin "Chemie der festen Brennstoffe" 7, 36 (1936).
17. L.S.Altmann und M.S.Nemzew, Acta phm. Ch. 1, 432 (1934) "Zeitschrift der phys.Chmie" 6, 227 (1935).
18. M.S.Nemzew und F.S.Schendzowitsch, Erforschung der Oxyd-Katalysatoren (Druckreif).
19. L.Foster, Nat.Petr.News, 13/VIII, S.27, 1930.
20. C.Krauch u.M.Pier, Z.ang.Ch. 50, 953-8 (1931), Übersetzung, Sammelbuch "Destruktive Hydrogenisation des Brennstoffes" S.391-401 (1934).
21. H-Bütterfisch, Z.Elektroch. 41, 373-86, 1935.
22. G.Reid, Refiner, 11, 449-53, 1932.
23. Mitteilungen des Verlages Ind.Chem.News.Ed. 10, 205 (1932).
24. H.W.Waterman und Perquin. J.Inst.Petr.Technol.11, 36, 1925.
25. A.J.Sechanow u.W.D.Tilitschew "Arbeiten der Konferenz betr. Cracking und Hydrogenisation in Grosni" S.158-9, M.L.1931.
26. Dito - S.132.
27. J.S.Diner und M.S.Nemzew "Chemie des harten Brennstoffes" 4, 140-51 (1933).
28. M.S.Nemzew, Sammelbuch "Destruktive Hydrogenisation des Brennstoffes" S.76-83, Chem.techn.Verlag 1934.
29. Dito, Seite 60-62.
30. A.J.Sachanow und W.D.Tilitschew, Arbeiten der Konferenz betr. Cracking, S.180, M.-L.1931.

Hochdruckversuche
Lu 558

V-ϕ
(39)

7.10.1942 Gtb/Fu

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Schwefeleinfluss bei Terrana-Eisenfluorid-Kontakten

Zusammenfassung

Bei der kontinuierlichen Spaltung von Gasöl über Terrana-Eisenfluorid-Kontakt unter Wasserstoffdruck wirkt sich die Anwesenheit von H_2S günstig aus. Dasselbe ist auch von einer zweckmässigen Schwefelung des Kontaktes vor Einbau in den Spaltofen zu erwarten. Dies widerspricht einer Äußerung von Herrn Dir. Kaftal (ANIC) vom 18.3.42 (Bericht 20139), wonach bei Terrana-Eisenfluoridkontakten die Aktivität durch Anwesenheit von Schwefelverbindungen geschädigt wird.

gez. Günther

Gemeinsam mit:

Dr. Petersen	Dr. v. Füner
Dr. Grassl	Dr. Dehn
DCh. Trofimow	Dr. Fürst
	Dr. Meier

Da bei Prüfungen von Terrana-Eisenfluoridkontakten in der Kleinapparatur Lu Ergebnisse erhalten wurden, die insbesondere in dem Verhalten dieser Kontakte gegenüber H_2S den Ergebnissen der ANIC widersprachen, wurden mit einem solchen Kontakt 4 Versuche durchgeführt. Als Kontakt für 2 Versuche wurde mit 20 % FeF_3 aus Carbonyleisen versetzte Terrana verwendet (8797), für die restlichen 2 Versuche derselbe Kontakt in geschwefelter Form (8301). Bei je einem der zwei Versuche wurde [illegible] spaltende Gasöl ohne Schwefelzusatz, bei dem anderen Versuch jeweils mit Zusatz von 0,75 % CS_2 verwendet. Die übrigen Bedingungen waren:

Ofentyp:	50 ccm mit Aufwärtsströmung
Druck:	250 at
Temperatur:	18.5 MV = 366° C
Ausgangsprodukt:	P 1203 (Bruchsaler Gasöl) vom 25.8.42
Durchsatz:	1.5 kg/l Kont/h (= 75 g/h)
Gas:Öl:	2.7 cbm H_2/kg (= 200 l/h)

Das Ausgangsprodukt ist raffiniert, enthält also praktisch keine N-Verbindungen, siedet von 270 - 338° C und hat den A.P. 66.5° C. Die Ergebnisse befinden sich auf anliegender Tabelle.

Tabelle

Kontakt (Erläuterung dazu) Produktschwefelung	8797 (ungeschwefelt) -	8797 (ungeschwefelt) +	8301 (geschwefelt) -	8301 (geschwefelt) +
Temperatur (MV)	18.5	18.5	18.5	18.5
S.G. Abstreifer	0,746	0,732	0,772	0,756
%-150° in Abstreifer	46	69	33	46
Spaltaktivität des Kont.	66	99	47	66
stab. Benzin - 150°				
% - 100° C	37	56	32	44
% Paraffine	53	64	62	66
% Naphthene	26	26	28	24
% Aromaten	10	8	9	9
J.Z.	1.8	1.2	2.3	3.6
O.Z. Motor	66.0	71.6	66.7	68.0
O.Z. Motor + 0.12% Pb	86.7	91.6	-	89.0
B Mittelöl				
A.P.	63	55	65	61
Siedeende	?	275	305	28[illegible]
Vergasung (%)	17.7	25.8	19.5	23.2
Ofen / Blatt.	9/4792	10/4793	13/4794	5/4791

Diskussion der Ergebnisse:

Die Werte für die Spaltaktivität in der Tabelle zeigen, daß 1) sowohl beim ungeschwefelten wie auch beim geschwefelten Kontakt mit geschwefeltem Produkt ca. 50 % höhere Spaltleistungen erzielt werden als bei Spaltung schwefelfreier Produkte. - 2) sowohl beim Spalten des geschwefelten als auch des ungeschwefelten Gasöls mit ungeschwefeltem Kontakt um ca. 50 % höhere Spaltleistungen erzielt werden, als mit dem geschwefelten Kontakt.

1) besagt, daß die Terrana-FeF_3-Kontakte positive Schwefeleffekte haben, was im Widerspruch zu den Äußerungen der ANIC über diese Kontakte steht.

2) besagt, daß die vor Einbau in den Ofen vorgenommene Schwefelung des Kontaktes nicht zweckmäßig ist bezw. in der Form, in der sie vorgenommen wurde, nicht zweckmäßig war. Der Kontakt wird zweckmäßigerweise im Ofen im Betrieb (wie im Versuch Ofen 10, Blatt 4793) geschwefelt bezw. kann vielleicht auch auf ähnliche Weise schon vor dem Einbau geschwefelt werden.

Die übrigen Zahlen der Tabelle sind nur der Vollständigkeit halber gegeben. Der Gehalt an leichtsiedenden Anteilen im stabilisierten 150°-Benzin und damit dessen Klopfzahl, die Vergasung sowie das Siedeende und der Anilinpunkt des B Mittelöls liegen im großen Ganzen so, wie man es auf Grund der Spaltaktivitäten der Kontakte erwarten konnte. Ein messbarer Einfluss von Kontakt- oder Produkt-Schwefelung auf die Benzinzusammensetzung besteht nicht. Die Jodzahlen deuten an, daß der laborgeschwefelte Kontakt etwas geringer hydriert als der ungeschwefelte bezw. im Spaltofen geschwefelte Kontakt.

Die tiefere Lage des B-Mittelöl-Anilinpunkts gegenüber dem AP des Ausgangsprodukts ist nicht Anzeichen einer Dehydrierung, sondern erklärbar durch die bevorzugte Spaltung von Anteilen höheren Anilinpunkts aus dem Ausgangsprodukt. Dasselbe tritt auch bei der Spaltung mit Kontakt 6434 auf.

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

6. Oktober 1942 Do/Fe

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Kohlenwasserstoffgase durch Hydrierung.

Gasöl oder ein anderes geeignetes Öl wird durch Hydrierung in Gasphase in einer Stufe auf die Kohlenwasserstoffe Äthan bis Pentan verarbeitet. Für das Gasöl wurde als Analyse 86 % C und 14,5 gr H/100 C eingesetzt. Die Anteile über C_5 werden zurückgeführt. Die Gasverteilung wurde wie bei der Benzinierung für 3 Kontakte wie folgt angenommen:

Katalysator	6434	5058	7019
Gew.-% CH_4	1	11	15,5
C_2H_6	1	9	19,5
C_3H_8	10	24	30
C_4H_{10}	55	29	18
C_5H_{12}	33	27	17
Mittleres C der KW	4,0	2,8	2,4
% iso C_4 im Gesamt-C_4	75	50	20

Es ist zu bemerken, dass bei dieser, gegenüber der Benzinierung veränderten Fahrweise, eine Verschiebung der Kohlenwasserstoff-Verteilung zum Methan hin eintreten kann.

Für eine 200 000 t-Kohlenwasserstoff-Gasanlage wurden die Betriebskosten überschlägig geschätzt, wobei Benzinkalkulationen auf Preisbasis 1938 als Unterlage dienten. Kosten für Nebenanlagen wurden nicht eingesetzt.

Die erhaltenen Zahlen enthält die folgende Tabelle und die Abbildung.

Die Gestehkosten für das Gas steigen von K 6434 über 5058 zu 7019, da in dieser Reihenfolge der Methangehalt des Gase und damit der H_2-Verbrauch steigt und die Leistung sinkt. Die Spesen einschließlich H_2-Preis und Gastrennung, ohne Kohlenanlagen und Rohstoff liegen roh geschätzt bei 70 bis 105.-- RM je Tonne Kohlenwasserstoffgas. Versuche müssten noch zeigen, ob die für die technische Durchführung gemachten Annahmen zutreffen.

In der Abbildung sind die Gestehpreise als schräge Linien für das erzeugte Gas in Abhängigkeit vom Gasölpreis aufgetragen. Die waagrechten Linien sind die Erlöse für das Gas, wenn die Kohlenwasserstoffe C_1 bis C_5 zu verschiedenen Preisen (Preisbasis I - IV) gutgeschrieben werden.

Die Kohlenwasserstoff-Gaserzeugung durch Hydrierung dürfte demnach nur bei niedrigem Ölpreis möglich sein. Es sind aber noch andere Kombinationen zu prüfen, insbesondere wird die an sich leichtere gleichzeitige Herstellung von Benzin oder Aromaten (Benzol, Toluol u. a. in reinem Zustand) vorteilhafter sein.

gez. Donath.

1 Tabelle
1 Abbildung.

Gestehpreis der Gase.

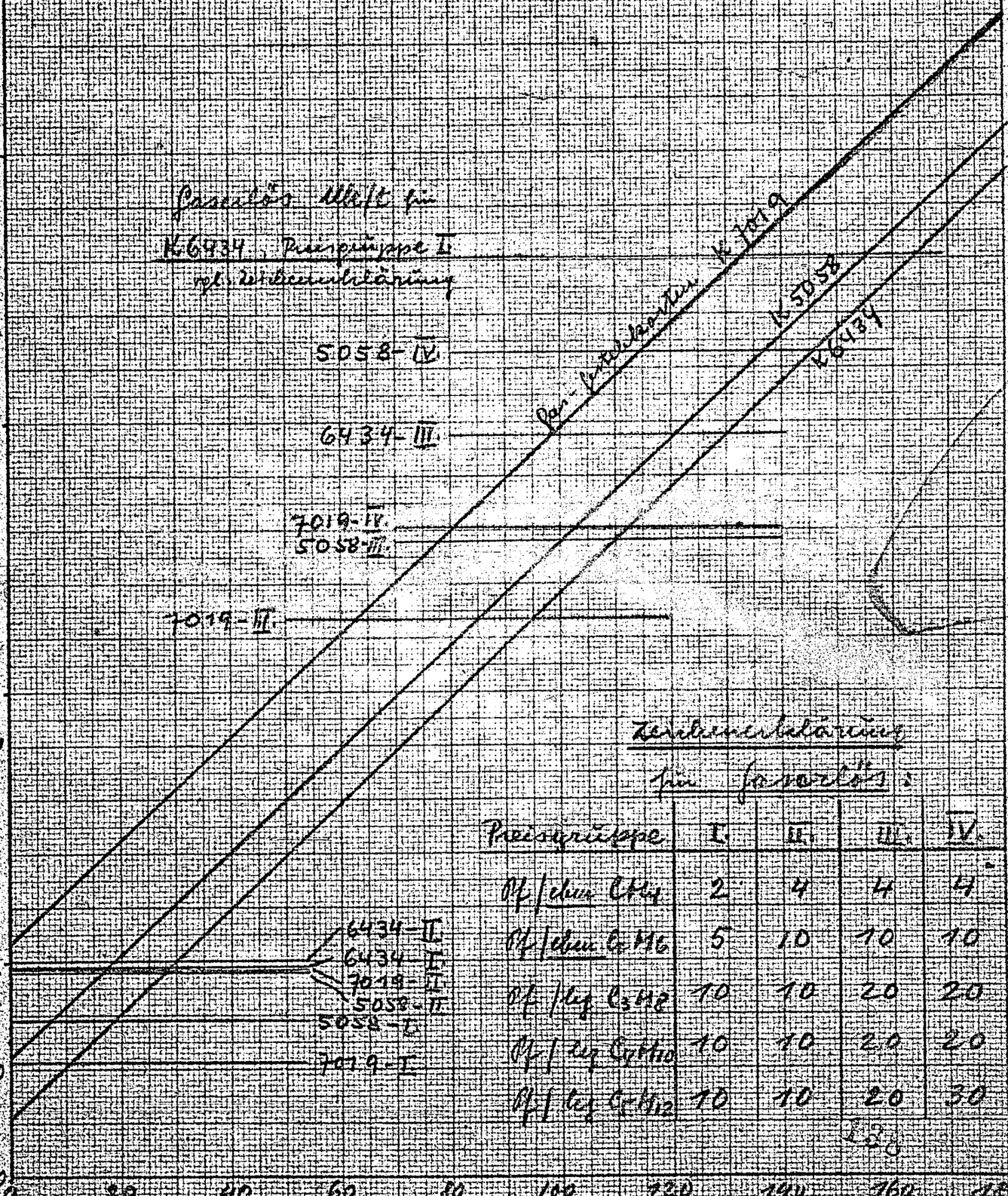
Katalysator	6434	5058	7019
RM je Tonne Gase:			
Spesen einschl. Amortis.	28,50	30,20	44,50
Gastrennung [1]	8,—	9,—	10,—
H_2 à 5 Pfg. [2]	34,50	43,25	49,—
Gesamtspesen ohne Gasöl	71,00	82,45	103,50
Rohstoff: RM 20,- je t	19,50	19,20	19,—
Gesamtkosten RM je t	90,50	101,65	122,50
Rohstoff: RM 60,- je t	58,30	57,60	57,10
Gesamtkosten RM je t	129,30	140,05	160,60
Rohstoff: RM 100,- je t	97,20	96,00	95,20
Gesamtkosten: RM je t	168,20	178,45	198,70
Rohstoff: RM 200,- je t	194,20	191,80	190,20
Gesamtkosten: RM je t	265,20	274,25	293,70
Chemischer H2-Verbrauch cbm je t Gasöl	690	865	980
t Gas/t Gasöl (1% Verlust)	1,029	1,043	1,052

1) überschlägig geschätzt mit Tiefkühlung zur H_2-Abtrennung

2) der in der Gastrennung anfallende H_2 wird ohne Gutschrift zurückgeführt.

Kühl-Fässer aus Kupferblech mit:

Fassböden aus Fass- und Bodenblech für die Fässer der nebenstehenden Preise für C₄–C₇


Fassböden aus Blech für
K 6434 Preisgruppe I.
mit Wirbelumlötung
K 6434
K 5058
K 7019
5058-IV.
6434-III.
7019-IV.
5058-III.
7019-III.
6434-II.
6434-I.
7019-II.
5058-II.
5058-I.
7019-I.
Fassböden aus Blech für
Preis
Fassböden
Fassböden
Fassböden

Hochdruckversuche
Lu 558

VP (41)

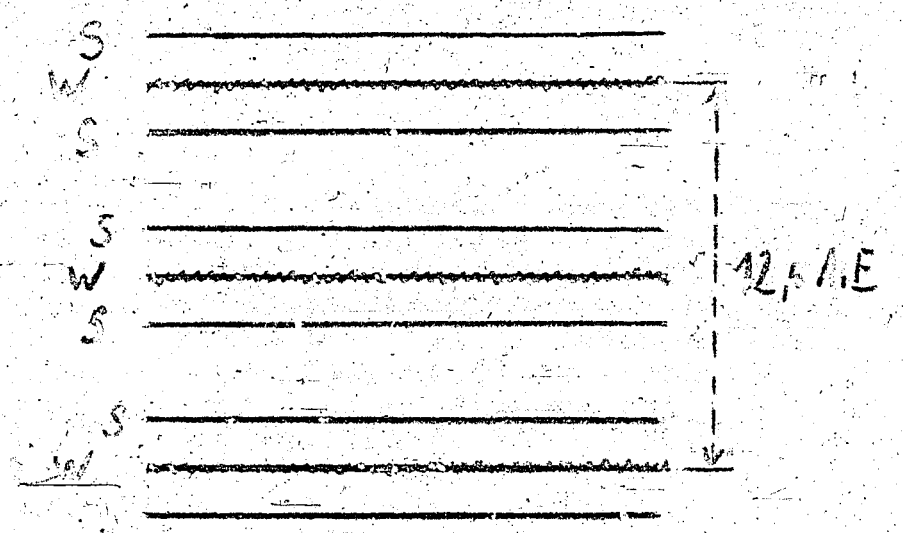
5. Mai Fü/Ei

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Krystallstruktur und röntgenographische Untersuchungen am WS_2-Katalysator.

WS_2 krystallisiert hexagonal, die Elementarzelle enthält 2 Molekeln WS_2, die Kanten sind a = 3,18 A, c = 12,5 A (für MoS_2 a = 3,15 A, c^2 = 12,30 A.)

