W 250-Kammer und der Kammer mit der Kontaktkombination: Ofen I 5058-Kontakt, Ofen II+III 7846 W 250-Kontakt war die Benzinkonzentration im Abstreifer am höchsten und das Siedeende am niedrigsten. Dadurch ist eine bessere Benzinierbarkeit in der 6434-Stufe gegeben.

A. Arbeitsweise der reinen 7846-Kammern im Vergleich zur reinen 5058-Kammer und kombinierten Kammer (5058 vorgeschaltet).

Es sollte die Arbeitsweise des reinen 7846-Kontaktes im Vergleich zum reinen 5058 und der Kombination aus beiden beobachtet werden. Die Beobachtungen konnten so vielseitig gestaltet werden, da die seltene Gelegenheit gegeben war, sämtliche Kammern (reine 5058, reine 7846 und kombinierte Kammer, 5058 vorgeschaltet) unter vergleichenden Bedingungen: gleicher Belastung, gleicher Einspritzzusammensetzung und ähnlichem Kontaktalter zu fahren. Bei der Durchführung wurde auf folgende charakteristische Merkmale Wert gelegt:

1) Anspring- und Arbeitstemperatur
2) Reaktionsverhalten gegenüber Einspritzmengen und Mischungsveränderungen
3) Belastungsfähigkeit
4) Hydrier- und Spaltfähigkeit sowie chemische Veränderungen des zugehörigen Benzins.

Zu 1) und 2):

Während bisher bei den 5058-Kammern das Anspringen durchschnittlich bei 17,5 mV beobachtet wurde, fiel schon beim Anfahren der reinen 7846-Kammer auf, daß der Kontakt bereits bei 15,2 mV zu arbeiten begann. Aus Gründen der Gefahr, Flüssigkeit über den Kontakt zu bekommen, wurden nun sowohl die 5058- als auch die 7846-Kammern zu Beginn inrer Fahrperioden nicht so tief, sondern zunächst bei 18,0 mV gefahren. Hierbei konnte eindeutig festgestellt werden, daß der 7846-Kontakt keine höhere Arbeitstemperatur, gemessen an gleicher Phenolreduktion, benötigt, als 5058. Während sich bei den 5058-Kammern die Phenolreduktion bei 3 Öfen ohne Schwierigkeit mit je 30 % Reduktion auf die einzelnen Öfen verteilen ließ, war das bei den 7846-Kammern unmöglich. Die Hydrierwirkung des reinen 7846-Kontaktes ist bereits im I. Ofen so intensiv, daß er nach 90 Tagen noch 80 % der gesamten Phenole, trotz der immer noch niedrigen Eingangstemperatur von 18,0 mV, verschaffte. Eine Verteilung der Arbeit auf die übrigen Öfen ist nur durch eine anormale und wegen der verringerten Verweilzeit

9036 716/9901

unerwünschten Erhöhung der Eingangsgasmenge möglich. Diese erstaunliche Leistung kommt nun auch in einer höheren Wärmetönung der 7846-Öfen zum Ausdruck. Die Kaltgasmenge ist bei gleichem Kontaktalter und gleicher Produktbelastung bei 7846 um ca. 50 % höher als bei 5058. Kaltgasmengen von 17 000 m³ im I. Ofen (nach 8 Monaten ging sie allmählich auf 7 000 m³ zurück) sind bei diesem Kontakt nichts Ungewöhnliches. Aus diesem Grunde muß die Staffelung der Temperatur weit stärker gehalten werden als bei 5058. Während im Allgemeinen bei 5058 bis zu 1,5 mV gestaffelt wurde, sind 2 - 3,0 mV Unterschied zwischen Ofeneingang und -ausgang bei 7846 die Regel. Eine kleinere Staffelung zu fahren, würde die verschwenderische Unterdrückung vorhandener Energie bedeuten.

Diese verblüffende Tatsache im I. Ofen bei starker Wärmetönung und großen Kaltgasmengen bedeutet aber nicht etwa eine zur Vorsicht mahnende Unruhe für die Kammer, sondern die Zurückhaltung, mit der der 7846-Kontakt auf Belastungssteigerungen oder Erhöhung reaktionsfähiger Anteile in der Einspritzung (Kohle oder A-Mittelöl) reagiert, ist auffallend. Hat der Ofen dann aber die charakteristische Kaltgasmenge erreicht, so fällt umgekehrt die Temperatur im Gegensatz zu 5058 bei der kleinsten Verringerung der Einspritzung ruckartig und nachhaltig zusammen. Schon bei einer Reduktion der Einspritzung von 2 m³ ist der Temperaturabfall im 1. Ofen nicht mehr durch Kaltgasverminderung aufzuhalten, sondern muß mit erhöhter Vorheizerenergie gebremst werden (vgl. 3,6). Das gleiche gilt, wenn dem Kontakt die Reaktionsstütze (Kohle oder A-Mittelöl) durch Erhöhung des Erdölanteils in der Einspritzung um nur wenige Prozente genommen wird.

Zu 3).

Die Belastungsmöglichkeit einer 7846-Kammer ist nach den bisherigen Erfahrungen groß. Während bei 5058 die Belastung 0,5 - 0,7 kg/l/h war, wurde 7846 zeitweise bei guter Phenolreduktion mit einer Belastung von 0,8 - 1,0 kg/l/h (einwandfreie Regeneration bei guten Kerben vorausgesetzt) bei einer Eingangstemperatur Ofen I von 18,5, Ausgang Ofen III von 22,0 mV gefahren. Begrenzend wirkt im allgemeinen bei 7846 die Menge des Erdölanteils in

der Einspritzung, und zwar nicht wegen der verringerten Reaktionswärme, sondern im Hinblick auf die Benzinierbarkeit des Abstreiferproduktes. Die Regel, daß die zu fahrende AP-Differenz mit zunehmendem Erdölanteil kleiner wird, scheint nur bezüglich der Phenolreduktion Gültigkeit zu haben. Bei einem Einspritzprodukt, das 30% Erdöl enthielt und dessen übrige Anteile sich aus Kohle und Pech im Verhältnis 60:40 zusammensetzen, war die völlige Phenolreduktion bereits bei einer AP-Differenz von 20°, eine gute Benzinierbarkeit aber erst bei einer Differenz von 32° erreicht. Es schienen also mit zunehmender Erhöhung des Erdölanteils in der Einspritzung je nach der Qualität des verwendeten Rohöls Stoffe von bislang noch unbekannter Natur im Abstreifer vorhanden zu sein, die die Benzinierbarkeit drücken, und zwar umsomehr, je höher der S-Mittelöl-Anteil aus Rohöl ist.

Bei 5058 treten diese Schwierigkeiten nicht auf. Hier ist allerdings, um dieselbe Phenolreduktion zu erreichen, bereits eine höhere Temperatur notwendig, woraus sich zwangsläufig eine größere AP-Differenz ergibt. Diese Differenz wird aber meist nicht ausgefahren, da man sich bei 5058 mit Rücksicht auf die hohe Spaltbarkeit und starke spezifische Gewichtserniedrigung mit einer Reduktion bis auf 0,05 % im Abstreifer begnügt. (Siehe vergleichende Versuche über die Spaltfähigkeit im folgenden Abschnitt).

Zu 4):

Vergleichende Versuche über die Phenolreduktion, die spezifischen Gewichte und die AP-Veränderungen innerhalb der einzelnen Fraktionen im Abstreifer kombinierter Kammern im Vergleich zu reinen 5058- und 7846-Kammern zeigte, daß der 7846 in den unteren Fraktionen ein wenig stärker, in den oberen Fraktionen sehr viel schwächer aufhydriert als der 5058. Kombinierte Kammern liegen, wie zu erwarten, dazwischen (siehe Anlagen 1, 4 und 5).