WS_2 besitzt genau so wie MoS_2 ein Schichtengitter in dem zwischen 2 W-Ebenen 2 S-Ebenen eingelagert sind, so daß jedes W-Atom von 6 S-Atomen umgeben ist. Die Abstände und somit auch die Bindungskräfte sind zwischen 2 S-Ebenen geringer als zwischen der W-Ebene und der benachbarten S-Ebene.



Die hauptsächlich unter Leitung von Prof. Brill in dem I.G. Forschungslaboratorium Oppau durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen an WS_2-Proben, die verschiedene Aktivität aufwiesen bzw. durch längeren Gebrauch des Katalysators im technischen Betrieb die ursprüngliche hohe Aktivität verloren haben, führten zu folgenden Ergebnissen.

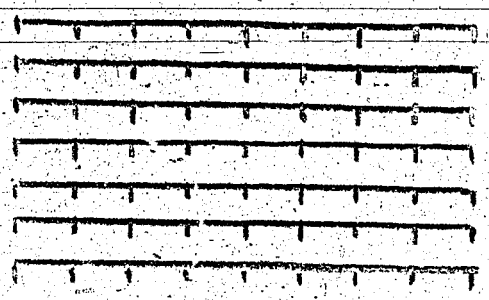
Das katalytisch aktive WS_2 zeigt das gleiche hexagonale Krystallgitter wie das auf andere Weise hergestellte inaktive WS_2. ($WO_3 + H_2S$ bei 800°, $WO_3 + K_2CO_3 + S$ bei Rotglut usw.)

Das aus dem Sulfosalz durch Zersetzen hergestellte WS_2 zeigt unabhängig davon, ob das WS_2 katalytisch mehr oder weniger aktiv ist einen gestörten Gitteraufbau. Die Störung ist dadurch charakterisiert, daß in der krystallographischen c-Achse des WS_2-Gitters zwar die für das WS_2-Gitter charakteristischen Schichtebenen in den richtigen Abständen sich wiederholen, daß jedoch eine gewisse

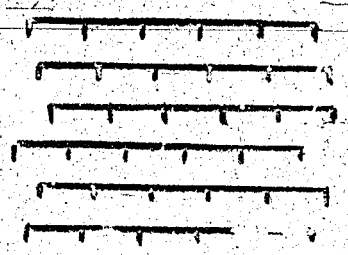
21437

139

Unordnung vorherrscht bezüglich der Anordnung der Schichten übereinander. Die Schichten sind in der Schichtebene in unregelmäßiger Art gegeneinander verschoben.



Nicht gestörtes Gitter. Die übereinander liegenden Schichten sind ausgerichtet.



Gestörtes Gitter. Die Schichten sind gegeneinander verschoben.

Für die katalytische Wirksamkeit scheint diese Art der Gitterstörung vielleicht notwendig, jedenfalls aber nicht hinreichend zu sein, da sie auch bei katalytisch unwirksamem Katalysator vorhanden ist. Der Vergleich der Röntgendiagramme von WS_2-Katalysator vor dem Gebrauch mit der Aufnahme eines gebrauchten[2] (über 1 Jahr in Gebrauch in einer technischen Steinkohlenhydrieranlage) ergab z.B. für beide Proben etwa gleiche Gitterstörungen (Memo Dr. Brill und Dr. Halle vom 12.10.36 mit Röntgendiagrammen). Das Unwirksamwerden des Katalysators im Laufe seiner Benutzung kann dagegen durch gewisse Rekrystallisation von WS_2 erklärt werden. Die beiden obengenannten Proben weisen deutlich verschiedene Teilchengrößen auf. Das Diagramm des gebrauchten WS_2 zeigt im Vergleich zu ungebrauchtem WS_2 relativ scharfe Interferenzen. Wird das aktive WS_2 über 400° mit H_2 erhitzt, so nimmt seine Aktivität schnell ab; das Röntgenbild bleibt aber, abgesehen von dem Schärferwerden der Interferenzen unverändert, beim Erhitzen über 600° (ca. 800°) wird das WS_2 zum W reduziert und auch das Röntgendiagramm zeigt Veränderungen auf.

Die bis jetzt untersuchten Präparate von WS_3 und MoS_3 waren röntgenographisch amorph, das erste Präparat wurde erhalten durch Zersetzen von Ammoniumsulfosalz mit Säure, das MoS_3 durch Zersetzen des Sulfosalzes bei 200°.

gez. v.Füner
gez. Schneider

[2] langsam und nicht vollständig

Hochdruckversuche
Lu 558

14.5.45 Do/Pf.
Zurück an
Vorsitzer Dr. Dr. Pier

Reaktionen ohne Änderung des C-Gerüsts.

Reaktionstyp	Beispiel	Reaktionsbedingungen: Temperatur °C	Druck atm	Ölteildruck atm	Durchsatz kg/l Kat. Stde	Umsatz %
Olefinhydrierung	Diisobutylen → Isooktan	216	250	20	2,0	99
	Rohbenzolraffination	320	40	3	1,25	Olefine 92
Aromatenhydrierung	Benzol → Cyclohexan	322	200	3	0,1	99
	Naphthalin → Dekalin	336	200	3	0,9	88
Phenolreduktion	m-Kresol → Toluol incl. hydr. Toluol	407	200	7	2,0	99,5
Vorhydrierung	Vorhydrierung von Braunkohlemittelöl (enthält 18% Phenole, 0,4% N, 0,5 % S)	380	200	8	1,0	Phenole 99,5 Basen 99,5 Schwefelverb. 99
Naphthendehydrierung	Cyclohexan → Benzol	485	50	6,5	0,5	80
	Methylcyclohexan → Toluol	485	50	6	0,5	90 1)
	(an Wolfram-Nickelsulfid-Kontakt)					
	Perhydropyren → Pyren	305	200	4	1,0	weitgehend

1) Etwa dem Gleichgewichtswert entsprechend.

VΦ
(42)

141

Hochdruckversuche
Lu 558

14. Mai 43 v.FU/Ki

Zurück an
Vorimmer Dir. Dr. Pier

WS_2 als technischer Katalysator und chemische Verbindung.

Daten für WS_2 als technischer Katalysator:

Dimension	10 m Ø und Höhe
Volumen der Tabletten	0,78 cm^3
spez.Gewicht der Tabeletten	4,02
Gewicht der Tabletten	3,16 g
Oberfläche der Tabletten	4,71 cm^2
Anzahl der Tabletten pro Liter	830
Füllungsgrad	65 %
Schüttgewicht der Tabletten	2,52 kg/1t
Oberfläche der Tabletten	0,39 m^2/1t , 390 m^2/m^3
Oberfläche des WS_2-Pulvers aus der Adsorption mit Argon berechn.	20 qm/1 g
Festigkeit	300 - 350 kg/cm^2
Festigkeit nach 1½ Jahren Betriebszeit	250 - 300 kg/cm^2

Zusammensetzung, berechnet für WS_2:

Mol.Gewicht	248
% W	74,20 %
% S	25,80 %
	100,00 %

Normale Zusammensetzung des technischen Katalysators

Mol-Verhältnis S:W = über 2,0 (2,0 bis 2,1)

W	70 - 71 %	H_2SO_4	0,3-0,6 %
S	25 - 26 %	H_2O	3 - 4 %

14c

Die stöchiometrische Zusammensetzung wird bei der Herstellung des aktiven MoS_2 nie erreicht. Der Kontakt enthält, bedingt durch sein starkes Adsorptionsvermögen für H_2, O_2, H_2O usw. und seine Fähigkeit, im feinen Zustand schon bei Zimmertemperatur oder wenig erhöhter Temperatur verschiedene Reaktionen zu katalysieren ($H_2 + O \rightarrow H_2O$), neben WS_2 noch H_2O, H_2SO_4, sowie einen gewissen Überschuß an S gegenüber der Formel WS_2. Dieser S-Überschuß unterbleibt im WS_2, falls bei der Zersetzung des Sulfosalzes vorsichtig vorgegangen wurde und kann also freier S oder als unzersetztes WS_4 vorliegen. Diese Beimengungen beeinflussen, in gewissen Grenzen gehalten, nicht oder nur wenig die Aktivität des Kontaktes, da sie bei der Inbetriebnahme des Katalysators, noch bevor der Katalysator mit dem organischen Reaktionsprodukt in Berührung kommt, mit H_2 unter Druck bei höherer Temperatur behandelt wird. Nach den Laboratoriumsuntersuchungen (Dr. Nodler, Op) wird WS_2 durch drucklose Behandlung mit H_2 von diesen Verunreinigungen (H_2O, O_2, H_2SO_4) befreit, wobei die maximale Temperatur, bei der noch keine Schädigung des Adsorptionsvermögens gegenüber H_2 beobachtet wird, bei ca. 370° - 400° liegt. Schon bei 400° (Temperatur, bei der technisch die Zersetzung des Sulfosalzes vorgenommen wird) ist eine Abnahme der unter starker Wärmeentwicklung erfolgenden Primäradsorption (Maximum in den ersten 5 Minuten (schnelle Adsorption bei einigen Proben) zu beobachten. Nach (Report of the Fuel Research Board. 31.).1938 S. 155, amerikanischen Untersuchungen erhält man aus MoS_2 durch Behandlung mit H_2 das aktivste MoS_2 bei 430°; die Extrapolation des von Parravano bestimmten S-Druckes über MoS_3 ergibt, daß die Zersetzungstemperatur von MoS_3, d.h. die Temperatur bei der der S-Partialdruck 1 at beträgt, bei ca. 440° liegt. Schon bei 370° ist die Zersetzung von $MoS_3 \rightarrow MoS_2$ praktisch vollständig. Die Aktivität nimmt von 370 bis 430° leicht zu, bleibt bis 510° fast unverändert und fällt bei 550° stark ab. (Die entsprechenden Versuche mit bei 250°, 300°, 350°, 400°, 450°, 500° und 550° im H_2-Strom zersetztem MoS_3 sind bei uns im Gang).

Da WS_2 gegen Temperatursteigerung empfindlicher ist als MoS_2, kann mit einem gewissen Vorbehalt auch aus den Bildungswärmen der beiden Sulfide abgeleitet werden, die nach Parravano für WS_2 73,4 kcal, für MoS_2 79,42 kcal betragen. Die entsprechenden Werte für MoS_3 und WS_3 sind leider nicht bekannt (vielleicht eine Aufgabe für Hochschule). Für die Sauerstoffverbindungen liegen die entsprechenden Werte wie folgt:

$Mo + O_2 \rightarrow MoO_2$	$Q = 142,9$ kcal	
$W + O_2 \rightarrow WO_2$	$Q = 131,4$ kcal	
$Mo + 3/2\ O_2 \rightarrow MoO_3$	$Q = 176,5$ kcal	
$W + 3/2\ O_2 \rightarrow WO_3$	$Q = 195,7$ kcal	

Aus diesen Zahlen für die Oxyde ergibt sich, daß zwar WO_3 beständiger als MoO_3 ist, dagegen WO_2 weniger beständig als MoO_2 ist. Ob bei den Sulfiden ebenfalls in der sechswertigen Stufe WS_3 beständiger bleibt als MoS_3, ist nicht bekannt. Aus dem katalytischen Verhalten wäre zu erwarten, daß WS_3 leichter in WS_2 übergeht als $MoS_3 \rightarrow MoS_2$.

Über die Beständigkeit von WS_2 und MoS_2 gegen Wasserstoff ist nach den Messungen von Geheimrat Schenk sowie nach dem Bericht von Dr. Hodler zu sagen, daß diese beiden Sulfide unterhalb 500° noch wasserstoffest sind. Ihre katalytische Aktivität geht aber schon weit unter dieser Grenze verloren und zwar bei WS_2 wahrscheinlich bei bedeutend tieferer Temperatur (der Beweis ist noch) als bei MoS_2. Das Nachlassen des Absorptionsvermögens mit steigender Temperatur wird von Dr. Hodler als Sintern bezeichnet; nach den röntgenographischen Befunden ist das Nachlassen der katalytischen Aktivität wenigstens zum Teil durch Rekristallisation bedingt. Es kann angenommen werden, daß das Nachlassen der "Primärsorption" für H_2 und das Nachlassen der katalytischen Aktivität durch die gleiche Tatsache der Rekristallisation erklärt werden kann.

gez. v. Füner

Hochdruckversuche
Lu 556

VP
(44)

25. 9.43. Bx/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Untersuchung von WS_2-Katalysatoren durch Elektronenbeugung.

Zur Ermittlung der Kristallstruktur von frischen, gebrauchten, aktiven und inaktiven Katalysatoren werden die wichtigsten Hydrierungskontakte mittels Röntgeninterferenzen in den Hochdruckversuchen Lu (Dr. Schneider), im Ammoniaklaboratorium Op (Dr. Herbst) und im Röntgenlaboratorium Leuna (Dr. Röber) untersucht.

Ähnliche Messungen führen wir zur Zeit mit Elektroneninterferenzen aus. Denn während Röntgenstrahlen tief in das angestrahlte Material eintreten, durchdringen Elektronenstrahlen nur wenige Oberflächenschichten und sind daher für ausgesprochene Oberflächenuntersuchungen (Wirkung von Katalysatoren. Adsorption von Gasen) geeigneter.

Apparatur, Auswertung: Zur Verfügung steht eine von Thiessen und Bohoon (Zeitschr. phys. Chem. B 35 195 (1937)) beschriebene Elektronenbeugungsapparatur mit Glühkathode, Wehneltzylinder, magnetischem Prisma, Elektronenlinse, zwei Objektträgern und Plattenschleuse. Die zu untersuchende Substanz wird in feinverteilter Form auf ein abgeätztes Kupfernetz aufgestäubt und auf dem einen Objektträger befestigt. Der andere trägt eine Goldfolie (a = 4,064) zur Eichung der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und des Abstandes Präparat-Film. Gearbeitet wird vorläufig mit Spannungen von 20-50 KV (= 0,085 - 0,053 Å), die meisten Aufnahmen wurden bisher bei 35 KV (= 0,063 Å) gemacht.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen werden mit einem Meßschlitten vermessen und die Indices berechnet. Teilchengrößen wurden bis jetzt noch nicht berechnet, da das vorhandene Photometer zur Zeit noch überholt wird. Es werden lediglich die ungefähren Teilchengrößen durch visuelle Betrachtung der einzelnen Interferenzlinien geschätzt.

Bisherige Ergebnisse:

1.) Kontakt 5058 (WS_2).

Das Elektronendiagramm verschiedener WS_2-Proben ergibt in Analogie zur Röntgenanalyse die Struktur des hexagonalen WS_2 (a = 3,18 Å c = 12,5 Å). Im Gegensatz zu früheren Röntgenbefunden konnte zwischen einem frischen und einem ausgebauten Kontakt kein Unterschied der Linienschärfe festgestellt werden. An den gleichen Proben durch Herrn Dr. Herbst ausgeführte Röntgenuntersuchungen ergaben jedoch auch keine erkennbare Rekristallisation bei diesen Proben.

Beim Vergleich eines guten mit einem schlechten Kontakt ergab der gute Kontakt etwas schärfere Linien. Es wäre denkbar, daß bei dem schlechten Kontakt die Kristallite zu klein sind.

2.) Kontakt 1597 (NiS_2).

Dieser Kontakt ergibt einwandfrei die Struktur des kubischen NiS_2 (a = 5,74).

3.) Kontakt 6718 (WS_2 + NiS_2).

Während ein frischer Wolfram-Nickel-Kontakt im Elektronendiagramm nur Interferenzen des hexagonalen WS_2 zeigte, wies ein gebrauchter Kontakt neben den WS_2-Linien deutliche NiS_2-Linien (siehe K 1597) auf. Diese Erscheinung ließe sich dadurch erklären, daß beim Frischkontakt Mischkristalle vorliegen, die in ihren Abmessungen ungefähr dem WS_2 entsprechen, während beim Gebrauch NiS_2 auskristalliert. Da diese Befunde jedoch im krassen Gegensatz zu Röntgenanalysen stehen, bedarf es weiterer Untersuchungen in dieser Richtung, bevor bestimmte Aussagen gemacht werden können.

Weitere Planung:

Die bisher nur an einzelnen Proben angestellten Elektronenbeugungsversuche müssen auf eine Reihe weiterer frischer und gebrauchter Kontakte der verschiedensten Zusammensetzung ausgedehnt werden zur Erreichung des gesteckten Zieles, einen Zusammenhang zu finden zwischen dem struktuellen Aufbau von Hydrierungskontakten und ihrer Aktivität. Durch genaue Berechnungen von Gitterkonstanten und Teilchengrößen und im ständigen Vergleich mit Röntgenanalysen wollen wir Kernlagen und Oberflächenstrukturen studieren. Auch sollen an den Kontakten Gase adsorbiert und eventuelle Veränderungen der Oberflächenschichten ermittelt werden.

ge z. Brode

Hochdruckversuche
Lu 558

18. Mai 1943 v. Fü/Fu

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Zum Vortrag Frankfurt

Zur Frage des Auftretens von amorphen Zwischenstufen bei der Herstellung von WS_2-Katalysator über das Ammoniumsulfowolframat.

Aus der mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchung von Ammoniumsulfowolframat und von daraus bei 400° in H_2-Atmosphäre entstehendem WS_2 ergibt sich, daß das WS_2 zwar die äußere Form der Ammoniumsulfowolframatkristalle beibehält, daß aber der Aufbau der Kristallite dem normalen hexagonal kristallisierendem WS_2 entspricht. Die Röntgenaufnahme ergibt nur hexagonales Gitter, die Interferenzringe sind aber verbreitet. Wird die Zersetzung des Gelbsalzes bei tieferer Temperatur durchgeführt (250 - 300°), so verschwinden die Interferenzlinien vollständig und das Röntgenbild entspricht somit einer röntgenographisch amorphen Substanz, die äußere Form dagegen ist noch die des Ammoniumsulfowolframats geblieben. Da die Zersetzung des Gelbsalzes entweder direkt zu WS_2 oder über die Stufe des WS_3 zu WS_2 führen kann, bleibt es noch zu klären, ob die amorphe Zwischenstufe das WS_3 oder WS_2 ist.