Die entsprechenden Veränderungen der spezifischen Gewichte siehe Anlagen 3, 4 und 5.

Die Phenolreduktion (Anlage 2) ist bei dem 7846-Kontakt hinter dem I. Ofen stärker als bei dem 5058-Kontakt. Außerdem werden die Frak-

Fraktionen in den oberen und unteren Fraktionen gleich gut reduziert, während beim 5058 die unteren Fraktionen nur sehr mäßig reduziert werden. Um den 5058-Kontakt auf gleiche Phenolreduktion zu bringen, muß auf tiefes spez. Gewicht im Abstreifer bei höheren Temperaturen gefahren werden, was sich in einer stärkeren Benzinbildung auswirkt.

Dadurch war zu erklären, daß die Benzinierungsversuche der Kleinapparatur stets beim 5058-Abstreifer bei Aufhydrierung auf die nach Maßgabe der Phenolreduktion notwendige AP-Differenz, meist aber auch schon bei Aufhydrierung auf den gleichen AP im Abstreifer, eine höhere Gesamtleistung zeigten.

Nicht verständlich war, daß die unter Ausschaltung des mit der Einspritzung eingebrachten Benzins errechnete Neuleistung der 7846-Kammern stets hinter der der 5058-Kammern zurückblieb. Um das zu klären, wurden die Siedekurven der Abstreifer vor und nach ihrer Befreiung vom Benzin bis 165°C. bei den einzelnen Kammern bei vergleichenden Untersuchungen zu geeigneten Zeitpunkten kurvenmäßig festgelegt (siehe Anlage 6). Hierbei konnte festgestellt werden, daß die Siedekurve des Mittelöls eines 7846-Abstreifers im unteren Teil wesentlich magerer ist als die eines Mittelöls aus einem 5058-Abstreifer. Die Kurve der kombinierten Kammer lag zwischen beiden.

Es wäre also gewagt zu behaupten, daß die schlechte Benzinierbarkeit des Erdöls nach Durchlaufen der 7846-Kammer allein auf das Konto noch unbekannter, vielleicht durch eine Wäsche zu beseitigender Stoffe zu buchen ist, denn schon aus der unterschiedlichen Vorspaltung des Mittelöls und damit der veränderten Siedekurve bei sonst gleichen Bedingungen ist ein wesentlicher Faktor für die Benzinierbarkeit in den 6434-Kammern (siehe Rückführungsvorspaltung bei 6434-Versuchen) gegeben.

Entsprechend der unterschiedlichen Spaltung und Aufhydrierung in den einzelnen Fraktionen ergeben sich nun auch nicht unerhebliche Unterschiede in der Verteilung der die Qualität des Benzins beeinflussenden Aromaten und Naphthene innerhalb der Benzine, die über verschiedene Kontakte gelaufen sind.

9036 716/9901

Aus einer größeren Serie von Untersuchungen sind im folgenden einige charakteristische Daten der Benzine von Vorhydrierungs-kammern zusammengestellt:

	reine 7846-Kammer	kombin. Kammer 5058 vorgeschaltet	reine 5058-Kammer	kombin. Kammer (Ka.6) 5058 vorgeschaltet, aber tot
Aromaten + Ungesättigte %	3,5	5,0	8,5	4,0
Naphthene %	54,0	50,5	39,5	54,0
Paraffine %	42,5	44,5	52,0	42,0

Die 5058-Benzine haben die wenigsten Naphthene, die 7846 dagegen die meisten. Dafür haben die 5058-Benzine die meisten Aromaten und Paraffine, die 7846 die wenigsten. Die kombinierten Kammern liegen dazwischen. Zum Vergleich ist in der Aufstellung die Kammer 6 als 3-fach kombinierte Kammer eingetragen, bei der der erste mit 5058 gefüllte Ofen in seiner Tätigkeit seinerseits durch Siedeschwänze irreversibel geschädigt ist. Diese Kammer verhielt sich wie eine zweifach-7846-Kammer und hat dementsprechend auch dieselbe Benzinzusammensetzung.

Unter Berücksichtigung des oben geschilderten unterschiedlichen Verhaltens in der Hydrierung und Spaltwirkung zwischen den einzelnen Kontakten könnte man den Schluß ziehen, daß der 7846-Kontakt die Aromaten stärker aufhydriert als der 5058, dann aber die entstandenen Naphthene nicht so stark spaltet wie dieser. Dieser Schluß muß zunächst sehr vorsichtig gezogen werden, da Erfahrungen über das Arbeiten des 7846-Kontaktes bei hohen Temperaturen wegen der bisher mit Rücksicht auf die Lebensdauer des Kontaktes geübten Zurückhaltung in der Temperaturerhöhung noch nicht vorliegen. Es ist durchaus möglich, daß, wenn man den 7846-Kontakt aus Gründen einer besseren Benzinierungszahl gegenüber 5058 höher fahren müßte, sich die bekannte größere Hydrierfähigkeit in den unteren Fraktionen beim 7846 auch auf die oberen überträgt und dann zwangsläufig auch eine höhere Spaltung auftritt, so daß die Unter-

9036 716/9801

schiede zwischen dem 5058-Kontakt und dem 7846-Kontakt sich verkleinern. Versuche darüber in der Großapparatur sind im Gange.

Die an sich fahrtechnisch günstige Eigenschaft des 7846-Kontaktes, bei 18 mV anzuspringen und mit starker Wärmetönung zu reagieren, macht eine weite Staffelung im 1. Ofen möglich u. evtl. notwendig.

Hieraus ergeben sich folgende Vorteile:

1) Durch niedrige Eingangstemperaturen werden die Vorheizernadeln der Elektrovorheizer geschont, besonders beim Fahren von erdölhaltigen Produkten,
2) wird die Hauptarbeit der Reduktion in den 1. Ofen verlegt, so daß die übrigen Öfen zur Regulierung der Feinheiten zur Verfügung stehen.

Der Nachteil aber besteht darin, daß infolge der Wärmetönung und der großen Staffelung im 1. Ofen bei Veränderungen, die die Hydrierung stören und die Wärmetönung schwächen (Mischungsänderung oder Partialdrucksenkungen) der 1. Ofen schnell und ausgiebig nach hinten zusammenfällt. Dies wird nun aber nicht wie beim 5058-Kontakt auf die folgenden Öfen übertragen, sodaß ein Stützen durch den Vorheizer genügen würde, um die Reaktionswärme zu ersetzen, sondern der neue Kontakt hat die Eigenschaft und das Bestreben, derartigen Schwankungen regulatorisch zu begegnen. In einem solchen Falle fällt nur der Eingang des 2. Ofens; der Ausgang des 2. Ofens zieht dagegen entgegen allen Erwartungen sofort und meist energisch an. Der Ofenfahrer, der es gewohnt war, den fallenden Ofen durch Wegnahme der Kaltgase und Stützen mit Hilfe des Vorheizers die Temperatur wieder zu halten, muß meist mit Erstaunen feststellen, daß diese Maßnahmen bei neuem Kontakt überflüssig, ja sogar falsch sind, sonst das gesamte System sich schnellstens in der Temperatur hochschaukelt. Bei mangelhafter Geschicklichkeit des Ofenfahrers ist daher bei diesem Kontakt die Amplitude der Temperaturschwankungen meistens größer als bei 5058, wodurch auf Grund unserer neuen Erfahrungen die Benzinleistung der 5434-Kammern merklich beeinflußt werden kann.

B. Vergleichende Versuche über die Fahrweise einer kombinierten Kammer mit nachgeschaltetem 5058-Ofen gegenüber einer reinen 7846-Kammer und einer kombinierten Kammer mit vorgeschaltetem 5058-Ofen.

In der Hoffnung, die angeblich größere Widerstandsfähigkeit des 7846-Kontaktes gegen höhere Endsiedepunkte später einmal ausnutzen zu können und gleichzeitig den 5058-Kontakt zu schonen, wurde dieser 2 Öfen mit 7846 nachgeschaltet.

Um nun diese Kammer in ihrer neuen Schaltung fahrtechnisch kennenzulernen, wurden folgende Versuche gefahren: (siehe Anlage 7)

1) Die ersten beiden 7846-Öfen wurden in der Temperatur ähnlich den beiden Öfen der 3-fach-7846-Kammer gelegt, d.h. Ofen I eingangs auf 18 mV heruntergenommen und die Staffelung auf 3 mV heraufgesetzt, letzteres um wenigstens die Kaltgasmenge in erträglichen Grenzen halten zu können. Bei dieser Temperaturlage machten die beiden ersten Öfen, genau wie bei der 3-fach-7846-Kammer, bereits 97,5 % der Phenolreduktion. Dem dritten Ofen verblieben nur noch 0,3 % Phenole. Da der 3. Ofen aber praktisch mit stark aufhydriertem, einem 6434 ähnlichen Produkt/ bedient wird, wurde, um eine große unnötige Spaltung zu vermeiden, die Temperatur stark, und zwar auf 19,0 mV gesenkt, tiefer also, als er vorher als vorgeschalteter Ofen hatte, wo er als erster Ofen bei einer Temperatur von 19,9 mV im Eingang und einer Staffelung von 1 mV ca. 30 % reduziert hatte. Diese starke Senkung konnte auch im Hinblick auf die Phenolkonzentration getrost vorgenommen werden, da die Phenolkonzentration an dritter Stelle sehr gering war.

Die Reaktion im 3. Ofen war außerordentlich gering. Die Staffelung betrug nur 0,4 mV. Kaltgas kam überhaupt nicht zur Verwendung. Der Ofen zeigte nur eine geringe Tätigkeit, die aber vollkommen ausreichte, um eine ausreichende Phenolreduktion und eine gute Benzinierbarkeit (gemessen in der Kleinapparatur) zu erzielen. Energie konnte bei dieser Fahrweise trotz des Einbaues eines dritten Regenerators nicht gespart werden. Der Energieverbrauch stieg von 700 auf 900 KW, obwohl der Eingang des Ofens I bis auf 18 mV gesenkt war.

/ gemeint ist Einspritzung

Trotz gleicher Kaltgasmenge fehlte infolge der Tiefenlage des Ofenausgangs im 3. Ofen die sonst nach vorn gebrachte Regenerationswärme. Bei einem Gasvorheizer hätte man diese Temperaturlage, die gegenüber vorher eine beträchtliche Schonung des 5058-Kontaktes bezüglich seiner Lebensdauer bedeutete, ohne ~~xxxxxxxx~~ Schwierigkeiten ~~xxxxxxxxxx~~ fahren können.

2) Um ein Bild zu bekommen, wie der 5058-Kontakt an dritter Stelle arbeitet, wenn er auf dieselbe Temperatur (19,9 mV) heraufgenommen wird, die er vorher an erster Stelle vor dem Umbau hatte, während die Ausgänge der Öfen mit 7846 genauso wie vor der Abstellung gehalten wurden, wurde die Temperatur im 3. Ofen auf 19,9 mV erhöht. Die Kammer unterschied sich gegenüber vorher also nur durch die niedrigen Eingangstemperaturen im 1. Ofen. Wie zu erwarten war, stellte sich auch durch dieses Hochnehmen des 3. Ofens keine größere Staffelung in 5058 ein, da er eben nur 0,3 % Phenole zu verarbeiten bekam und diese ja auch schon bei niedriger Temperatur von ihm reduziert werden konnten. Analytisch verhielt sich die Kammer in den Abstreifertesten genauso wie vor dem Umbau, nur daß die Benzinprozente und die Vergasung etwas anstiegen, obwohl die Durchschnittstemperaturlage im 2. und 3. Ofen genauso wie vor der Umstellung lagen. Der 3. Ofen bekommt bezüglich Aufhydrierung ein Produkt, das der Einspritzung von 6434 ähnelt. Hierin scheint seine stärkere Spaltung und höhere Vergasung ihre Ursache zu finden. Der KW-Verbrauch sank unter den vorher üblichen Wert als Folge der tiefen Eingangstemperatur im 1. Ofen des jetzt an erster Stelle liegenden 7846-Kontaktes.

3) Seit die reine 5058-Kammer zum Vergleich nicht mehr herangezogen werden kann (die Kammer wurde inzwischen auch in eine 3-fach-Kammer: 7846, 7846, 5058 umgebaut) und die kombinierte Kammer mit nachgeschaltetem 5058-Kontakt in hoher Temperaturlage an die Stelle des reinen 5058-Kontaktes getreten ist, machte sich die Benzinbildung zwar nicht so stark bemerkbar wie bei der reinen 5058-Kammer (siehe Anlage 8), liegt aber immer noch wesentlich über der kombinierten Kammer mit vorgeschaltetem 5058 und erst recht über der reinen 7846-Kammer. Das Siedeende des Abstreifers der Kammer

mit nachgeschaltetem 5058-Kontakt liegt außerdem tiefer als bei den Vergleichskammern (siehe Anlage 8).

[redacted]

Anlage 1

°C

Datum: 3.4.43.