Zur Klärung dieser Frage wurde versucht, über ein anderes Doppelsalz die Lösung der Frage zu erreichen.

Werden zur Auflösung von MoO_3 oder WO_3 statt Ammoniak organische Basen[1] (Piperazin oder Piperidin bei MoO_3 oder Piperazin bei WO_3 angewandt) angewandt, so können beim Einleiten von H_2S stark gefärbte sehr gut kristallisierte Doppelsulfide (Sulfosalze) erhalten werden, die zum Unterschied von dem Ammoniumsulfosalz in Wasser unlöslich sind. Diese Eigenschaft erlaubt die Zersetzung des Sulfosalzes mit schwacher Säure (5-10%ig. HCl, verd. Essigsäure) bei wenig erhöhter Temperatur unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Bildung des entsprechenden wasserlöslichen Salzes/der Base durchzuführen, wobei die äußere Kristallform des Sulfosalzes erhalten bleibt. Die Herstellung sowie die Zersetzung der Sulfosalze erfolgt bei MoO_3, leichter/als bei WO_3. Es wurde deswegen zuerst bei Molybdän die Herstellung der Piperazin- und Piperidinsulfosalze sowie die Zersetzung zum MoS_3 durchgeführt.

Das so hergestellte MoS_3 hatte die äußere Form der schön ausgebildeten Kristalle der Sulfosalze beibehalten, ergab aber nach der Röntgenaufnahme vollständig amorphen Aufbau.

Die Analyse dieses MoS_3 ist noch nicht durchgeführt, in der Literatur ist die Substanz aber als MoS_3 beschrieben. Falls die Analyse einwandfrei MoS_3 ergibt, kann man dann für MoS_2-Bildung aus dem Sulfosalz bei höherer Temperatur annehmen können, daß auch die Zersetzung des Sulfosalzes bei höherer Temperatur entsprechend folgendem Schema verläuft:

---

1) Debuequet u. Velluz, Bul. Soc. Chim. France (4) 51 (1932) S. 1565-72.

J1468

$$(NH_4)_2MoS_4 \longrightarrow MoS_3 + NH_3 + H_2S \xrightarrow{H_2} MoS_2 + H_2S \longrightarrow MoS_2$$

Krystallin amorph (amorph?) Krystallin

wobei zuerst noch ungeklärt bleibt, ob MoS_2 auch primär amorph auftritt. Auf alle Fälle kann aber jetzt schon als bewiesen angesehen werden, daß bei der Bildung von MoS_2 aus dem Sulfosalz mindestens eine amorphe Zwischenstufe auftritt, die bei höherer Temperatur in kristalline Form übergeht. In Einklang damit stehen auch die Ergebnisse von Leuna, nach denen bei der Zersetzung des Sulfosalzes bei 200° ein amorphes MoS_3 röntgenographisch nachgewiesen wird.

Da WS_2 und MoS_2 sonst sehr ähnliches Verhalten aufweisen, ist auch bei der WS_2-Bildung eine solche amorphe Zwischenstufe anzunehmen und zwar umso mehr, da die Herstellung der kristallinen Doppelsulfide bei Wolfram schwieriger ist als bei Molybdän.

Weitere Versuche sind noch im Gang.

ges. v. Füner

Hydrodruckversuche
Lu 558

20. 5. 1943. Sl/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Daten zur Kontaktentwicklung.

ab 10.12.1924	Versuche zur Reduktion von Rohkresol mit sulfidischen Kontakten.
23.-26.12.1924	Kresolversuch mit Molybdänsulfid als Katalysator (hergestellt durch Behandlung von Ammonmolybdat mit H_2S bei 1 atm).
14.1.1925	Hydrierung von Braunkohlengeneratorteer zu Benzin mit Molybdänsäurehydrat.
16.1.1925	Verwendung von Wolframsäurehydrat.
25.2.1925	Molybdänsäurehydrat + Zinkoxyd (molekular) Kontakt Nr. 1724).
9.3.1925	Mischungen von Molybdänsulfid mit FeS, CoS, ZnS.
16.10.1925	Wolframsulfid (gefällt mit Schwefelammon aus salzs. Natriumwolframatlösung).
13. 4.1926	Molybdänsäurehydrat + ZnO + MgO (Kontakt Nr. 2365).
28. 5.1926	Molybdänsäurehydrat + 10 % CrO_3 (Kontakt Nr. 2473).
29. 5.1926	Wolframsulfid (hergestellt durch Behandlung von Wolframsäurehydrat mit H_2S bei 600° bei atmosph. Druck).
12. 6.1926	80 WO_3 + 20 MgO (Kontakt Nr. 2500).
1.10.1926	Molybdänwolle mit verd. Salpetersäure behandelt.
24. 1.1927	Molybdänsulfid, enthaltend 30,44 % Gesamtschwefel und 6,74 % freien Schwefel (hergestellt durch Glühen von MoO_3 und element. Schwefel).
7. 1927	Behandlung von Molybdänsäurehydrat mit CO_2.
20. 8. 1927	3510 (MoO_3-Anhydrid + ZnO + MgO).
17. 3. 1928	3884 (MoO_3-Anhydrid + CrO_3 + Kaolin + Al).
29. 6. 1929	WS_2 + ZnS, durch Behandlung von 80 WO_3 + 20 ZnO mit CS_2 unter 200 atm H_2-Druck.

140

21. 7. 1929	Am-Sulfomolybdat + 20 % ZnS	(Dr. Kunze)
"	Am-Sulfowolframat x) + 20 % ZnS	(Dr. Kunze)
13. 8. 1929	WS_3 aus Sulfowolframat x) (hergestellt von Dr. Kunze wahrscheinlich durch Säurezersetzung).	
7. 9. 1929	Am-Sulfowolframat x) (Dr. Kunze).	
20. 9. 1929	WS_3 aus Sulfowolframatlösung x) + ZnS.	
27.11. 1930	80 WS_2 + 20 ZnS (WS_2 hergestellt wie 5058).	
4.12. 1930	MoS_2 aus Sulfosalz durch trockene Zersetzung (Kat. Nr. 5053)	
10.12. 1930	WS_2 aus Sulfosalz durch trockene Zersetzung (Kat. Nr. 5058)	
Febr./März 1931	WS_2 hergestellt durch Schwefelung von W-Metall, WO_3 und krist. Am-Wolframat mit komprimierten (5 - 10 atm) H_2S bei 400-430°.	
Juni Juli August } 1932	Mischungen von Metallsulfiden + MoS_2 bezw. WS_2, hergestellt aus Metallsalzen der Sulfomolybdän- bezw. Sulfowolframsäure.	
24. 8. 1932	MoS_2 Herstellung nach Standard-Vorschrift durch Säurezersetzung von Am-Sulfo-Molybdat (Kat.Nr.5676).	
7.12. 1934	verdünnter Kontakt (Terrana HF beh. + 10 % WS_2, Kat. No. 6104, 12.12.35 etwas abgeänderte Herstellung Kat. No. 6434).	
21.10. 1936	90 FeS + 10 WS_2 (Nr. 6525)	Toluol bezw. Aromatis. Kontakte
28. 1. 1937	80 A-Kohle + 18 FeS + 8 WS_2 (Nr. 6561)	Toluol bezw. Aromatis. Kontakte

x) Herstellung von Am-Sulfo-Wolframat. 7,69 Ltr. NH_3 (25%ig) auf 12 Ltr. verdünnt, darin 1 kg WO_3 gelöst, filtriert In der Kälte H_2S eingeleitet, bis sich Kristalle bilden. (Heute wird konzentriertere Lösung angewendet und in der Wärme unter Druck H_2S eingeleitet.

23. 12. 1937 — 75 FeS + 22 WS_2 + 3 NiS (Kat. Nr. 6719)
(Vorhydrierungskontakt).

19. 10. 1938 — 100 A-Kohle + 15 Cr_2O_3 + 5 V_2O_3 (Kat. Nr. 7019)
(Aromatisierungskontakt).

1. 6. 1939 — akt. Tonerde + MoO_3 (55 g pro Ltr.) (Kat. Nr.7360)
(DHD-Kontakt).

1. 9. 1940 — akt. Tonerde + MoO_3 (100 g pro Ltr.) + Ni_2O_3 (30 g pro Ltr.) geschwefelt (Kat.Nr.7846).
(Vorhydrierungskontakt).

8. 8. 1941 — akt. Tonerde + WO_3 (250 g pro Ltr.) + Ni_2O_3 (50 g pro Ltr.) geschwefelt (Kat.Nr. 8376 W)
(Vorhydrierungskontakt).

ges. Simon

Hochdruckversuche
Lu 558

VP
47

20.Mai 1943 GS/Py.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Die Verwendung von Molybdän- und Wolframsulfid als Katalysatoren für die Druckhydrierung.

Als katalytische Verfahren eingehend untersucht und in die Technik eingeführt wurden, machten sich die Vergiftungserscheinungen der Katalysatoren als Störungsquelle bemerkbar. Grosse Bedeutung erlangte dieses Problem bei der Entwicklung der Ammoniaksynthese. Hier genügen schon äusserst geringe Mengen Schwefel, um den Katalysator wesentlich zu beeinträchtigen oder völlig wirkungslos zu machen.[1] Auch bei anderen katalytischen Reaktionen sind durch Verunreinigungen die Katalysatoren unwirksam geworden und meist waren es Schwefel oder Schwefelwasserstoff, die sich als besonders schädlich erwiesen. Bei der Naphthalinhydrierung erlahmte beispielsweise das als Katalysator verwendete Nickel sehr schnell.[2] Selbst die reinsten Handelsprodukte liessen sich mit Hilfevon Platin nicht hydrieren, da sie noch 0,25 % Schwefel enthielten. Erst nach gründlicher Vorraffination konnte die Hydrierung des Naphthalins technisch vorgenommen werden[3].

Als daher Bergius daran ging, seine grundlegende Beobachtung dass sich Kohle und schwere Öle durch Erhitzen mit Wasserstoff unter hohem Druck in leichte Öle überführen lassen, in die Praxis überzuführen, setzte er voraus, dass die technische Ausgestaltung ohne Verwendung von Katalysatoren vor sich gehen müsste[4]. Er sagt, dass die technische Anwendung der bekannten Hydrierungsart, bei der man in Gegenwart eines Katalysators, wie Eisen, Nickel, Molybdän u.dgl. arbeitete, bei der Erdölhydrierung kaum möglich sei, weil das unreine Petroleum ein schnelles Nachlassen der katalysierenden Wirkung zur Folge habe und daher der Prozess viel zu kostspielig sein würde[5].

Auch Klever[6] betrachtet den Schwefel bei der Herstellung von Schmiermitteln aus Teer-, Ölrückständen und dergl. durch Wasserstoffbehandlung unter hohem Druck als eine die Hydrierung verhindernde Substanz und empfiehlt, ihn aus den Ausgangsstoffen zu entfernen.

Nach allem, was man damals über Katalyse wusste, musste es in der Tat ausgeschlossen scheinen, die hydrierende Spaltung von Kohle, Kohleprodukten oder Mineralölen durch Katalysatoren beeinflussen zu können, da alle diese Rohstoffe stets von mehr oder weniger grossen

Gehalten an Schwefel begleitet sind.

Es war daher zweifellos eine überaus glückliche und kühne Tat, als Krauch und Pier den Entschluss fassten, ungeachtet aller Vorurteile doch die Möglichkeit einer Verwendung von Katalysatoren bei diesen Verfahren eingehend zu untersuchen. Dabei ergab sich tatsächlich die damals auf dem Gebiet der Katalyse erstaunliche Tatsache, dass die Umsetzung katalytisch zu beeinflussen ist, und zwar in einer sehr wirksamen Weise, und dass sich unter den wirksamen Katalysatoren gerade solche Stoffe befanden, die das bis dahin am meisten gefürchtete Katalysatorgift, den Schwefel, in gebundener Form enthielten.

Es zeigte sich, dass die Schwermetallsulfide ausgezeichnete katalytische Wirkung ausüben[7]. Die Sulfide können für sich allein oder in Mischung auch zusammen mit Metallen, Metalloiden, z.B. A-Kohle, oder Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten, Halogeniden und dergl. verwendet werden. Auch Ammonsulfid ist als Katalysator geeignet. Unter den Schwermetallsulfiden zeichnen sich die Eisensulfide durch eine starke Wirksamkeit aus.

Besonders heben sich aber die Sulfide von Wolfram und Molybdän aus der Gruppe der Schwermetallsulfide durch ihre grosse katalytische Wirksamkeit heraus[8]. Anstatt die fertigen Sulfide zu verwenden, kann man auch von Sulfiten oder Sulfaten ausgehen oder freien Schwefel dem Katalysator, z.B. Metallen oder Metalloxyden zugeben.

Die Sulfide können auf verschiedene Weise, z.B. durch Behandlung der Metalle, Metalloxyde, -hydroxyde oder -halogenide mit Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur hergestellt werden[11]. Es ist auch vorgeschlagen, die Schwefelwasserstoffbehandlung unter erhöhtem Druck auszuführen[10]. Man kann auch bei Verwendung höherer Drucke die Schwefelung in Gegenwart von Wasserstoff ausführen[9].

Es hat sich gezeigt, dass die Sulfide hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit Unterschiede aufweisen. Werden die Metallsulfide beliebiger Herkunft mit Schwefel oder sauerstoffreien flüchtigen Schwefelverbindungen behandelt, so zeigen sie eine erhöhte Wirksamkeit[19].

Diese Sulfide unterscheiden sich von den bisher bekannten, weniger wirksamen Verbindungen dadurch, dass sie mit Schwefel völlig abgesättigte Verbindungen darstellen, die keine Spur Sauerstoff enthalten. Bei der bekannten Herstellungsweise von Sulfiden aus Metallen

oder Metalloxyden durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff werden Katalysatoren von gleicher Wirksamkeit nicht gewonnen, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die so hergestellten Verbindungen stets noch kleine Mengen Sauerstoff enthalten. Es ist mit den bekannten Katalysatoren z.B. nicht möglich, organische Schwefelverbindungen in Gasen so weitgehend zu zersetzen, Methanol in so hohen Ausbeuten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff herzustellen, Kohlenwasserstoffe so glatt zu dehydrieren, ungesättigte Verbindungen so vollkommen zu hydrieren und viele andere katalytische Reaktionen, insbesondere auch die Druckhydrierung von Kohle, Ölen u.dgl. in so vorteilhafter Weise durchzuführen, wie das mit den gemäss vorliegender Erfindung hergestellten Katalysatoren möglich ist. Nach dem Beispiel des Patentes (DRP 686 456) erhöht sich die Benzinausbeute bei der Erdölmittelöl-Hydrierung ~~xxxx58x%xxxx65%xx~~ mit nachgeschwefelten WS_2 gegenüber käuflichem WS_2 von 58 % auf 65 % .

Eine besonders gute katalytische Wirksamkeit besitzen die Sulfide, die über die Sulfosalze hergestellt sind. Die Sulfosalze können thermisch oder mit Hilfe von Säuren zersetzt werden. Die I.G. besitzt Priorität für die durch thermische Zersetzung der Sulfosalze gewonnenen Sulfide[12], während die durch Zersetzung der Sulfosalze mit Säure hergestellten Sulfide als Katalysatoren für die Druckhydrierung und Phenolreduktion von Tropsch auf der 3. Internationalen Kohlekonferenz in Pittsburg veröffentlicht wurden[13]. Allerdings besitzt die Standard Oil für die von Tropsch vorveröffentlichte Arbeitsweise ein deutsches Patent[14], für das die I.G. die ausschliessliche Lizenz in Deutschland besitzt.

Zur Herstellung von Sulfiden, die mehrere Metalle enthalten, werden vorteilhaft die Sulfosalze mit Schwermetallverbindungen in Lösung oder Suspension in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, wie Säureamiden, Säurechloriden, Aminosäuren, Ketonsäuren, Aminen etc. umgesetzt[15].

Man kann derartige Sulfidgemische auch durch Erhitzen trockener hergestellter Gemische von Ammonsulfosalzen, die Metalle der 6.Gruppe im Säurerest enthalten, mit feinverteilten, aus den Carbonylen gewonnenen Metallen der Eisengruppe auf Temperaturen oberhalb 300° herstellen[16]. Nach dieser Herstellungsweise wird der öfters verwendete Nickel-Wolfram-Katalysator in folgender Weise hergestellt:

Nickel, das durch thermische Zersetzung von Nickelcarbonyl hergestellt ist, wird mit Ammoniumsulfowolframat im molaren Verhältnis 1:2 in der Kugelmühle innig vermengt und bei 400 bis 450° im Wasserstoffstrom 2 bis 3 Stunden bis zum Nachlassen der Ammoniakentwicklung behandelt. Das Pulver wird im Wasserstoffstrom abgekühlt und geformt.

Bei Verwendung eines derartigen Katalysators erhält man aus einem Steinkohlesumpfbenzin mit 7 % aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Benzin mit 57 % aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Wird dagegen ein durch Schwefelung von feinverteiltem, aus den Carbonylen hergestelltem Nickel und Wolfram erzeugtes Sulfidgemisch als Katalysator verwendet, so erhält man nur 51% aromatische Kohlenwasserstoffe.

Stellt man das Sulfidgemisch aus Ammonsulfowolframat und Nickelchlorid im Wasserstoffstrom bei 450° her und verwendet es als Katalysator, so erhält man nur 49 % aromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Nickel-Wolfram-Katalysator hat sich besonders für die Diisobutylenhydrierung ausgezeichnet[17].