A.P. ——— Einspr.
- - - - K7
· · · K8 } Abstr.
— · — · K5

Einspr. K5 19m³ | 7 10m³ | 8 19m³

	I Of.	II Of.	III Of.
K7	5058	5058	—
K8	5058	7846	7846
K5	7846	7846	7846

Im Mittel - A.P. = 82°

Voraussichtlicher A.P. Verlauf wenn Ofentemperatur höher gefahren

Im Mittel-AR - 47°

Im Mittel-A.R. - 95°

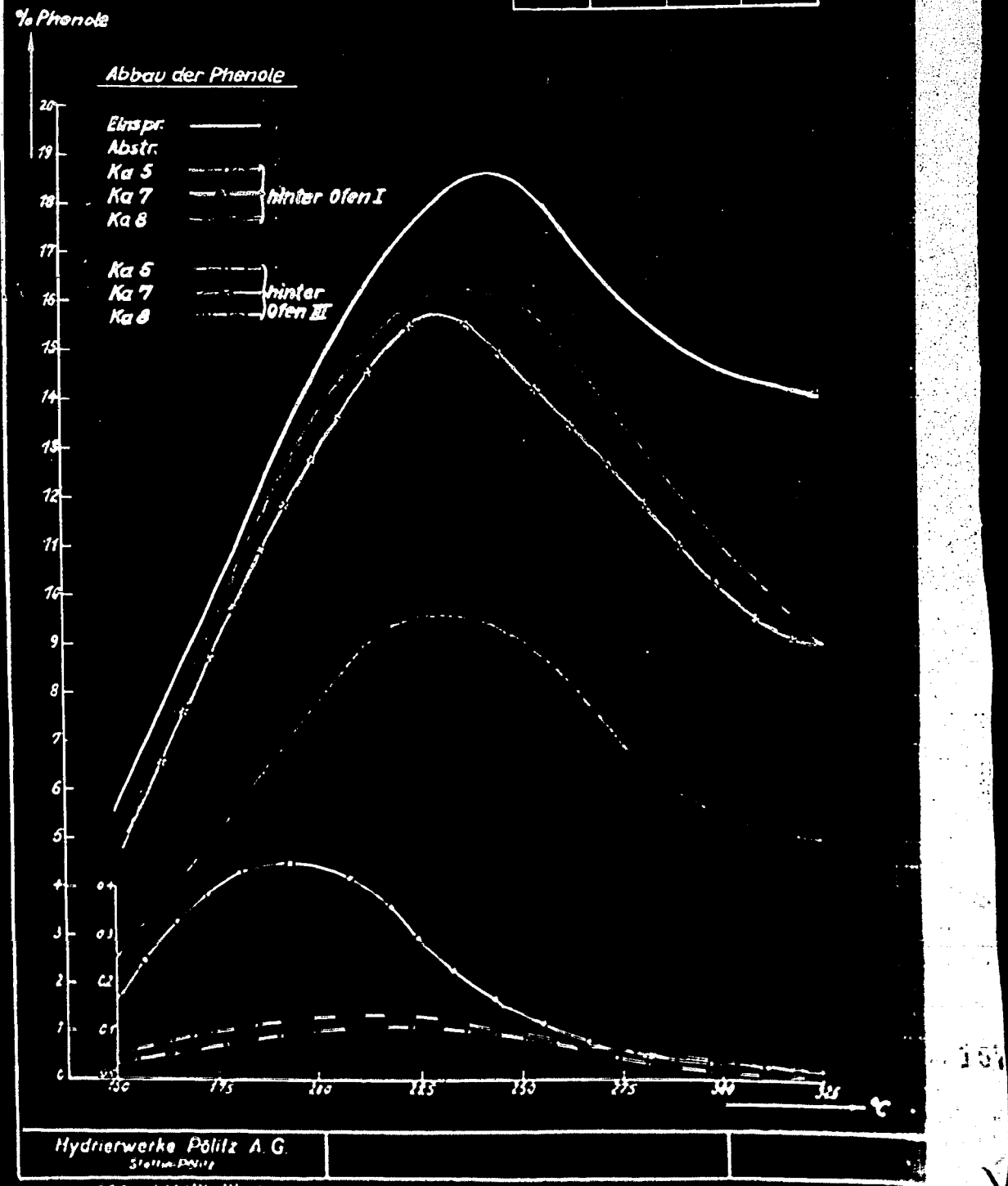
150 175 200 225 250 275 300 325 °C

Hydrierwerke Pölitz A. G.
Stettin-Pölitz

Datum: 24.43.

Anlage 2

	Of. I	Of. II	Of. III
Ka 5	7846	7846	7846
Ka 7	5058	5058	—
Ka 8	5058	7846	7846

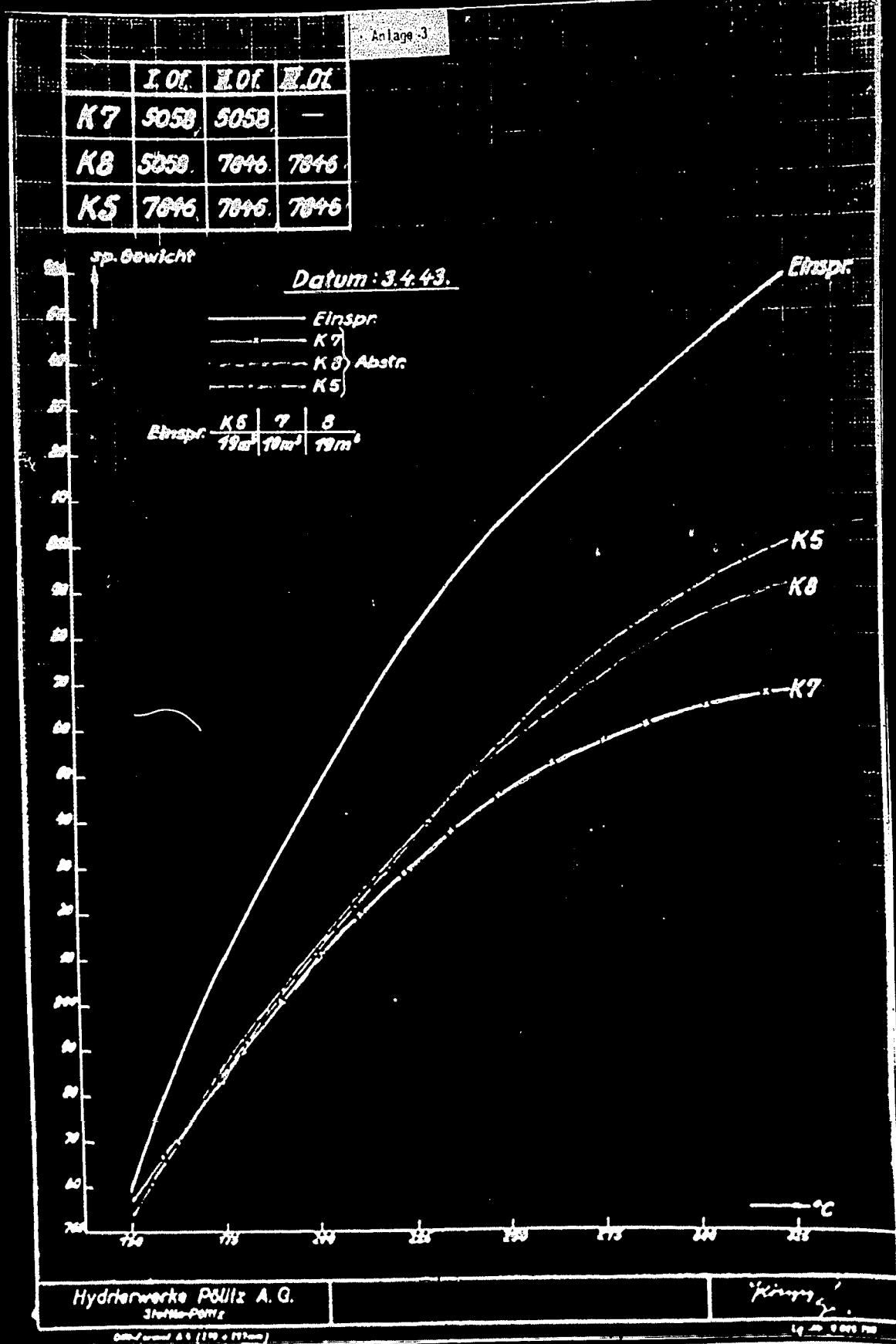


Hydrierwerke Pölitz A.G.
Stickstoff-Pölitz

DUPONT

Anlage 3

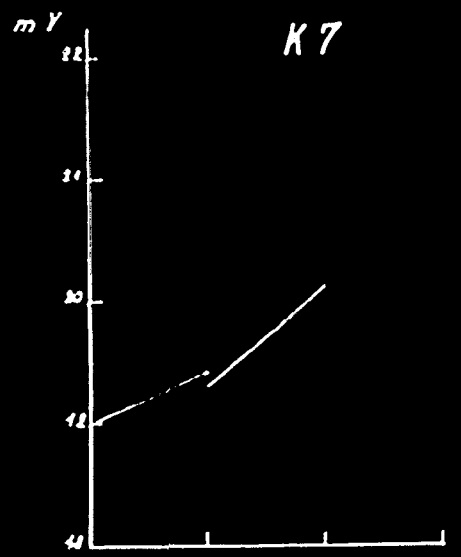
	I. Of.	II. Of.	III. Of.
K7	5058	5058	—
K8	5058	7846	7846
K5	7846	7846	7846