Unter den Sulfidgemischen seien noch die schwach hydrierend wirkenden Sulfide in Verbindung mit einer weniger grossen Menge stark hydrierend wirkender Sulfide zu erwähnen[18]. So wird z.B. vorwiegend ein Katalysator verwendet, der aus 85 % WS_2 und 15 % FeS besteht. Die Vorteile dieses Katalysators bei der Phenolreduktion gegenüber reinem WS_2 und FeS sind folgende:

Katalysator	WS_2	FeS	85%v.WS_2 15%v.FeS	15%v.WS_2 85%v.FeS
Prozente von neutralem Öl	100	80	98	99
Prozentgehalt des neutralen Öles an aromatischen Kohlenwasserstoffen	3	27	5	66

Es sei noch auf eine Herstellungsweise für aktive Sulfide der Metalle der 6.Gruppe von der Standard Oil verwiesen[20]. Hiernach werden wenig aktive Oxyde dieser Metalle in Fluorwasserstoffsäure oder Phosphorsäure derart gelöst, dass die Lösung ungefähr 1-4 % Säureüberschuss enthält. Aus dieser Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff oder einer Ammonsulfidlösung das Sulfid gefällt.

Die Sulfide können - wie aus allen Veröffentlichungen hervorgeht - auch auf Träger, wie Bleicherde, Tonerde, aktive Kohle etc. angeordnet sein. Diese Träger können nun einer besonderen Vorbehandlung unterzogen werden. So können sie mit Säure, u.D. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder organischen Säuren bespritzt oder getränkt[21] oder mit Halogen oder Halogenwasserstoff beladen werden[22]. Die katalytisch wirksamste Trägersubstanz besteht aus einer Kieselsäurehaltigen Masse, z.B. Bleicherde, die mit Fluor oder Fluorwasserstoff vorbehandelt ist[23]. Der beste Katalysator für die Gasphasehydrierung, der in der Grosstechnik Eingang gefunden hat, besteht aus einer HF-behandelten Bleicherde, die mit etwa 10 % WS_2 versehen ist. Mit diesem Katalysator erhält man aus einem durch Druckhydrierung von Braunkohle gewonnenen Benzin bei 425° und 200 atm Wasserstoffdruck 60 % Benzin (-185°), während bei Verwendung des gleichen, nicht vorbehandelten Trägers nur 40 % Benzin (-185°) anfallen. Bei der Ausführung der Druckhydrierung mit diesem Katalysator hat sich weiterhin gezeigt, dass es gelingt, die Bildung des Methans zugunsten der höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffe weitgehend zurückzudrängen. Es ist daher diese Arbeitsweise für die Herstellung grosser Mengen Propan und Butan geeignet[24].

Zu erwähnen wäre noch, dass man bei der Verwendung der Sulfide die Spaltung zugunsten einer Ausbeutesteigerung an wasserstoffreichen Produkten, deren Siedekurve in den Grenzen des Ausgangsstoffes verläuft, zurückdrängen kann, wenn man die Druckhydrierung in Gegenwart von Schwermetallsulfiden und unter Zusatz einer geringen Menge basisch wirkender Stoffe, insbesondere von Ammoniak oder Ammoniak bildenden Stoffen, ausführt[25].

Nachdem die I.G. bereits 1925 die Verwendung von Molybdän- und Wolframsulfid als Katalysatoren für die Druckhydrierung und die Verwendung eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Wasserstoffes als Hydriergas zum Patent angemeldet hat und am 31.3.1926 erstmalig veröffentlicht hat[26], wurde von Varga am 13.6. und 20.12.1928 ein ähnliches Verfahren angemeldet. Die Patente sind auf eine Arbeitsweise beschränkt worden, nach der zwecks Wirkungssteigerung der Molybdän- und Wolframkatalysator für jedes Ausgangsmaterial durch Vorversuche die für den Effekt günstigsten, zwischen 1-15 % liegenden Mengen Schwefelwasserstoff (bezogen auf die zu hydrierenden Stoffe) ermittelt und dieses Mengenverhältnis während des Prozesses konstant erhalten wird.

Am einem Beispiel mit MoS_2 wird das Verfahren für sulfidische Katalysatoren erläutert:

> Ein Mittelöl aus Riveratheröl wurde unter Verwendung von Molybdänsulfid als Katalysator unter 200 atm bei 435° mit strömendem Wasserstoff zu Benzin hydriert. Es wurden unter Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen vier Hydrierungen mit verschiedenen Schwefelwasserstoffkonsentrationen im Hydriergefäss durchgeführt. Wie nachfolgende Tabelle zeigt, betrug die Benzinausbeute in Volumprozenten:

% S	Benzin Vol. %
4,5	60,5
5,2	75
7,1	85
12,0	60

Das gleiche Verfahren ist auch für die Naphthalinhydrierung geschützt[28].

Um ein Hydriergas mit der auf Grund der Vorversuche ermittelten Schwefelwasserstoffkonsentration aus dem Kreislaufgas zu gewinnen, wird dieses partiell entspannt, so dass ein wasserstoffreiches Gasgemisch entsteht, das Schwefelwasserstoff in solcher Menge enthält, dass hierdurch die Einstellung und Aufrechterhaltung der zur Wirkungssteigerung des Katalysators erforderlichen Schwefelwasserstoffkonsentration möglich ist. Diese Arbeitsweise ist weiterhin dahingehend eingeschränkt worden, dass das so hergestellte Gasgemisch unter Verzicht auf Zwischenbehandlung, wie Entfernung von Kohlenwasserstoffen, in das Hydriergefäss zurückgeführt wird[29].

Ähnliche Arbeitsweisen wurden von der I.G. unter Schutz gestellt. So wird beispielsweise der Katalysator dem zu hydrierenden Ausgangsstoff vor der Aufheizung und die die katalytische Wirksamkeit erhöhende Substanz, wie Schwefel enthaltende Substanzen, nach der Aufheizung zugegeben[30].

Im Anschluss an die Verfahren von Varga zur Erzielung der grössten Wirkungssteigerung der Katalysatoren hat die I.G. eine Arbeitsweise patentiert, wonach die erforderliche Schwefelmenge nur von Zeit zu Zeit zugegeben wird und die Zwischenzeiten, in denen nur wenig oder gar kein Schwefel zugegeben wird, solange ausgedehnt werden, bis bezw. kurz bevor die durch die vorhergehende Schwefelzugabe erzielte Wirkungssteigerung des Katalysators abfällt[31].

In den jüngeren und in den alten Patenten der I.G. handelt es sich meist um kleinere Schwefelmengen als bei Warga, d.h. unter 1%[32].

Interessant sind die Arbeiten der UOP[33] aus den Jahren 1931-1936. Ipatieff und Grosse haben für die raffinierende Hydrierung bei gewöhnlichem und unter hohem Druck Sulfomolybdate und -wolframate verwendet. Lösliche Sulfomolybdate haben sie durch Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff auf Molybdatlösungen oder von löslichen Sulfiden auf MoS_3 hergestellt. Unlösliche Sulfomolybdate werden durch Zugabe einer Lösung von Alkali- oder Erdalkalisulfomolybdat zu einer Metallsalzlösung oder umgekehrt erzeugt.

Es ist besonders bemerkenswert, dass in der ersten Arbeit von Grosse Natrium-, Kalium-, Lithium- und Cäsiumsulfomolybdate erwähnt sind. Diese wurden hergestellt durch Erhitzen von MoS_2, eines Alkalimetallcarbonates, Schwefel und Holzkohle. Auch die Oxysulfomolybdate werden verwendet. So wird z.B. Dioxydisulfomolybdänsäure durch Behandlung einer konzentrierten Molybdatlösung mit Metallsulfiden bei niedriger Temperatur oder durch Behandlung von Trimolybdaten mit frisch hergestellten Hydrosulfiden bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Auch hier werden die Oxysulfomolybdate und -wolframate erwähnt.

Weiterhin wird die Verwendung eines aus Alkalimetallaluminaten und einem Metallsulfid bestehenden Gemisches als Katalysator erwähnt. Besonders wird ein aus 85-95 % Kobaltsulfomolybdat ($CoMoS_4$) und 5-15 % Natriumaluminat bestehender Katalysator empfohlen. Bei der Raffination eines Benzins bei 17,5 atm und einer Temperatur von 250° bezw. 315° erzielt man ein Benzin mit folgenden Eigenschaften:

	nach der Behandlung	vor der Behandlung
Farbe, Saybolt	10	30
mg gum (Kupferschalentest)	225	10
Schwefel	0,55	0,09
Oktenzahl	75	74

Ähnliche Ergebnisse werden mit einem aus Metalloxyden, Sulfomolybdaten und Aluminaten, z.B. 65 % Eisensulfomolybdat, 10% Nickeloxyd, 10 % Natriumaluminat und 15 % Infusorienerde bestehenden Gemisch erhalten.

Anl: Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis.

1) Bernthsen, Zeitschr.f.angewandte Chemie 1913 Bd.I,S.10
DRP 254 344 und 263 612 (BASF)

2) DRP 324 861 der Tetralin-Gesellschaft
Willstätter,Hatt & King:Berichte 1912, 45, 1474
1913, 46, 534.

3) DRP 299 012, 324 862 und 324 863.

4) Holdermann, Zusammenstellung vom 27.3.1939

5) Bergius DRP 304 348

6) Klever DRP 301 773 S.2.7.61

7) I.G. DRP 619 739, 633 185, 664 563

8) I.G. DRP 608 466, 609 538, 643 141, 657 703

9) I.G. DRP 670 717 (O.Z.5851)

10) I.G. F.P.247 584, F.P. 729 913;
Bat. E.P.348 243, F.P. 754 664;

11) F.P. 616 237

12) DRP 685 371, 589 968
s. Zusammenstellung über die Verwendung eines über das Sulfosalz erzeugten Sulfids als Katalysator für die Druckhydrierung vom 6.5.1943.

13) Fuel 1932, S.61

14) Standard Oil DRP 703 736

15) I.G. DRP 693 985

16) DRP 725 604

17) U.Z. 10 035

18) Öst.P. 157 112 , auf Deutschland erstreckt

19) DRP 686 456

20) A.P. 1 948 408

21) DRP 603 763

22) DRP 709 940

23) DRP 659 925

24) DRP 725 740

25) DRP 695 210

26) Belg.P. 552 018

27) Degussa: DRP 639 762, 671 884; Öst.P. 153 142

28) Degussa: DRP 633 245

29) Degussa: DRP 646 916; Öst.P. 136 670

30) I.G. DRP 660 074

31) I.G. DRP 711 470

32) siehe 29) und 30) und F.P. 668 668

33) UOP A.P. 2029 100, 2037 781, 2037 791, 2145 657.

Hochdruckversuche
Lu 558

25. März 1943 Gth/Ki

Zurück an
Verzimmer Dir. Dr. Pier

Einfluß zugesetzter organischer Stickstoffverbindungen auf die Ergebnisse der Benzinierung von Erdöl-Gasöl über Kontakt 6434. II.

(I vgl. 21099 i, Gth. 12.2.1943)

Die in I mitgeteilten Versuchsergebnisse bezogen sich auf Zusatz von Dibutylamin, Anilin, N-Dimethylanilin, Methylnaphtylamin, Pyrrol, Pyridin und Chinolin. Weitere Versuche wurden nun noch mit Hexahydroanilin und Piperidin durchgeführt. Während bei den unter I untersuchten Verbindungen kein ins Auge fallender Einfluß der Art der Stickstoffbindung (bzw. -Verbindung) auf die spalthemmende Wirkung festgestellt werden konnte, zeigte sich, daß der Stickstoff besonders in Piperidin, aber auch im Hexahydroanilin bedeutend weniger spaltungshemmend zu sein scheint, als der der vorher untersuchten aliphatischen, aromatischen und ungesättigt heterocyclischen N-Verbindungen. Die Tatsache, daß vorhydrierte Braun- und Steinkohlenschwelteermittelöle mit höheren Basenzahlen noch ebensogut benzinierbar sind wie Steinkohlenhochtemperaturteer- oder Stein- und Braunkohlenverflüssigungsmittelöle läßt sich so deuten, daß bei den Schwelteerhydrierprodukten andere (im wesentlichen hydrierte) Stickstoffverbindungen vorliegen, als in den anderen genannten Hydrierprodukten.

Wenn damit auch bewiesen ist, daß die Basenzahl (bzw. der Stickstoffgehalt) kein voraussetzungslos gültiges Kriterium für die Benzinierbarkeit eines Öles sein kann, so ist damit jedoch der Wert der Basenzahlbestimmung zur Beurteilung der Wirksamkeit einer Vorhydrierung keinesfalls geschmälert, und es muß weiterhin empfohlen werden, mit dieser Bestimmung die Vorhydrierung zu kontrollieren.-

Die folgende Aufstellung bietet einen Überblick über die spalthemmende Wirkung aller untersuchten Stickstoffverbindungen:

Zugesetzte N-Verbindung	Benzinkonzentration bei Zusatz von 0,001075 Mol Stickstoffverbindung = 0,015 g N/kg Öl in Prozenten der Benzinkonzentration ohne Zusatz von N-Verbindungen.
Dibutylamin	35/64,5 = 54 ○
Hexahydroanilin	45/57,5 = 78 +
Anilin	20/58 = 35 ×
N-Dimethylanilin	24/59 = 41 ×
Methylnaphtylamin	20/62 = 32 ×
Piperidin	53/59 = 90 +
Pyrrol	36/59,5 = 60
Pyridin	28/66,5 = 42 ×
Chinolin	24/64,5 = 37 ×

× ~ 40
+ ~ 85
○ ~ 55

161

Die Zahlenwerte für die Versuche mit Hexahydroanilin und Piperidin sind auf dem anliegenden Blatt in derselben Form gegeben wie in Teil I (21099 i) die Tabellen I und II, sodaß diese Werte noch in diese Tabellen aufgenommen werden können. Dieser kurze Bericht, in dem auf die Versuchsmethodik und einiges andere nicht nochmals näher eingegangen wurde, ist als direkter Anhang an Bericht 21099 i (Teil I) gedacht.

gez. Günther

Versuche durch:

Dr. Petara u.Mitarbeiter

Untersuchungen Labor 576.

Stickstoff-Verbindungen durch
Dr. Bueren zur Verfügung gestellt.

P 1203+0,108% Hexahydroanilin	61	60	65		61	-	42	46	4	45		43	54	53	-	-
P 1203+0,092% Piperidin	59	62	57		58	-	54	52	53	-		48	52	59	-	-

0,108% Hexahydroanilin	99	62	45	53	73	85	79	86
0,092 % Piperidin	85	59	53	59	90	90	90	100

Zum Anfügen an Tabellen I und II / Bericht 21099 i

297

Hochdruckversuche
Lü 558

VD (49) Zurück an Vorzimmer Dir. Dr. Pier

24.Febr.1943 Fst/Eb

Prüfungen einiger neuer Vorhydrierungskontakte.

Von Herrn Dr.v.Füner wurden einige neue Vorhydrierungskontakte hergestellt. Der Kontakt 8806 entspricht dem Kontakt 8376, hergestellt über gemeinsame kalte Al-W-Fällung. Der Kontakt 8807 entspricht dem Kontakt 8376 hergestellt über gemeinsame heiße Al-W-Fällung.

In Tabelle 1 werden diese beiden Kontakte mit dem Kontakt 8376 verglichen. Dabei zeigt Kontakt 8806 mit A.P. 48,0 fast die gleiche Hydrieraktivität wie Kontakt 8376, während Kontakt 8807 mit A.P. 40,0 wesentlich schlechter ist. Dasselbe gilt auch für die Phenol- und Basenraffination. Das B-Mittelöl von 8806 ist ebensogut benzinierbar wie 8376-B-Mittelöl. Damit kann Kontakt 8376 recht gut durch Kontakt 8806 ersetzt werden, nicht aber durch Kontakt 8807.

In Versuchen in den Bleibadöfen hatte sich der Kontakt 8829, bestehend aus 99 Teilen 8376 und einem Teil 5058 durch sehr gute Hydrier- und Raffinationswirkung mit A.P. 50,5 und Basenzahl 1,4 besonders bewährt (vergl. Bericht 20580i). Diese Ergebnisse konnten auch in Versuchen im 200 ccm-Ofen bestätigt werden. Der Kontakt hydriert bereits bei 21,0 MV sehr gut und ergibt B-Mittelöl mit A.P. 51,0. Die gefundene Basenzahl von 12,6 ist zwar etwas hoch, jedoch zeigt die gute Benzinierbarkeit des B-Mittelöls von 62,5, daß dies offenbar eine aus dem Rahmen fallende Bestimmung ist. Es kann erwartet werden, daß Kontakt 8829 im Großen bei etwa 1 MV tieferer Temperatur arbeitet als Kontakt 8376. Bei der extrem tiefen Temperatur von 19,6 MV wurde immer noch ein B-Mittelöl mit A.P. 45,0 erhalten, das weit unter 0,1 % Phenole enthielt und die allerdings hohe Basenzahl 51,0 hatte. Dieses B-Mittelöl hatte immerhin noch eine Benzinierbarkeit von 43,5. Es erscheint also aussichtsreich den Kontakt 8376 durch Zusammenpressen von viel Tonerde-W-Ni-Pulver und etwas 5058-Pulver herzustellen

gez. Fürst

Gemeinsam mit:

Dr.v.Füner
Dr.Wittmann
Dr.Peters
Dr.Günther
D'Ch.Trofimow

Tabelle 1.

Vorhydrierung mit verschiedenen neuen Kontakten.

Kontakt Nr.	8376	8806	8807	8829	8829
Kontakt-Zusammensetzung	7846-W-250	8376 über gemeinsame kalte Al-W-Fällung	8376 über gemeinsame heiße Al-W-Fällung	99 Teile 8376 1 " 5058	dito
T / Du	22,5/0,8	22,5/0,8	22,5/0,8	21,0/0,8	19,6/0,8
Anfall:					
spez.Gew.	0,846	0,844	0,858	0,844	0,856
A.P.	50,0	48,0	40,0	51,0	44,0
% - 150	12	- 9,0	11,0	8,0	8,0
Phenolgehalt	0,02	0,02	0,02	0,02	0,11
%Vergasung/Einspr.	1,5	-	0,9	1,7	-
Benzin:					
% im Anfall	13,5	9,0	11,0	8,0	8,0
A.P. I/II	33,0/41,0	40,0/43,0	36/43	52/54	45,5/54
% - 100	34,0	18,0	20	51	55
O.Z.Motor 0,12	71	69/88,5	69,5/86,5	70,5/88,0	-
Mittelöl:					
% im Anfall	86,5	91,0	89,0	92,0	92,0
A.P.	52,0	49,5	41,0	54,0	39,0
Phenolgehalt	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04
Basenzahl	3,5	8,0	30,0	12,6	51,0
Siedeende	315°/99	305°/98	313°/98	315°/99	323°/99
Benzinierbark.	65	52	33	62,5	43,5
Ofen / Blatt	1/4208a	15/4801	15/4830	19/4800	19/4800

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen

Verfärbung von P 1271 mit Nr. 8829 = 99 Teile 8376
1 Teil 5058
ofen Nr. 480.

Farbe M.P.

21,0 → 20,0 19,5 19,8 19,5 19,8 19,6

A.P. 50
B-wert
40

A.P. 50
E-
Anfall 40
30

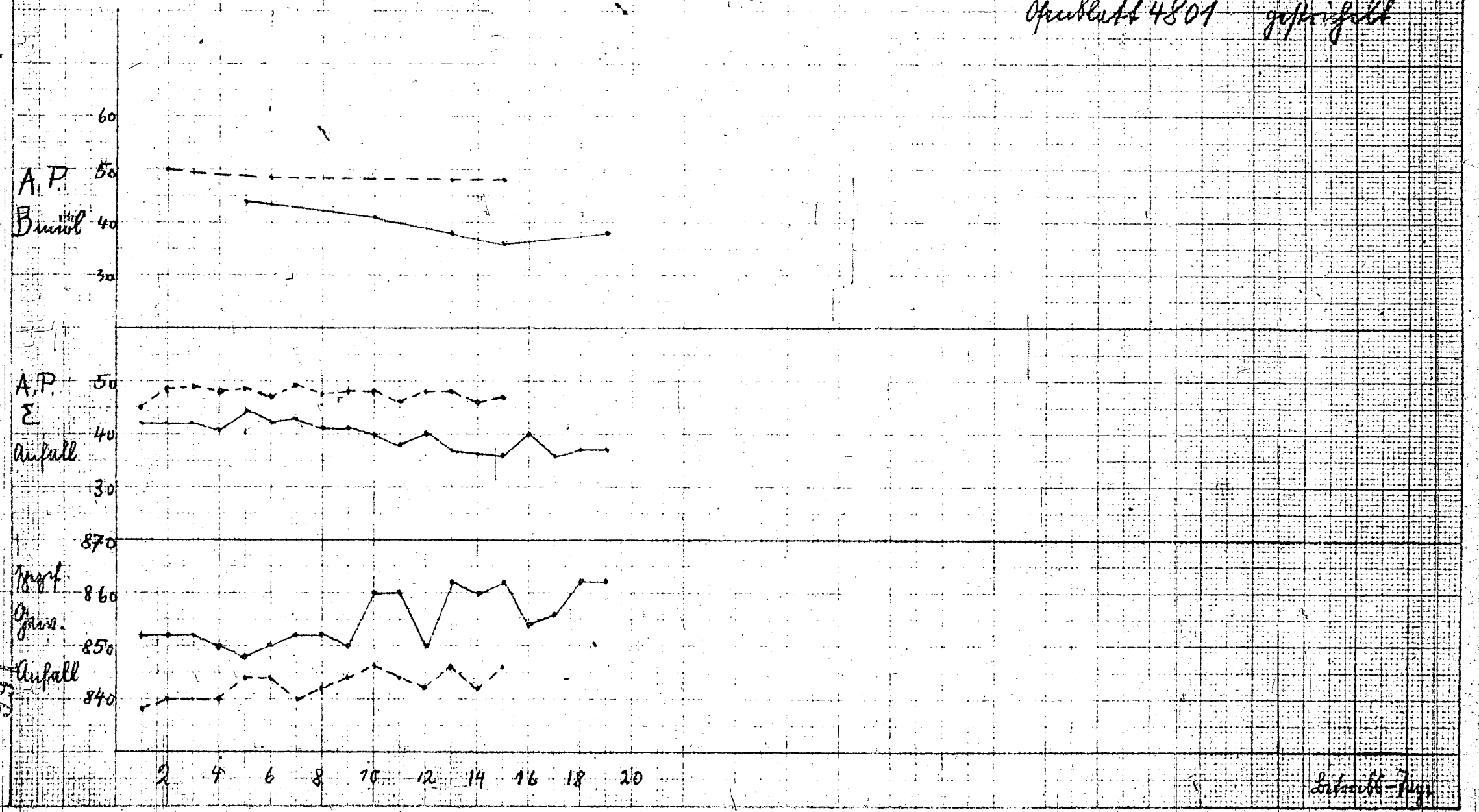
Asche 0,003 0,01 0,06 0,0% 0,17 0,11 0,004

Verbrauch 1,4 37,9 (?) 60,7 90,1 8,7%

2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 → Laufende Tage

Vorgeschrieben von P 1271 mit Rendett 8807 = 8376 über gemessene für 3a Rl-W-Füllung festgestellt.
Ofenbett 4830 volle Linie

Vorgeschrieben von P 1271 mit Rendett 8806-8376 über gemessene Rille Rl-W-Füllung festgestellt.
Ofenbett 4801 gestrichelt



Hochdruckve
Lu 1

16. Mai 1944 Gth/Kl

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Durchführung von Partieprüfungen 5058, 8376 und 6434 bei Hochdruckversuche Ludwigshafen.

In der Kleinapparatur der Hochdruckversuche Ludwigshafen werden die in den Heißerdebetrieben Lu und Pö hergestellten 5058-, 8376- und 6434-Kontakte sowie alle für Zwecke der Vorhydrierung und Benzinierung neuentwickelten Kontakte wie folgt geprüft:

Über 5058 und 8376 wird ein Steinkohleverflüssigungsmittelöl hydriert. Wir verwenden zur Zeit Scholvener Sumpfmittelöl **P 1271** redestilliert. Der Bewertung des Kontaktes werden zugrunde gelegt der A.P., Phenolgehalt und Essenzahl des P Mittelöls sowie der Benzingehalt des Abstreifers.

Über 6434 wird ein raffiniertes paraffinbasisches Erdölgasöl gespalten. Wir verwenden zur Zeit redestilliertes und raffiniertes Mittelöl aus Bruchsaler Rohöl **P 1203**. Der Bewertung des Kontaktes wird die bei einer bestimmten Temperatur erhaltene bzw. die für diese Temperatur errechnete Benzinkonzentration zugrundegelegt.

Die übrigen Beiingungen bei den Partieprüfungen sind:

Zu prüfender Kontakt	5058	8376	6434
Ofentyp	200 ccm mit Abwärtsströmung. (250ccm-Ofen mit Verdränger)	200 ccm mit Abwärtsströmung. (250ccm Ofen m.Verd.)	50 ccm m.Aufwärtsströmung (100ccm-Ofen m.Verdränger)
Druck (98,5 % H_2)	250 at	250 at	250 at
Temperatur (MV, Eisen-Konstantan, 40 k.Klemme)	20,0 MV	22,5 MV	so hoch, daß etwa 50-60% i Abstr. erhalte werden
Einsatzprodukt	P 1271	P 1271	P 1203a M'öl
Schwefelzusatz zum Öl (% CS_2)	0,4	0,4	0,75
Öl-Durchsatz (kg/l/h)	1,0	0,8	1,5
Gas : Öl (cbm/kg)	3,0	3,0	2,7
Anfahren der Öfen	Erst mit Gas. In 8 Std.auf Temp.Dann mit Einspr.4 Std. m.P1203,weitere 4 Std.m.Mischg. 1203+P1271 1:1 dann normal mit P 1271	Erst m.Gas. In 8 Std.auf Temp.Dann m. Einspr. 4 Std.m.P1203, weitere 4 Std.m.Mischg. 1203+P1271 1:1,dann normal mit P 1271	Erst mit Gas. In 2 Std.auf 12 MV,6 Std. halten, in 4 Std.auf Temp dann mit Einspritzung

16.

Nach dem Einfahren des Ofens wird durch Ziehen der Elemente die Temperatur in Abständen von 5 cm gemessen und an den einzelnen Heizkreisen solange reguliert, bis die Temperatur des Ofens befriedigend ist. Sofern beim Einfahren der Temperatur erhebliche Übertemperaturen im Ofen vorkommen, ist die Prüfung neu anzusetzen. Bei befriedigender Temperaturlage wird bei den Kontakten 5058 und 8376 zweimal die Siedekurve (ASTM) des Anfalls bestimmt, dazu der A.P. gesamt und über 150° und der Phenolgehalt und die Basenzahl des Mittelöls. Bei Kontakt 6434 wird mehrere Male der Gehalt des Abstreifers an Benzin -150° bestimmt sowie dessen Siedekurve und A.P. und der A.P. des B-Mittelöls. Hin und wieder wird auch die Zusammensetzung und Oktanzahl des Benzins und die Vergasung gemessen. Bei diesen Größen wurden seit langem keine Abweichungen vom normalen Wert festgestellt.

Die Bewertung wird bei 5058 und 8376 in erster Linie nach dem A.P. des B-Mittelöls vorgenommen. Es werden bezeichnet als:

	5058	8376
unbrauchbar	A.P. 41,0	A.P. 40,0
ungenügend	41,5 - 45,0	40,5 - 44,0
genügend	45,5 - 46,5	44,5 - 45,5
gut	47,0 - 48,5	46,0 - 47,5
sehr gut	49,0 - 50,5	48,0 - 49,5
hervorragend	51,0 und darüber	50,0 und darüber

Fernerhin gehört zu den Beurteilungen "genügend" und besser ein Phenolgehalt[1] von unter 0,05 % und eine Basenzahl[2] von weniger als 5 mg NH_3/l Öl.

Der Bewertung des Kontaktes 6434 wird die zur Temperatur 19,5 MV gehörige Benzinkonzentration zugrundegelegt, die wir "Spaltaktivität" nennen. Bei anderen Temperaturen erhaltene Benzinkonzentrationen werden in Spaltaktivität umgerechnet, indem für jedes halbe MV über 19,5 MV durch den empirisch ermittelten Faktor 1,2 dividiert, für jedes halbe MV unter 19,5 MV mit 1,2 multipliziert wird. Eine z.B. bei 20,5 MV erhaltene Benzinkonzentration muß also durch 1,44 dividiert werden, eine bei 18,0 MV erhaltene Benzinkonzentration mit 1,73 multipliziert werden. 6434-Kontakte werden bezeichnet als:

unbrauchbar	bei Spaltaktivität	- 40
ungenügend	" "	41 - 60
genügend	" "	61 - 75
gut	" "	76 - 80
sehr gut	" "	81 - 90
hervorragend	" "	91 und darüber.

Kontakt 5058 wird auf seine Eigenschaften als Spaltkontakt ebenso geprüft wie 6434.

1) Bestimmung des Phenolgehalts durch Extraktion mit NaOH, Ansäuern und Ausäthern der NaOH-Lösung, Abdampfen des Äthers und gravimetrische Bestimmung.
2) Bestimmung der Basenzahl durch potentiometrische Titration mit wasserfreier Perchlorsäure in Eisessigemulsion.

Analysen der verwendeten Einsatzprodukte.

Produkt	P 1203 a-t redestilliert und raffiniert Leuchtsaler Gasöl	P 1271 redestilliert (Scholvener Sumpfmittelöl)
Siedebeginn	190	160
% - 180°	-	2
% - 225°	11	33
% - 250°	27	53
% - 275°	58	74
% - 300°	87	99
% - 325°	99	-
Siedeende	325/99	320/99
Anilinpunkt	72	-18
Phenolgehalt (%)	0,002	15
Basenzahl (mg NH_3/l)	0,3	ca 5000

Hochdruckversuche
Lu 1

25. April 1944

(51)

Die Temperaturabhängigkeit der bei der Hydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 5058, 7846 (=o) und 8376 (= 7846 W 250) vor sich gehenden Reaktionen.

Zusammenfassung.

1.) Über die Kontakte 5058, 7846 und 8376 wurde Scholvener Verflüssigungsmittelöl bei Temperaturen zwischen 7,5 MV (175°C) und 27,5 MV (518°C) bei weitgehend vergleichbaren Bedingungen gefahren.[1] Die Temperaturabhängigkeit der wichtigsten dabei vor sich gehenden Reaktionen (Hydrierung, gemessen durch den Anilinpunkt; Raffination, gemessen durch Phenolgehalt und Basenzahl; Spaltung, gemessen durch die Benzinbildung) sind in den Abbildungen IV - VI graphisch aufgetragen.

2.) Bis 14,5 MV = 295°C ist unter den angewandten Bedingungen bei keinem der drei Kontakte Hydrierreaktion nachzuweisen.[2] Als erster Kontakt springt 8376 an, etwas später 5058. Kontakt 8376 erreicht bereits bei 21 - 21,5 MV = ca 415°C ein bei A.P. 49 liegendes, breites Hydriermaximum, während Kontakt 7846 erst bei 23,5 MV = 450°C ein relativ scharfes, bei A.P. 42 liegendes Maximum erreicht. Auch bei Kontakt 5058 liegt das Hydriermaximum mit A.P. ca 51 bei relativ hoher Temperatur (22,5 MV) und ist sehr breit. Beim Kontakt 5058 liegt jedoch im Gebiet des maximalen Anilinpunktes schon sehr starke Spaltung vor, was bei den Kontakten 8376 und 7846 nicht der Fall ist.

3.) Die Phenol- und Basenreduktion springt bei allen drei Kontakten etwa bei derselben Temperatur an wie die Hydrierreaktion. Bei folgenden Temperaturen werden mit den einzelnen Kontakten unter den angewandten Bedingungen technisch brauchbare Raffinationsergebnisse (unter 0,05 % Phenole und Basenzahl unter 5 mg/l) erreicht:

Kontakt Durchsatz	5058 1,0	7846 0,8	8376 0,8
O-Raffination (Phenole)	20,0	19,3	18,8
N-Raffination (Basen)	19,8	(22,1)	19,9

1) Bei 5058 wurde mit Durchsatz 1,0 kg/l/h, bei den verdünnten Kontakten mit Durchsatz 0,8 kg/l/h gearbeitet. Aus vergleichenden Durchsatzversuchen, die noch nicht abgeschlossen sind, geht hervor, daß man bei 5058 bei Durchsatz 0,8 etwa die gleichen Ergebnisse wie bei Durchsatz 1,0 bei ca. 0,3 MV tieferer Temperatur erhält.

2) Bei Abwesenheit von Katalysatorgiften hydrieren die Kontakte Olefine (z.B. Diisobutylen) schon bei Temperaturen unterhalb 12 MV = unter ca. 220°C vollständig auf. Die Aromatenhydrierung setzt bei allerdings bei Durchsatz 0,8 auch bei [illegible] erst bei ca. 15 MV = ca. 300°C merklich ein.

In der Phenolreduktion sind also die verdünnten Kontakte, insbesondere der 8376, dem 5058 deutlich überlegen. Bei der Basenreduktion besteht zwischen 5058 und 8376 praktisch kein Unterschied. Die Werte des 7846 sind infolge Anwendung anderer Bestimmungsmethoden nicht ganz vergleichbar und bedürften gegebenenfalls der Nachprüfung.

4.) Auch die Benzinbildung springt bei gleicher Temperatur an wie die Raffinationsreaktionen, da das Benzin zuerst ausschließlich durch Reduktion von Phenolen und Basen gebildet wird. Die erhaltenen Ergebnisse sind folgendermaßen zu deuten: Bei den verdünnten Kontakten 7846 und 8376 nimmt vorerst die Benzinbildung so lange zu, bis die Phenol- und Basenreduktion praktisch vollständig ist (Größenordnung 99 % Umsatz). Dies wird beim Kontakt 7846 bei 21 MV, beim Kontakt 8376 bei 18,5 MV erreicht. Nach höheren Temperaturen hin folgt bei beiden Kontakten ein Gebiet konstanter Benzinbildung (weiterhin Benzinbildung nur durch Phenol- und Basenreduktion). Das Gebiet erstreckt sich beim 7846 bis zu 23,7 MV, beim Kontakt 8376 bis zu 21,5 MV. Bei dieser Temperatur beginnt die Benzinbildung erneut zuzunehmen. Das über das Phenol- und Basenreduktionsbenzin hinaus erzeugte Benzin entsteht durch echte C-C-Spaltung (Spaltbenzin). Beim 5058 liegen die Verhältnisse anders. Die Phenol- und Basenreduktion ist bei ca 20,0 MV praktisch vollständig. Aber schon bei 17,1 MV setzt echte Spaltung ein. Infolgedessen liegt kein Gebiet konstanter Benzinbildung vor und die Kurven nehmen vom Einsetzen der Benzinbildung bis zu höchsten Temperaturen einen ständig steigenden Verlauf.

5.) Die Vergasung ist solange sehr klein, (praktisch Null) wie keine echte Spaltung vorliegt, sowohl auf Einspritzung als auch auf Benzin + Vergasung berechnet. Mit beginnender Spaltung steigt die Vergasung auf Einspritzung und, da der Gehalt des Gesamtbenzins an Spaltbenzin zunimmt, auch die Vergasung auf Benzin + Vergasung an.