S A F E T Y A 2133

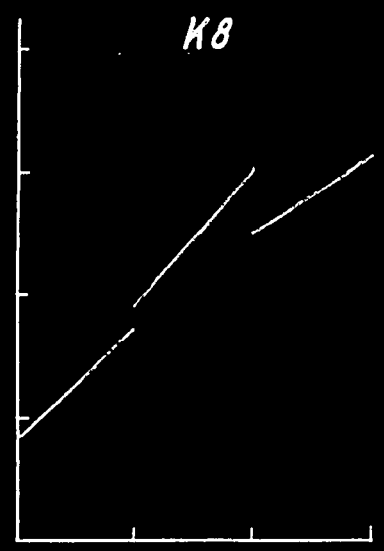
Hydrierwerke Pölitz A G

K 7



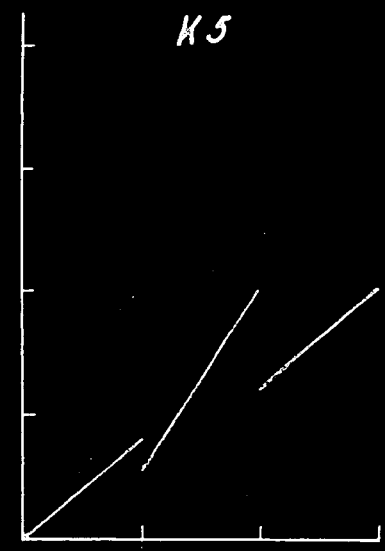
	Of. I	Of. II	Of. III
Temp.	(19°-19⁴)	(19³-20⁴)	——
Schaltung	5058	5058	——
Datum	3.4.43		
Mischung	65 : 35		
Penol-ablauf	25 %	—	—
Penole im Abstreifer	0,18		
Bi 165° im Ab str.	47 %		
IP	53,2°		

K 8



Of. I	Of. II	Of. III
(18⁹-19⁷)	(19⁹-21°)	(20⁵-21⁴)
5058	7846	7846
3.4.43		
65 : 35		
20 %	---	---
< 0,01		
34 %		
51,1°		

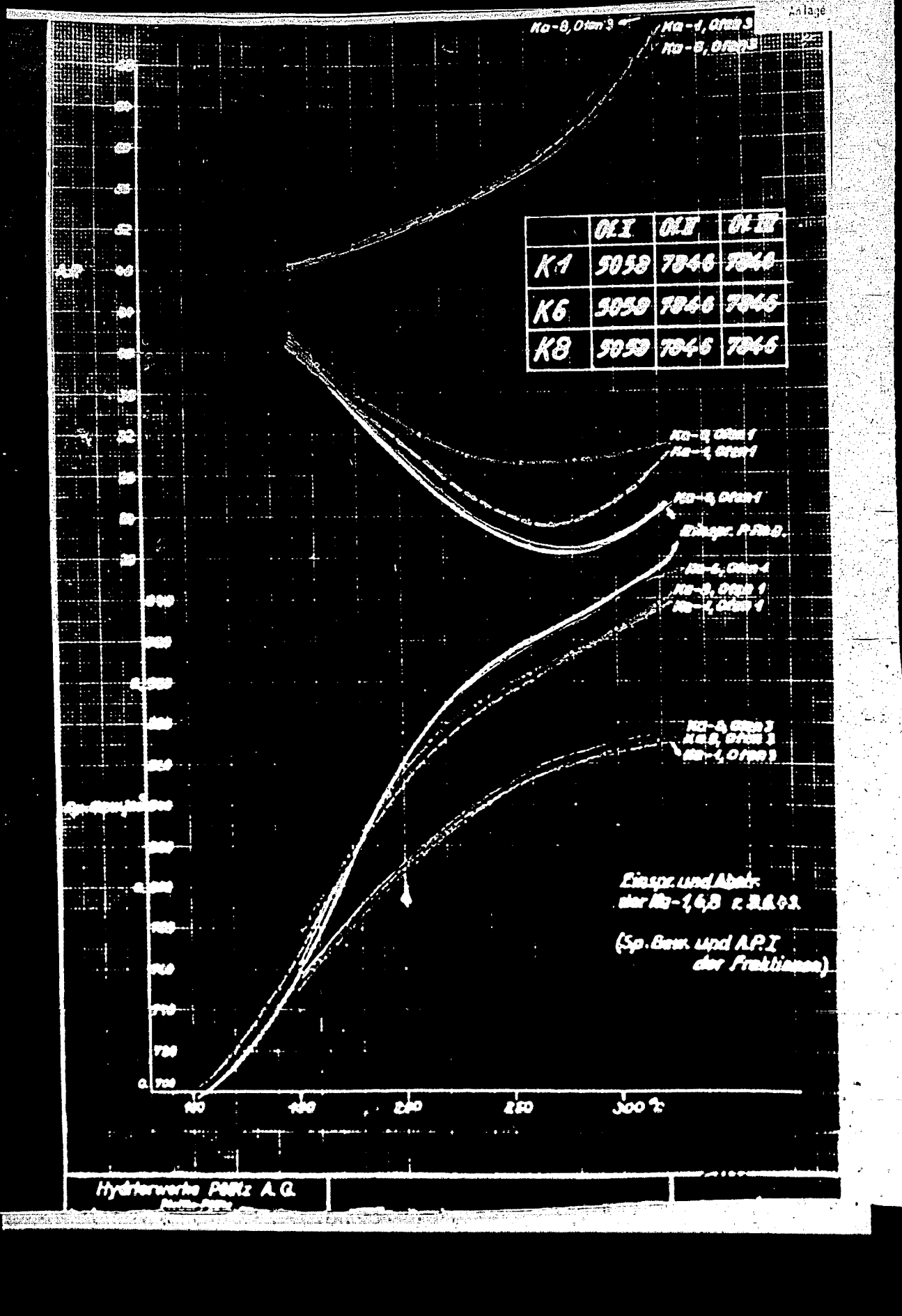
K 5



Of. I	Of. II	Of. III
(18°-18⁰)	(18⁶-20°)	(19²-20°)
7846	7846	7846
3.4.43		
65:35		
Ko. 60% End. 80%	—	—
< 0,01		
30 %		
45,6°		