6.) Die Siedeendpunkte der Abstreifer der 7846- und 8376-Versuche deuten an, daß diese Kontakte im Temperaturgebiet 13 - 15 MV polymerisieren. Kontakt 5058 wurde in diesem Temperaturgebiet im Rahmen dieser Versuche nicht untersucht, doch sind ähnliche Effekte bei noch tieferen Temperaturen z.B. von der Benzolraffination her bekannt.

7.) Es zeigt sich, daß bei der Verarbeitung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl bei tiefen Temperaturen die Hydrieraktivität des Kontakt 5058, 7846 und 8376 nicht geschädigt wird, wohl aber bei Betrieb bei extrem hohen Temperaturen. Bei den Kontakten 7846 und 8376 konnte bei 27,5 MV schon in wenigen Tagen deutliches Abklingen der Hydrieraktivität festgestellt werden.

In den Jahren 1941 - 1943 wurden Versuche zur Feststellung des Einflußes der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung von Scholvener Verflüssigungsmittelöl mit den Kontakten 5058, 7846 und 8376 durchgeführt. Die Bedingungen waren dabei folgende:

Kontakt	5058	7846	8376
Druck (at)	250	250	250
Durchsatz (kg/l/h)	1,0	0,8	0,8
Temperatur (MV)	16,0-25,5	7,5-27,5	7,5-27,5
Gas : Öl (kg/cbm)	3,0	3,0	3,0
CS_2-Zusatz zum Öl (%)	0,4	0,4	0,4
Ofenvolumen (ccm)	200	200	200
Ausgangsprod., P 1271 vom	15.3.1943	16.6.1941	29.4.1943
Siedebeginn °C	200	185	186
% - 225°C	28	27	30
Siedeende °C	330	328	330
A.P. (°C)	-22,0	-21	-27
% Phenole	14,2	20,6	13,0
% N (Dumas)	0,64	0,80	0,63

Die Bedingungen lassen also einen ziemlich weitgehenden Vergleich der Versuchsergebnisse zu. Bei 5058 wurde ein höherer Durchsatz als bei den beiden verdünnten Kontakten gewählt, da dieser in der Großtechnik auch meist bei höheren Durchsätzen gefahren wird. Die Unterschiede im Phenol- und N-Gehalt der Ausgangsprodukte wirken sich so aus, daß beim Kontakt 7846 bei niedrigen Temperaturen die Phenol- und N-Gehalte des Anfallproduktes etwas höher liegen werden und bei höheren Temperaturen (bei weitgehender Raffination) mehr Benzin im Anfall enthalten sein wird, als es der Fall wäre, wenn das Ausgangsprodukt ähnliche Analyse haben würde wie die Ausgangsprodukte für die 5058- und 8376-Versuche.

Während die Ergebnisse mit Kontakt 7846 in einem einzigen Versuch erhalten wurden, waren bei Kontakt 5058 drei und bei Kontakt 8376 zwei Versuche nötig (infolge Störungen durch Luftkriegsereignisse). Die Ergebnisse zeigten, daß die Versuche sehr gut reproduzierbar waren und jeweils bei einem Kontakt sich die einzelnen Teilversuche gut ergänzten. Ferner gingen infolge von Luftkriegsereignissen ein Teil der Analysen (bes. Phenol-, NA.- und Kjeldahl- und Gas-Analysen) der 8376-Versuche verloren. Die durchgeführten NAc-Bestimmungen dieser Reihe erscheinen überhaupt sämtlich viel zu hoch.

Sämtliche Versuche wurden so durchgeführt, daß mit einer etwa in der Technik üblichen Temperatur (5058 20,0 MV bzw. 20,5 MV, 7846 und 8376 22,5 MV) begonnen wurde. Dann wurde die Temperatur stufenweise bis 16,0 bzw. 7,5 MV gesenkt und danach wieder eine Periode bei der Anfangstemperatur gefahren. Daraufhin wurde die Temperatur stufenweise bis 25,5 bzw. 27,5 MV gesteigert und anschließend nochmals eine Periode bei der Anfangstemperatur gefahren. Bei den verschiedenen Perioden mit der Anfangstemperatur wurden folgende Ergebnisse erhalten:

- 4 -

Kontakt	5058		7846	8376	
Temperatur (MV)	20,0	20,5	22,5	22,5	22,5
AP bei Versuchsbeginn	47,0	47,0	40,0	48,0	47,0
AP nach Fahren b.tiefer Temperatur	47,5	-	42,0	47,0	-
AP nach Fahren b. hoher Temperatur	-	39,0	28,0	-	40,0

Es zeigte sich also, daß durch Fahren bei tiefen Temperaturen (beim 5058 bis 16 MV, beim 7846 und 8376 bis 7,5 MV) die Kontakte nicht geschädigt werden, während durch hohe Temperaturen (beim 5058 bis 25,5 MV, beim 7846 und 8376 bis 27,5 MV) alle drei Kontakte deutlich in ihrer Hydrieraktivität geschädigt werden. Das gleiche gilt auch von der Raffinationsaktivität.

Die Ergebnisse der Versuche sind auf den Tabellen I, II und III zusammengefaßt und auf den Kurvenblättern I, II und III graphisch dargestellt.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Versuchsergebnisse wurden auf Kurvenblatt IV die Ergebnisse der in den Anilinpunktsbestimmungen zum Ausdruck kommenden Reaktionen, auf Kurvenblatt V die Raffinationsergebnisse und auf Kurvenblatt VI die sich auf die Benzinbildung beziehenden Ergebnisse jeweils für die drei Kontakte 5058, 7846 und 8376 gemeinsam aufgetragen.

Zu Kurvenblatt IV: Abhängigkeit der Hydrierwirkung der Kontakte 5058, 7846 und 8376 von der Temperatur.

Wie das Diagramm zeigt, wird bei keinem der drei Kontakte unter den angewandten Bedingungen unterhalb 14,5 MV Hydrierwirkung beobachtet. Als erster Kontakt springt bei ca 15 MV 8376 deutlich an. Bei nur wenig höherer Temperatur (16,0 MV) beginnen auch die Kontakte 5058 und 7846 Hydrierwirkung zu zeigen, aber in anderer (viel geringerer) Weise als Kontakt 8376. Zur Deutung der Kurven sei vorweggenommen, daß nach Kurvenblatt V bei ebenfalls etwa 15 MV die C- und N-Raffination einsetzt. Die Hydrierergebnisse bei den Kontakten 5058 und 7846 dürften vielleicht so zu deuten sein, daß bei hydrierendem Angriff auf die C-O- und C-N-Bindungen die Reaktion gleich weiterläuft und die aromatische Struktur des Gesamtmolekülo in naphtenische Struktur übergeht, während O- und N-freie Moleküle noch nicht angegriffen werden. Erst bei höheren Temperaturen, etwa in der Gegend von 17,5 MV, beginnt dann die eigentliche Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe einzusetzen. Beim 8376 hingegen scheint die eigentliche Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe schon bei gleicher Temperatur einzusetzen wie die O- und N-Raffination.

Hinsichtlich der Stärke der Abhängigkeit der Hydrierreaktion von der Temperatur bestehen ebenfalls Unterschiede. Die Steilheit der Kurve ist am geringsten beim Kontakt 7846, bei Kontakt 8376 ist sie stärker und am stärksten beim 5058. Aus der Steilheit dieser Kurven lassen sich scheinbare Aktivierungswärmen errechnen. Diese betragen für Kontakt 7846 26 kcal, für Kontakt 8376 22 kcal und für Kontakt 5058 35 kcal.

Beim Kontakt 8376 wird das Maximum der Hydrierwirkung zuerst erreicht (bei ca 21 - 21,5 MV) und liegt bei AP ca 49. Mit Kontakt 7846 wird maximale Hydrierwirkung erst bei ca 23,5 MV erreicht, wobei der AP nur wenig über 40° liegt. Bei 5058 liegt nur ein wenig ausgeprägtes Maximum vor bei etwa 23 MV mit AP ca 51°C. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß schon weit vor dem Maximum die reine Hydrierreaktion von starker Spaltung (vgl. Kurvenblatt VI) begleitet ist, was bei 8376 nur in sehr geringem Maße und bei 7846 garnicht der Fall ist.

Zu Kurvenblatt V: Abhängigkeit der Raffinationswirkung der Kontakte 5058, 7846 und 8376 von der Temperatur.

Die Ausgangsprodukte enthalten ca 15 - 20 % Phenole und haben Basenzahlen von der Größenordnung ca 3000. In den Reaktionsprodukten wurden Phenolgehalte bis zu 0,02 % und Basenzahlen bis zu 1,0 herunter bestimmt. Die Zahlenwerte der Raffinationsbeurteilung erstrecken sich also über 3 bis 4 Zehnerpotenzen. Infolgedessen wurde zur graphischen Darstellung der Ergebnisse logarithmische Auftragung gewählt.

Die Phenolreduktion springt zuerst beim Kontakt 8376 an (bei ca 15 MV), beim Kontakt 5058 erst bei ca 16 MV. Beim Kontakt 7846 ist das Anspringen weniger deutlich zu definieren, liegt aber wohl etwa zwischen 8376 und 5058. Technisch muß auf unter 0,05 % saure Öle im B-Produkt gefahren werden. Dies wird beim Kontakt 8376 bei 18,8 MV, beim Kontakt 7846 bei 19,3 MV und beim Kontakt 5058 erst bei 20,0 MV erreicht.

Die Basenreduktion springt etwa im gleichen Temperaturgebiet an wie die Phenolreduktion; beim Kontakt 8376 bei 15 MV, beim 5058 bei 16 MV. Beim 7846 ergibt sich nach Kjeldahlanalysen ein späteres Anspringen der Reaktion und weiterhin wird jeweils etwa 2,5 MV höhere Temperatur zur Erreichung der gleichen Basenkonzentration benötigt als bei 8376 oder 5058, die trotz des erst bei ca 1 MV höherer Temperatur liegenden Anspringens des 5058 bei höheren Temperaturen und schon vor Erreichen des technisch wichtigen Gebietes gleich werden. Wieweit die hier zwischen den drei Kontakten gefundenen Unterschiede reell sind und zu welchem Grade sie durch die Anwendung verschiedener N- bzw. Basenzahlbestimmungsmethoden bewirkt werden, ist nicht klar. Bemerkenswert ist, daß sich die Ergebnisse im großen und ganzen in Übereinstimmung mit den Merseburger Anschauungen[1] über die Kontakte 5058, 8376 und 7846 befinden. In der Technik muß in der Vorhydrierung auf Basenzahlen unter 5 mg NH_3/1 Öl gefahren werden. Solche Werte werden beim Arbeiten mit den Kontakten 5058 und 8376 bereits bei ca 20 MV, mit Kontakt 7846 jedoch bei fast 22,5 MV erreicht.
erst

Zu Kurvenblatt VI: Abhängigkeit der Spaltwirkung der Kontakte 5058, 7846 und 8376 von der Temperatur.

Bei 14,5 MV wird von allen drei Kontakten noch kein Benzin gebildet. Mit steigender Temperatur setzt auch steigende Benzinbildung ein. Zwischen ca 18,5 MV und 21,5 MV beim 8376 und zwischen ca 21 und 23,5 MV beim 7846 liegt ein Gebiet konstanter Benzinbildung. Darüber hinaus beginnt dann die Benzinbildung bei beiden Kontakten in steigendem Maße mit der Temperatur zuzunehmen. Beim 5058 ist ein derartiger Haltepunkt in der Abhängigkeit der Benzinkonzentration von der Temperatur nicht festzustellen.

1) vgl. Besprechung in Leuna am 28. und 29.10.1943.

175

Auf die absolute Höhe der Benzinkonzentration ist weniger Wert zu legen. Sie ist, wie schon zu Beginn des Berichtes angedeutet wurde, wenigstens in dem Temperaturgebiet bis zum Beginn der (echten) C-C-Spaltung vor allem durch gewisse Eigenschaften (Phenol- und Basengehalt) des Ausgangsproduktes bedingt.

Der Verlauf der Kurven ist in relativ einfacher Weise etwa folgendermaßen zu deuten: Bei den Kontakten 7846 und 8376 setzt mit beginnender Phenol- und Basenreduktion die Benzinbildung ein und steigt solange an, wie Phenol- und Basenreduktion noch deutlich zunehmen. Das Ende dieser Periode ist im Kurvenblatt VI jeweils durch das Zeichen O——→ angedeutet. Mit weiterem Temperaturanstieg bleibt die Benzinkonzentration vorerst konstant, d.h. es wird weiterhin nur durch die praktisch vollständige Phenol- und Basenreduktion Benzin gebildet. Bei einer gewissen Temperaturgrenze, im Diagramm mit X ——→ bezeichnet, beginnt dann die Benzinbildung neuerlich zuzunehmen. Dies kann nur auf die hier einsetzende Spaltung von C-C-Bindungen zurückgeführt werden.

Beim Kontakt 5058 liegen die Verhältnisse andere. Aus dem Abweichen der 5058-Kurve von der 8376-Kurve (etwa gleiches Ausgangsprodukt!) kann geschlossen werden, daß beim 5058 echte C-C-Spaltung bereits bei ca 17 MV einsetzt. Die Phenol- und Basenreduktion ist aber erst bei Temperaturen zwischen 19 und 20 MV praktisch vollständig (Größenordnung über 99 % Umsatz). Bei dieser Temperatur beträgt aber die durch Spaltung erzeugte Benzinmenge schon ca das doppelte wie die durch Phenol- und Basenreduktion erzeugte Benzinmenge und steigt bei weiterer Temperaturerhöhung noch stark an. Ein Haltepunkt in der Benzinkonzentration kann also hier nicht auftreten.

Bei Temperaturen, wo die Kontakte 8376 bzw. 7846 eben zu spalten anfangen, spaltet 5058 schon 30 bzw. 65 % des Ausgangsproduktes.

Diskussion der Vergasungswerte nach Tabelle I und II.

Die Werte auf den Tabelle I und II zeigen: Bei Temperaturen, bei denen noch keine C-C-Spaltung vorliegt, wurden nur sehr niedrige Vergasungen/Einspritzung gefunden. Mit zunehmender Temperatur und zunehmender Spaltung nimmt natürlich auch die Gasmenge zu. Da mit zunehmender Temperatur schließlich auch der Gehalt des Gesamtbenzin an Spaltbenzin zunimmt, dieses aber im Gegensatz zum Reduktionsbenzin mit um Größenordnungen höherer Vergasung gebildet wird, muß mit zunehmender Temperatur auch die Vergasung/Ei + V zunehmen.

Diskussion der Siedeendpunktswerte auf Tabelle I, II und III.

Bei allen drei Kontakten beginnt das Siedeende sich mit einsetzender Phenolreduktion schwach, mit einsetzender Spaltung stärker nach tieferen Temperaturen zu verschieben.

Die Werte beim 7846 lassen ferner die Deutung zu, daß der Kontakt im Gebiet 13 - 15 MV polymerisiert. Auch beim Kontakt 8376 liegt

eine Andeutung in dieser Richtung vor. Beim Kontakt 5058 wurde dieses Temperaturgebiet nicht untersucht[1].

1) Aus Versuchen mit verschiedenen reinen Substanzen wie z.B. Tetralin wissen wir, daß Kontakt 5058 im Temperaturgebiet um 14 MV ebenfalls deutlich polymerisiert. Ferner wurde schon früher bei der Benzolraffination mit Kontakt 5058 bei noch tieferen Temperaturen schon Polymerisation beobachtet.

Tabelle 1. Vorhydrierungs von P 1271 bei Kontakt 5058.