zu Anlage 1, 2 u. 3

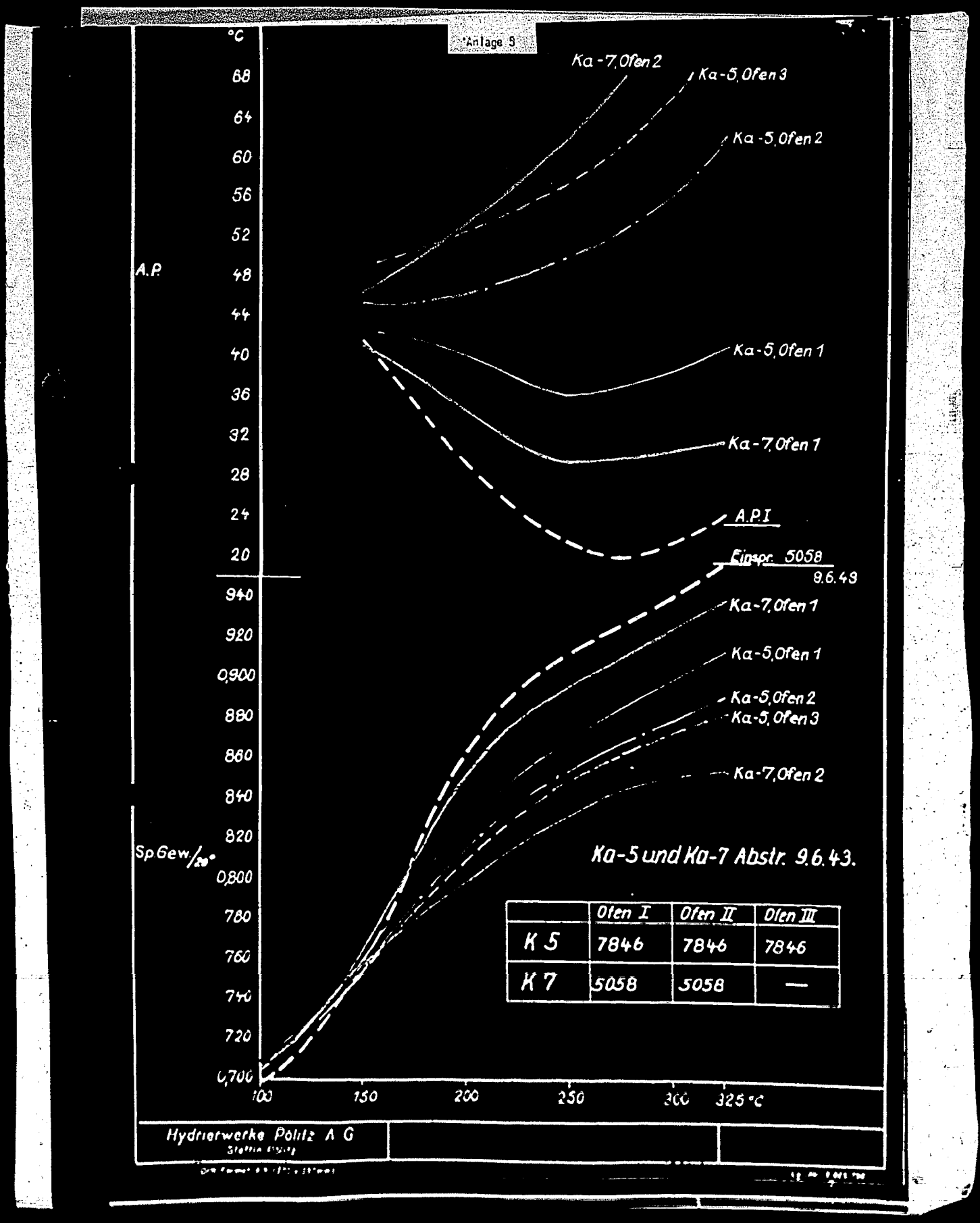
Anlage



	Of. I	Of. II	Of. III
K1	5058	7846	7846
K6	5058	7846	7846
K8	5058	7846	7846

Hydrierwerke Pölitz A. G.

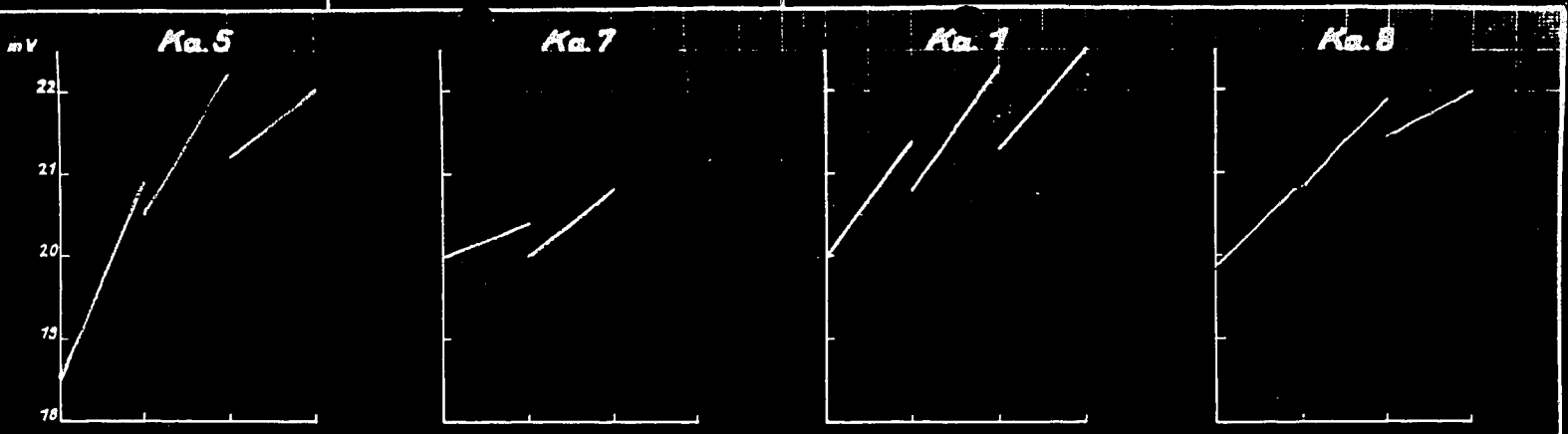
Anlage 5



Ka-5 und Ka-7 Abstr. 9.6.43.

	Ofen I	Ofen II	Ofen III
K 5	7846	7846	7846
K 7	5058	5058	—

Hydrierwerke Pölitz A G



	Ofen I	Ofen II	Ofen III
Temp.:	(18°-20°)	(20°-22°)	(21°-22°)
Schaltg:	7846	7846	7846
Datum:	9.6.43		
Mischung:	65:35		
Phenol-Abb.:	78%	—	—
Phenole im Abstreifer	<0,01		
Bl. 165° im Abstreifer	30%		
AP	56°		

	Ofen I	Ofen II	Ofen III
	(20°-20°)	(20°-20°)	-
	5058	5058	—
	9.6.43		
	65:35		
	35%	—	-
	0,08		
	50%		
	55°		

	Ofen I	Ofen II	Ofen III
	(20°-27°)	(20°-22°)	(21°-22°)
	5058	7846	7846
	9.6.43		
	65:35		
	20%	—	
	<0,01		
	35%		
	55°		

	Ofen I	Ofen II	Ofen III
	(19°-20°)	(20°-21°)	(21°-22°)
	5058	7846	7846
	9.6.43		
	65:35		
	27%	—	-
	0,01		
	39%		
	55,6°		