Temp. (MV)	Versuch	Abstreifer					Mittelöl >150					Vergasung		Ofen Blatt
		S.G.	A.P.	S.E.	% 150	S.E.	A.P.	Phenole	NKj	U He	NAc	% V/E	% V/Bi -150+V	
16,0	A	948	-20,5	83	2	331	-21,0	14,600	-	-	3094,0	-	-	5515
17,0	A	926	-15,5	90	6	325	-15,5	5.200	-	-	729.0	-	-	5515
18,0	A	908	- 6,0	111	7	306	- 6,0	2.700	-	-	15 ,0	-	-	5515
19,0	A	864	+32,5	110	11	304	+35,5	0,250	-	-	9,2	-	-	5515
20,0	A	836	+45,5	89	19	282	+47,0	0,040	-	-	2,7	-	-	5515
20,0	B	850	+40,0	60	15	308	+43,0	0,100	-	-	-	-	-	5284
20,5	C	820	+46,0	75	24	289	+47,0	0,010	-	10,0	-	0,8	3,3	5203
21,0	B	805	+46,0	78	25	284	+48,0	0,010	-	-	0,9	-	-	5284
21,5	B	801	+47,0	68	36	269	+49,5	0,002	-	-	-	-	-	5284
21,5	C	778	+48,0	50	48	268	+49,0	-	-	19,0	-	4,9	9,7	5203
22,5	C	748	+52,0	59	55	256	+53,0	0,720	-	10,0	-	15,8	25,4	5203
23,5	C	736	+50,5	49	69	244	+50,0	0,004	-	-	-	14,8	20,4	5203
24,5	C	716	+53,5	42	71	223	+49,5	-	-	-	-	18,9	25,9	5203
25,5	C	682	+54,5	24	82	200	+49,0	0,004	-	-	-	33,4	38,0	5203
20,5	C	844	+38,0	92	15	307	+39,0	0,410	-	36,0	-	-	-	5203 Mech 25,5

227

Tabelle I Vorhydrierung von P 1271 üb Kontakt 7846

Temp. °C	Abtreiber					Mittelöl					Verlust	
	spez.Gew.	A.P.	S.E.	% -150	S.E.	A.P.	% Phenole	N Kjeld.	N Me	NAc	%V/E	%V/St -150°C
7,5	0,966	-23,0	140	0	330	-23,0	-	-	-		-	-
10,5	0,964	-22,0	140	0	332	-22,0	21,900	0,780	-	ca 6530,0	-	-
12,5	0,960	-25,0	145	0	330	-25,0	19,400	0,450	-	ca 3860,0	-	-
14,5	0,950	-23,0	150	0	336	-23,0	16,500	0,750	-	ca 6280,0	-	-
15,5	0,944	-16,0	85	3	337	-19,0	15,000	0,120	-		-	-
16,5	0,928	-15,0	97	5	333	-15,0	12,000	0,520	-	ca 4350,0	-	-
17,5	0,908	- 6,0	108	6	322	-10,0	5,200	0,260	-	ca 2180,0	-	-
18,5	0,891	+ 1,0	107	15	318	- 2,0	1,300	0,200	-	ca 1670,0	-	-
19,5	0,882	+17,0	112	10	315	+16,0	0,020	0,030	-	ca 250,0	-	-
20,5	0,874	+25,0	112	13	315	+24,0	0,020	0,016	-	ca 100,0	-	-
21,5	0,864	+33,0	108	15	317	+32,0	< 0,020	0,005	-	ca 15,0	-	-
22,5	0,850	+40,0	105	15	314	+41,0	< 0,020	0,004	-	ca 3,0	0,4	2,6
23,5	0,851	+39,0	99	15	310	+41,0	< 0,020	0,008	-	-	1,3	8,1
24,5	0,842	+37,0	97	18	310	+38,0	< 0,020	0,009	-	-	2,3	14,2
25,5	0,844	+31,0	81	22	295	+31,0	< 0,020	0,004	-		5,0	19,3
26,5	0,834	+21,0	63	31	298	+21,0	< 0,020	0,003	-	-	7,0	19,3
27,5	0,826	+15,0	58	40	300	+11,0	< 0,020	0,011	-	-	14,1	29,6
22,5	0,870	-28,0	108	10	321	+28,0	< 0,020	0,006	-	-	-	-

nach 27,5 MV

Q 21

Tabelle III. Vorhydrierung von P 1271 über Kontakt 8376

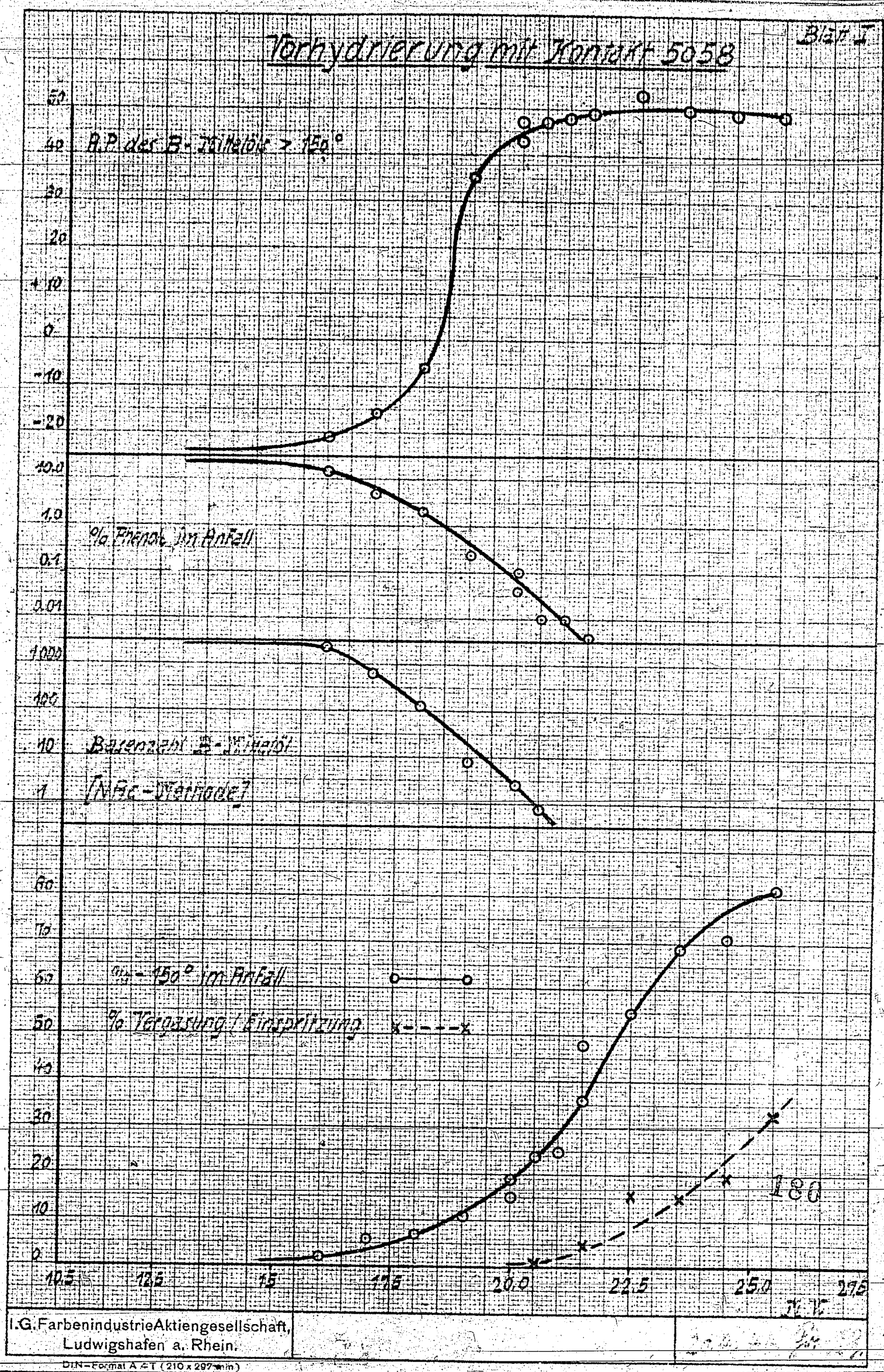
Temp. NV	Versuch	Abstreifer					Mittelöl >150					Ofen Blatt
		s.G.	A.P.	S.B.	%-150	S.E.	A.P.	Phenole	NKJ	N Mo	N Ac [1]	
7,5	A	974	-25,0	200	0	333	-25,0	13,200	0,550	ca 4600,0	-	5243
10,5	A	972	-26,0	187	0	330	-26,0	14,500	0,520	ca 4400,0	-	5243
13,0	A	968	-26,0	149	0	328	-26,0	13,700	0,550	ca 4500,0	-	5243
15,5	A	914	-22,0	140	1	332	-23,0	10,200	0,330	ca 3800,0	-	5243
16,5	A	902	+12,0	110	3	326	+19,5	3,600	0,100	ca 840,0	-	5243
17,5	A	876	+27,0	126	5	325	+26,0	0,700	0,019	160,0	-	5243
18,5	A	872	+37,0	125	6	318	+37,5	0,100	0,008	59,0	-	5243
19,5	A	869	+45,5	120	5	326	+47,5	0,005	0,003	8,0	-	5243
20,5	A	854	+49,0	127	5	315	+48,5	0,003	0,004	7,0	-	5243
21,5	A	845	+48,0	128	4	312	+48,5	0,020	-	6,0	-	5243
21,5	B	844	+47,5	120	8	296	+47,0	0,030	-	-	7,0	5356
22,5	A	843	+47,0	112	8	316	+47,0	0,004	-	2,5	-	5243
22,5	B	842	+47,0	112	11	295	+47,0	0,005	-	-	14,1	5356
23,5	A	841	+44,5	98	13	300	+44,5	0,030	0,005	10,4	-	5243
23,5	B	841	+44,0	102	12	288	+44,5	0,040	0,006	-	14,4	5356
24,5	A	839	+44,0	103	9	305	+44,0	-	-	-	-	5243
24,5	B	843	+43,0	85	14	288	+43,5	0,008	-	-	26,3	5356
25,5	B	835	+40,0	94	15	296	+41,0	0,020	-	-	15,1	5356
26,5	B	838	+32,5	90	25	288	+33,0	0,020	-	-	22,2	5356
27,5	B	828	+27,0	75	35	290	+25,0	0,010	-		20,7	5356
22,7	B	858	+40,0	110	10	298	+40,0	0,300	-	-	141,0	5356

Nach 27,5 NV

1) Werte unzuverlässig, vgl. Text Seite 3, Zeile 11/10 von unten.

Vorhydrierung mit Kontakt 5058

Blatt

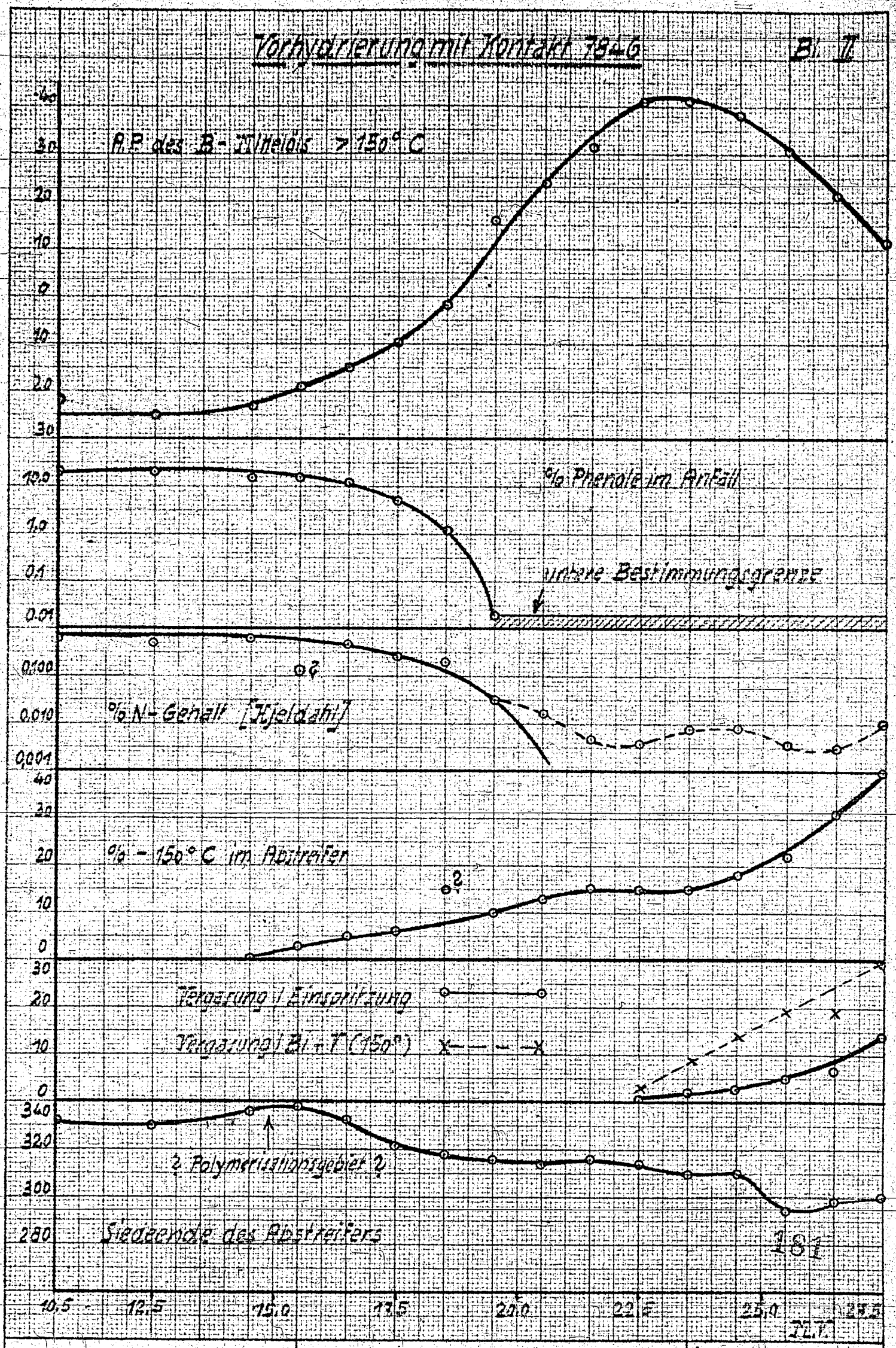


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

Vorhydrierung mit Kontakt 784 G

B. T.



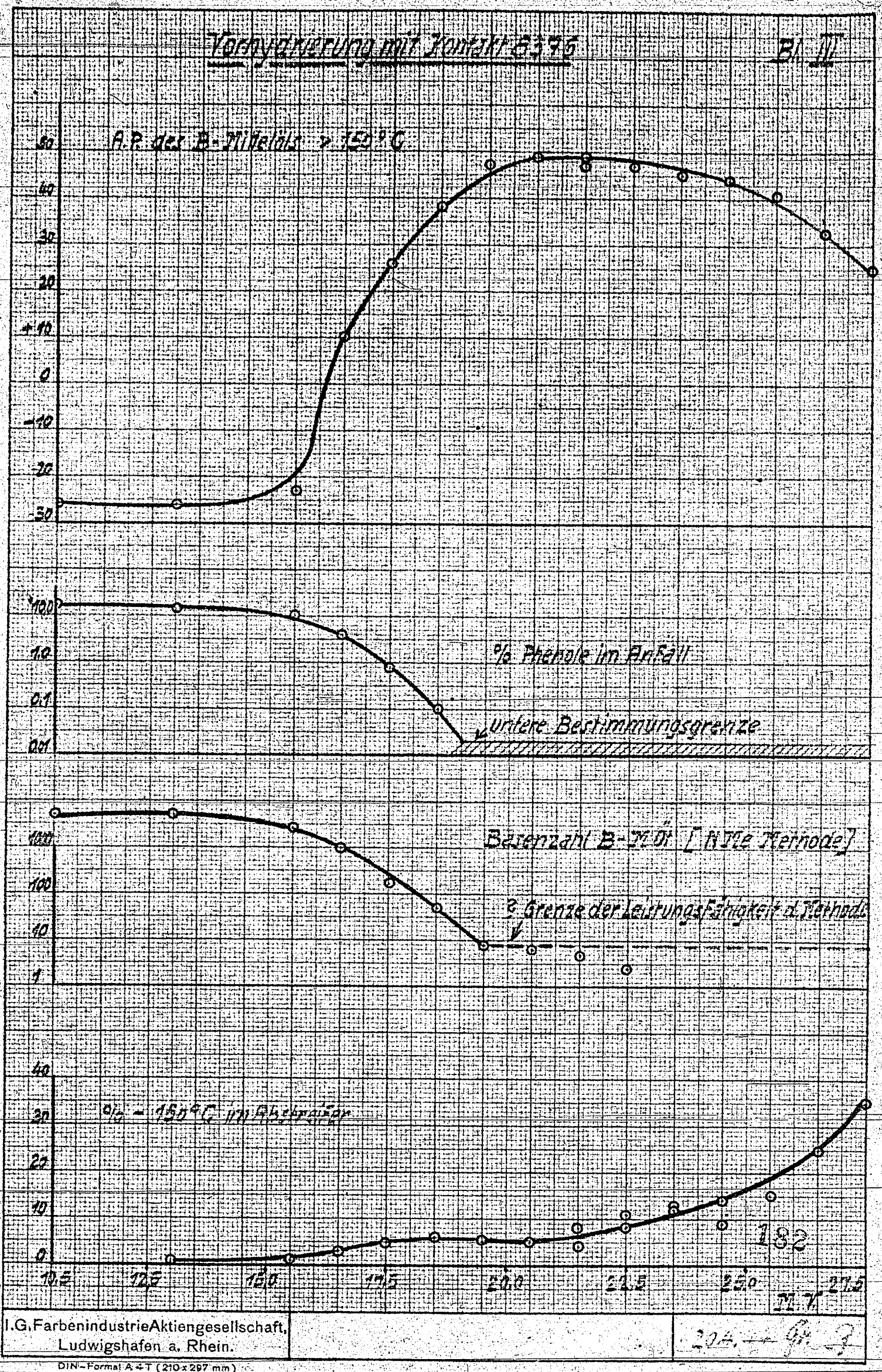
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