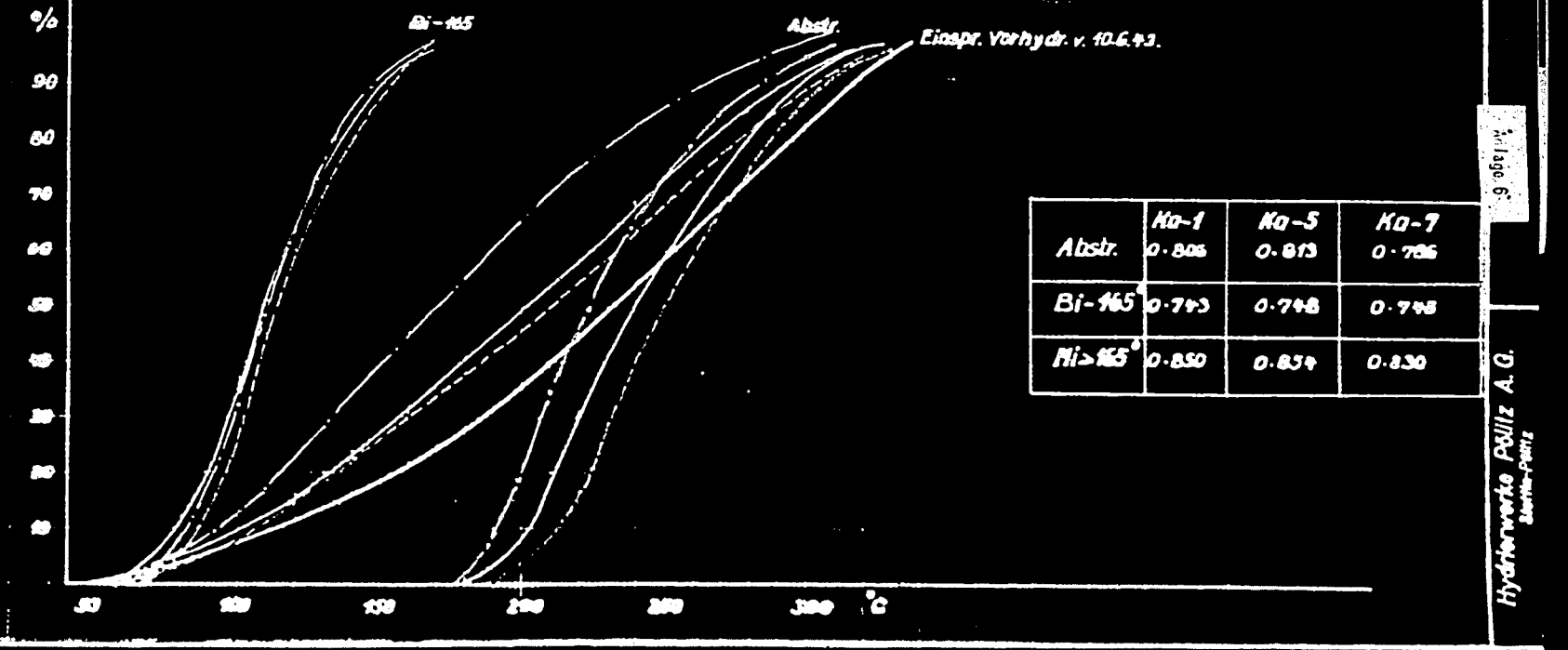
Zu Tagebuch Nr. 5

Vergleich der Vorhydrierungschem. 1,5,7 vom 10.6.43.

——— Ka-1 • 5058/7846/7846

– – – – – Ka-5 • 7846/7846/7846

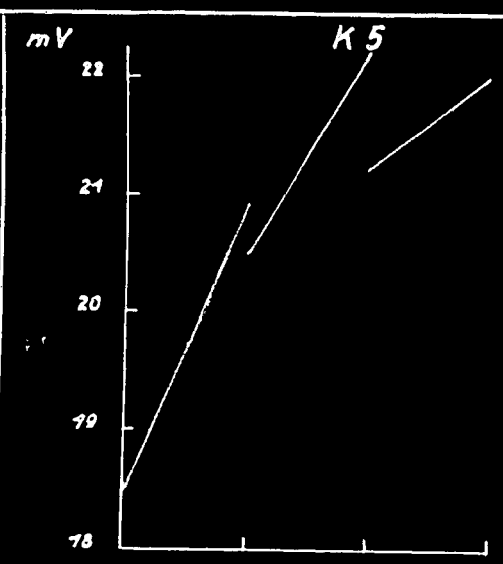
—·—·— Ka-7 • 5058/5058



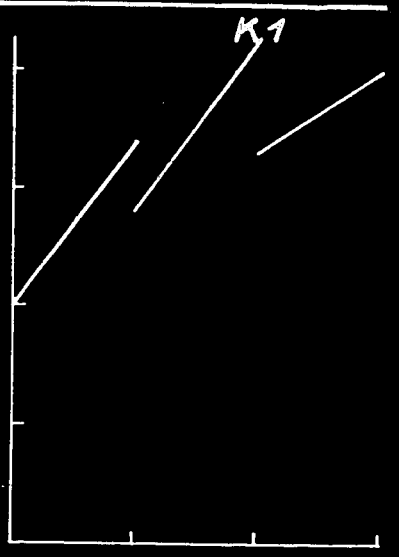
	Ka-1	Ka-5	Ka-7
Abstr.	0.805	0.813	0.795
Bi-165°	0.793	0.748	0.748
Ni-165°	0.850	0.854	0.830

Hydrierwerke Pölitz A.G.
Stettin-Pölitz

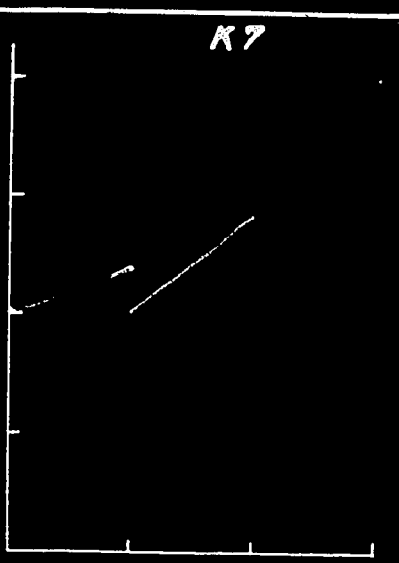
Hydrierwerke Pölitz A. G.
Stettin-Pölitz



	Of. I	Of. II	Of. III
Temp:	(18°-20°)	(20°-22°)	(21°-22°)
Schaltung:	7846	7846	7846
Datum:	10.6.43		
Mischung:	65:35		
Phenol-abbau:	80%	–	–
Phenole im Abstreifer:	0,01		
Di 165° im Abstreifer	30%		
Δ P	56°		

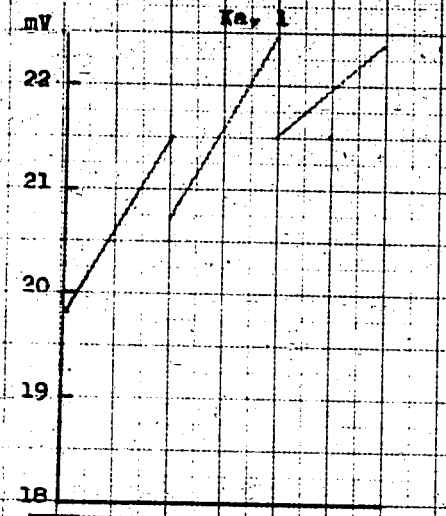


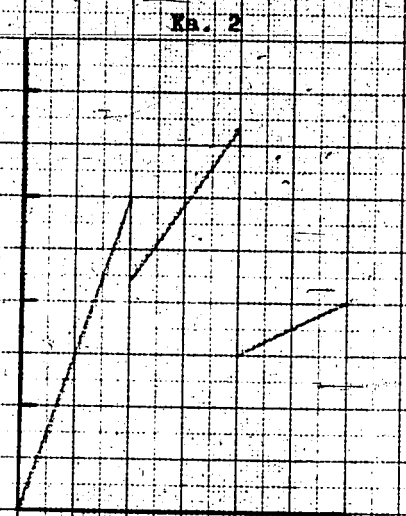
Of. I	Of. II	Of. III
(20°-21°)	(20°-22°)	(21°-22°)
5058	7846	7846
10.6.43		
65:35		
25%	–	–
0,01		
35%		
55°		