20.4.44 Sp. Sch.

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

Vorraffinierung mit Tonsil 3375

Bl. II

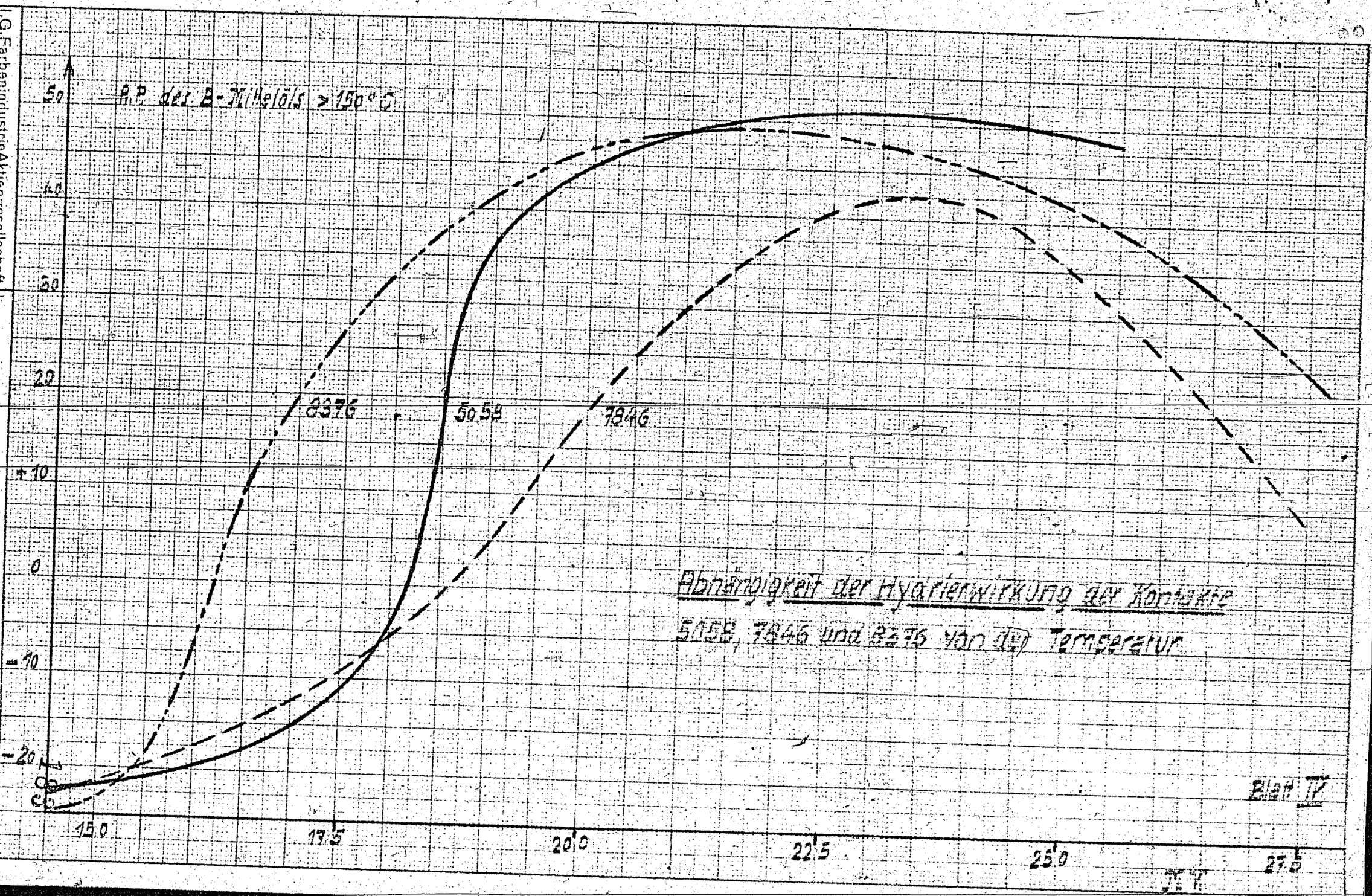


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

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

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)



Abhängigkeit der Hydrierwirkung der Kontakte 5058, 7846 und 2376 von der Temperatur

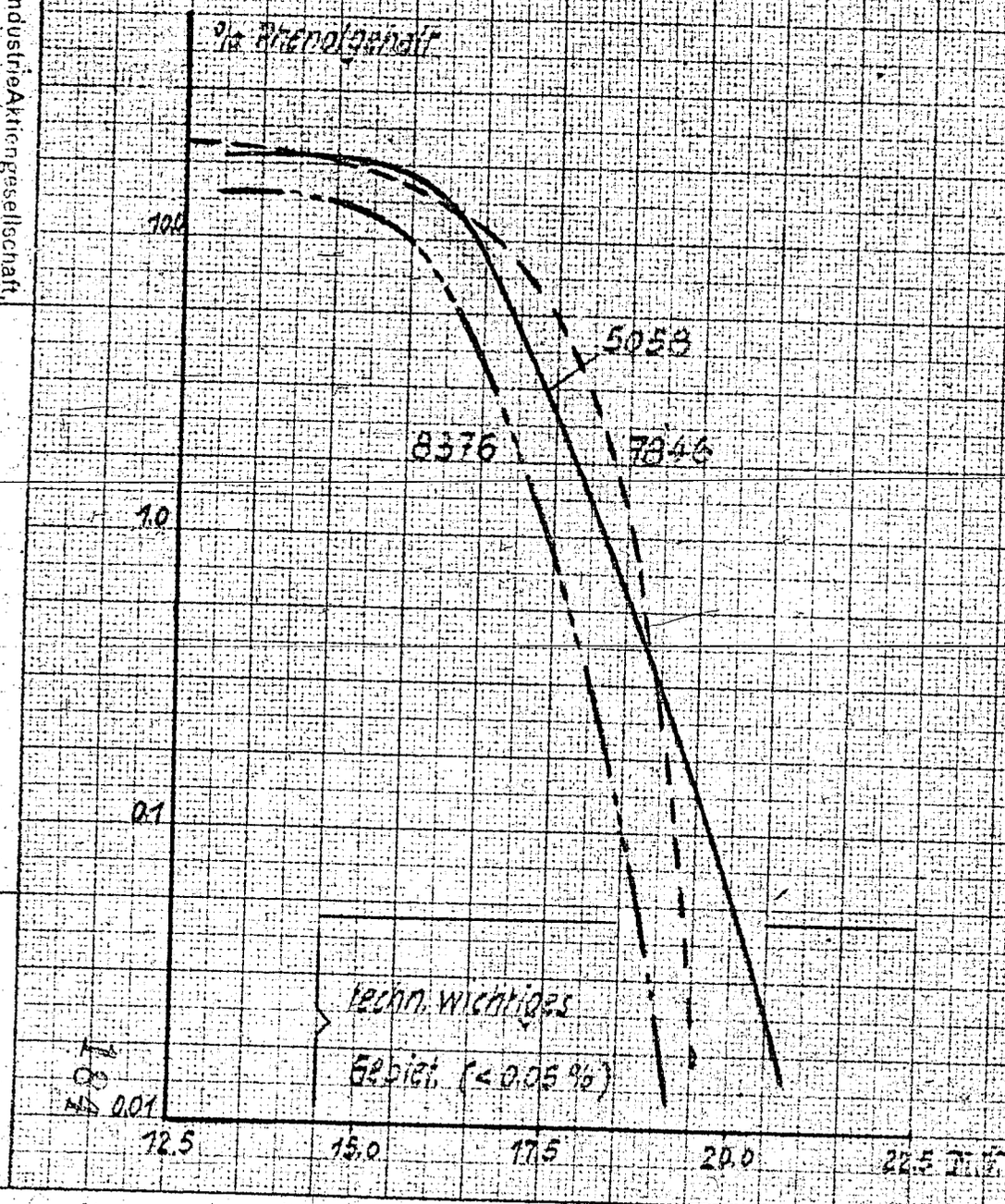
Blatt IV

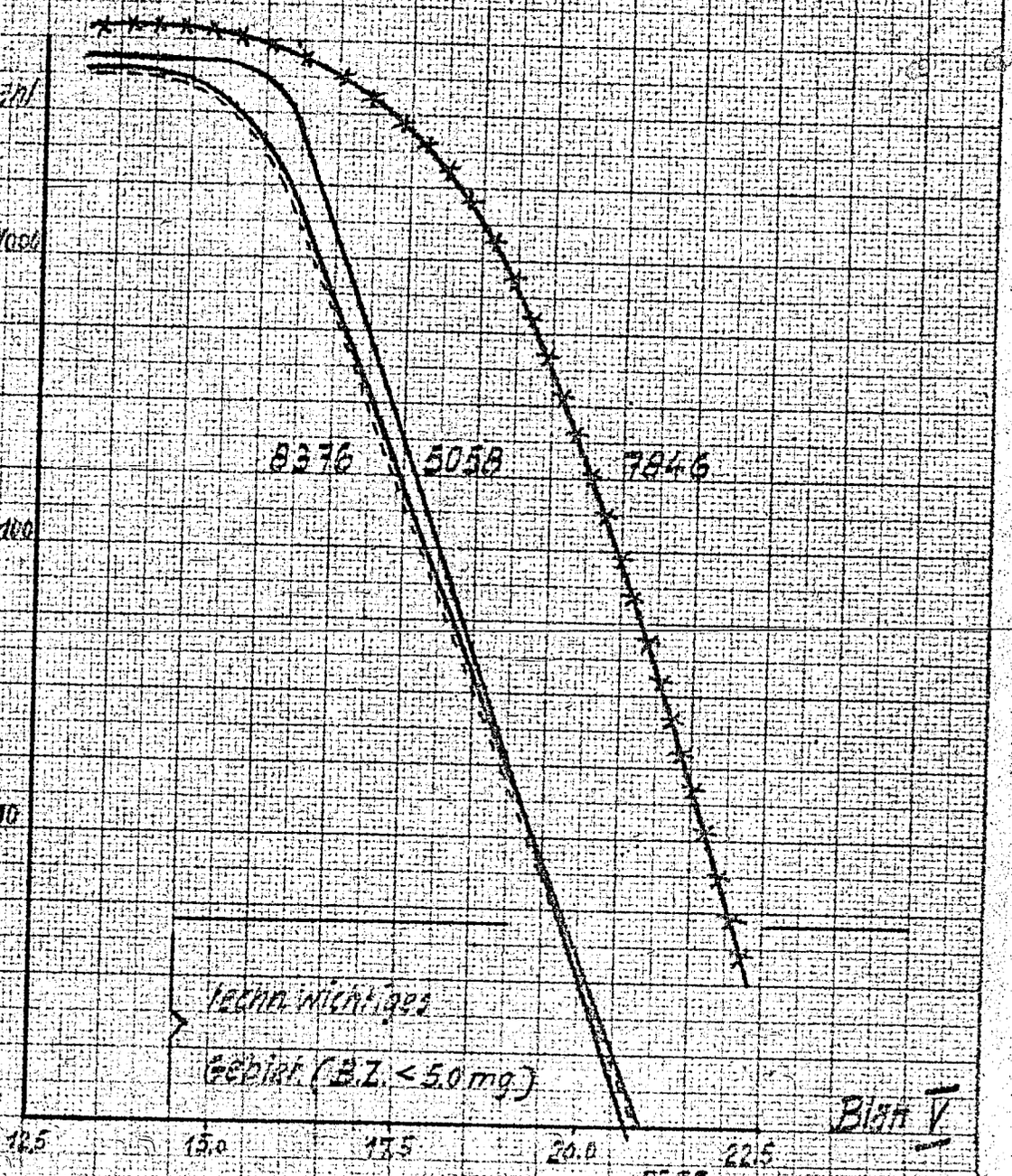
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

20.4.44 Pg

Abhängigkeit der Raffinationswirkung der Kontakte 5058, 7846 u. 8376 vom Temperatur





Blatt V

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

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

Abhängigkeit der Spaltwirkung der Kontakte 5058, 7846 u. 8376 von der Temperatur

P_{H_2} = 150 °C im Abstreifer

80

70

60

50

40

30

20

10

0

prakt. vollständige O- und N-Raffination u. Hydrierung

beginnende (sehr) C-C-Spaltung

5058

7846

8376

X (5058)

135

Blatt VI

15 17.5 20 22.5 25 27.5

T °K

...ENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

VΦ
52

POSTANSCHRIFT DES ABSENDERS
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

DRAHTWORT Anilinfabrik Ludwigshafenrhein | FERNSPRECHER 6400 | GESCHÄFTSZEIT 8–17 Uhr, Samstags 8–13 Uhr | BESUCHE 9–12 Uhr, außer Montags u. Samstags

Leuna — Brabag
Scholven — Rheinbraun
Gelsenberg — Blechhammer
Pölitz — Brüx

✓

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Ihre Zeichen	Ihre Nachricht vom	Unsere Nachricht vom	Unsere Zeichen
		HOCHDRUCKVERSUCHE	18.5.1944 Do/Fe F/Lu 1

LUDWIGSHAFEN A.RH.

Betreff: Erfahrungsaustausch,
Vorhydrierungskontakt 8376.

Wir senden Ihnen in der Anlage einen ausführlichen Bericht der Hydrierwerke Pölitz Aktiengesellschaft, Stettin-Pölitz vom 10. November 1943 über die Betriebserfahrungen mit dem Kontakt 8376, sowie einen Bericht von uns vom 25. April 1944 über die Temperaturabhängigkeit der bei der Hydrierung von Steinkohlenverflüssigungs-Mittelöl über Kontakt 5058, 7846 und 8376 vor sich gehenden Reaktionen zu Ihrer Kenntnisnahme.

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen sieht Pölitz in einer dreifach Kammer die Kombination 8376/8376/5058 (8376 = 7846 + 250) dem Kontakt 5058 vor. Auch die dreifach Kammer, die den neuen Kontakt 8376 in allen drei Öfen enthält, arbeitet seit März 1943 in Pölitz zufriedenstellend und ergibt einwandfreies benzinierbares Produkt.

Die Erfahrungen von Pölitz sind im wesentlichen in Übereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen. Die Erfahrungen über das thermische Verhalten des Kontaktes 8376 lassen sich aus den chemischen Erkenntnissen ableiten, daß der Kontakt gut aufhydriert, jedoch in dem angewandten Temperaturbereich kaum spaltet.

Heil Hitler!
I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
gez. Pier gez. i.V. [illegible]

Anlagen.

186

102 999/103007

Konten: Reichsbank-Giro Ludwigshafen a. Rh. 91/52 Postscheck Ludwigshafen a. Rh. 5010

HYDRIERWERKE PÖLITZ A.G. Stettin-Pölitz, 10.11.1943.

Betriebserfahrungen mit dem Kontakt 7846 W 250 im Vergleich zum Kontakt 5058 und den Kombinationen dieser Kontakte.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

In der Zeit von April bis August 1943 wurden Betriebsversuche mit 3-fach 7846 W 250-Kammern im Vergleich mit 2-fach 5058-Kammern, mit den Kammern der Kontaktkombination: Ofen I 5058-Kontakt, Ofen II und III 7846 W 250-Kontakt und der Kontaktkombination: Ofen I+II 7846 W 250-Kontakt, Ofen III 5058-Kontakt durchgeführt. Als Einspritzprodukt wurden mit geringen Schwankungen Mischungen von ca. 30-40 % A+S-Mittelöl aus rum. Rohöl und 60-70 % einer Mischung aus ca. 70 % S-Mittelöl aus Kohle und 30 % S-Mittelöl aus Pech verarbeitet.

Der Kontakt 7846 W 250 springt bei niedrigeren Temperaturen als der Kontakt 5058 an. Die Wärmetönung ist im I. Ofen sehr groß. Eine Temperatur-Staffelung von ca. 2,0 - 2,5 mV vom Eingang Ofen I (gegenüber etwa 1,5 mV beim 5058-Kontakt) erwies sich als zweckmäßig, da eine gleichmäßige Reaktionsverteilung über 3 Öfen im Gegensatz zum Verhalten des 5058-Kontaktes sich nur mit einer unerwünschten Erhöhung der Eingangs-Gasmenge erzwingen ließ. Diese Fahrweise der 7846 W 250-Kammern bietet fahrtechnisch wegen der Gutartigkeit dieses Kontaktes keine Schwierigkeiten.

Während bei den 5058-Kammern ein Durchsatz von 0,5 - 0,7 kg/Ltr/h gefahren wurde, konnten unter vergleichbaren Bedingungen bei den 7846 W 250-Kammern Durchsätze von 0,8 - 1,0 kg/Ltr/h erzielt werden.

Die Hydrierfähigkeit des 7846 W 250-Kontaktes ist ausreichend. Im Vergleich zum Kontakt 5058 werden die unteren Fraktionen etwas stärker, die oberen Fraktionen dagegen schwächer aufhydriert. Die Spaltfähigkeit des 7846 W 250-Kontaktes ist schwächer als die des 5058-Kontaktes.

187

Der Kontakt 7846 W 250 zeichnet sich durch ein außerordentlich gutes Reduktionsvermögen für Phenole aus. Die Phenole werden überwiegend (bis zu 80 %) im Ofen I reduziert, im Gegensatz zum 5058-Kontakt, bei dem die Reduktion der Phenole gleichmäßig über sämtliche Öfen erfolgte. Während der 7846 W 250-Kontakt die Phenole über den ganzen Siedebereich gleich gut reduziert, werden beim 5058-Kontakt die Phenole der höheren Siedefraktionen leichter hydriert als die der niederen Fraktionen.

Die Stickstoffreduktion mit dem 7846 W 250-Kontakt ist ausreichend, so daß sich eine einwandfreie Verarbeitung der B-Mittelöle über den 6434-Kontakt ermöglichen ließ.

Die Vorhydrierungsbenzine der 7846 W 250-Kammern zeigten einen geringeren Aromatengehalt und einen größeren Gehalt an Naphthenen als die entsprechenden Benzine der 5058-Kammern.

Bei den Vergleichsversuchen der 7846 W 250-Kammern mit den Kammern der Kontaktkombination: Ofen I 5058-Kontakt, Ofen II+III 7846 W 250-Kontakt zeigten sich fahrtechnisch gesehen, keine besonderen Merkmale. Die kombinierten Kammern zeigten hinsichtlich Spaltfähigkeit und Hydrierfähigkeit die auf Grund der bei dem Vergleich der reinen 5058 und 7846 W 250-Kammern erhaltenen Erfahrungen erwarteten Ergebnisse.

Die kombinierte Kammer der Kontaktkombination: Ofen I+II 7846 W 250-Kontakt, Ofen III 5058-Kontakt wurde so gefahren, daß eine Staffelung der Temperatur im Ofen I von 18 auf 21 mV eintrat und der Ofen III eine Eingangstemperatur von 19 mV hatte. Bei dieser Fahrweise zeigte der Ofen III nur eine geringe Reaktion. Der Energieverbrauch der Kammer lag aber recht hoch. Durch eine Erhöhung der Eingangstemperatur im III. Ofen wurde die Wärmetönung in diesem Ofen nicht erhöht, jedoch der Energieverbrauch der Kammern stark gesenkt.

Die Hauptarbeit hinsichtlich Phenolreduktion leistete, wie zu erwarten war, der Ofen I. Die schwache Reaktion des Ofens III genügte aber, um eine genügende Phenolreduktion und gute Benzinierbarkeit des Mittelöls zu gewährleisten. Gegenüber der reinen 7846

b.w.