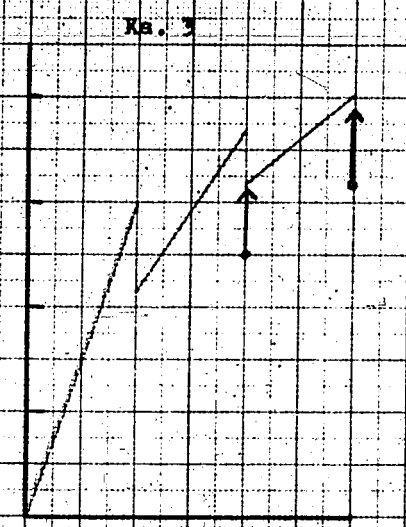


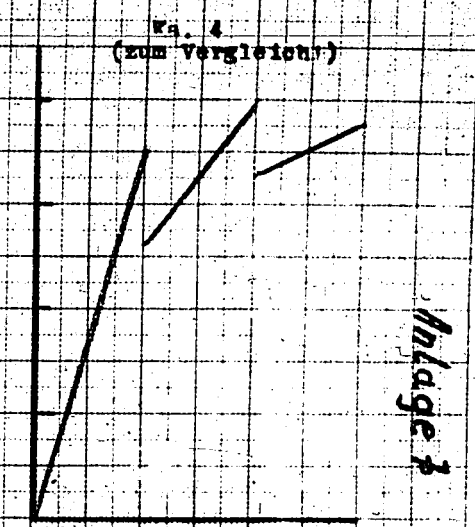
Of. I	Of. II	Of. III
(20°-20°)	(20°-20°)	–
5058	5058	–
10.6.43		
65:35		
36%	–	–
0,08		
50%		
54,6°		

Anlage 3









	Ofen I	Ofen II	Ofen III
Temp.:	$(19^{9}-21^{5})$	$(20^{7}-22^{4})$	$(21^{5}-22^{4})$
Schaltg.:	5058	7846	7846
Datum:	3.8.43 1100 h und 4.8.43 1500 h		
Mischung:	65 : 35		
Phenol-Abbau	30%	70%	
Phenole im Abstreifer	<0,01 %		
Bi. 165° im Abstreifer	33 %		

Ofen I	Ofen II	Ofen III
$(18^{0}-21^{0})$	$(20^{2}-21^{7})$	$(19^{5}-20^{0})$
7846	7846	5058
3. 8. 43 1100 h		
65 : 35		
75%	24,6%	0,4%
Selbst hier, wo Ofen III tief liegt		
<0,01 %		
38 %		

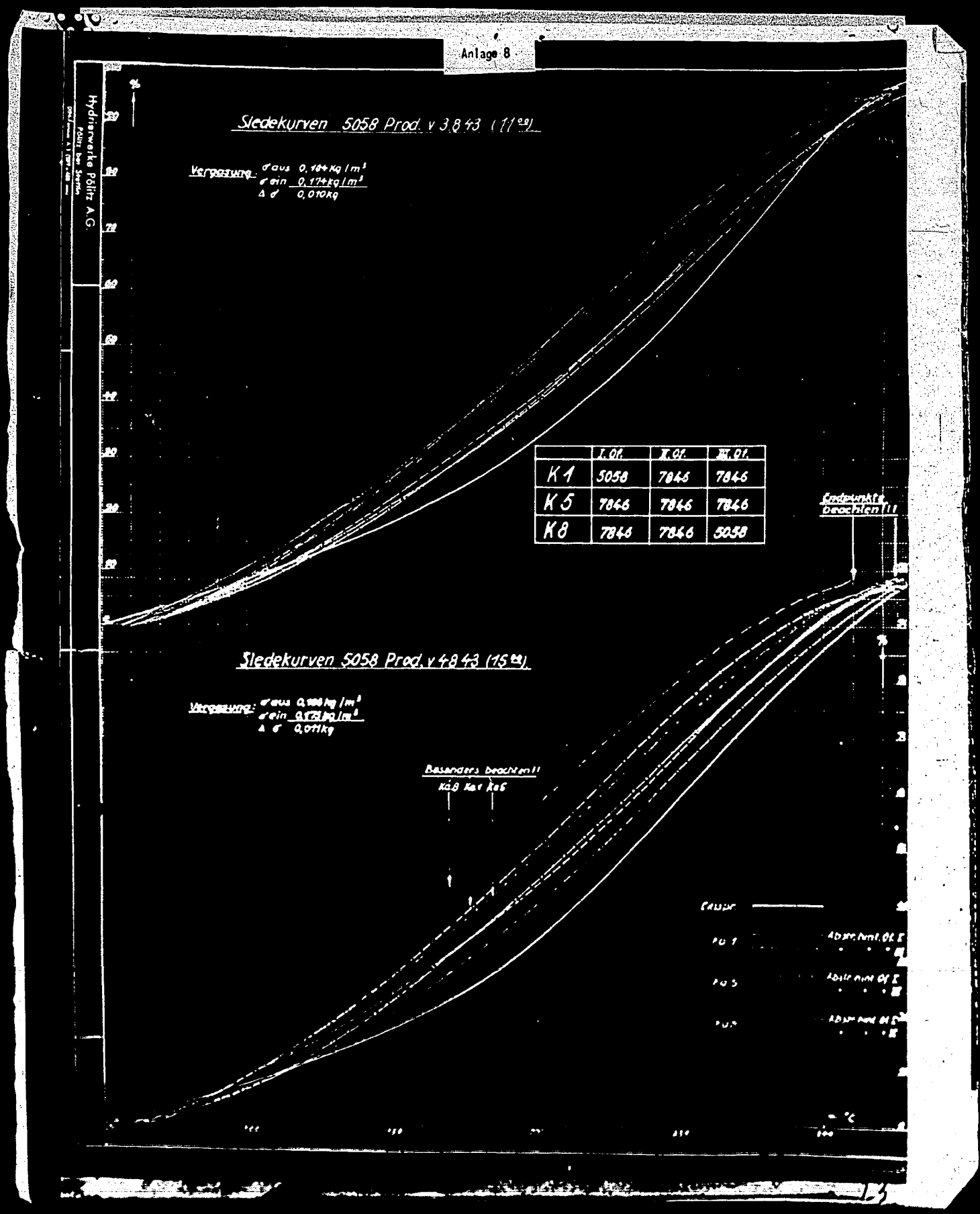
Ofen I	Ofen II	Ofen III
$(18^{0}-21^{0})$	$(20^{2}-21^{7})$	$(21^{2}-22^{0})$
7846	7846	5058
4. 8. 43 1500 h		
65 : 35		
93%	6,86%	0,14%
<0,01 %		
40 %		

Ofen I	Ofen II	Ofen III
$(18^{0}-21^{5})$	$(20^{6}-22^{0})$	$(21^{3}-21^{8})$
7846	7846	7846
3. 8. 43 1100 h und 4. 8. 43 1500 h		
65 : 35		
93%	-	-
<0,1 %		
33 %		

202

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Anlage 8



	I. Qt.	X. Qt.	III. Qt.
K 1	5058	7846	7846
K 5	7846	7846	7846
K 8	7846	7846	5058

Hochdruckversuche
Lu 558

(53)

28. 7. 1941. Rk/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Verarbeitung von Erdöl durch Druckdestillation und Hydrierung bei 50 atm.

Es liegen Versuche aus dem Jahre 1939 über Verarbeitung von Erdöldruckdestillat (Reitbrooköl) durch Hydrierung bei 50 atm vor. (Ausführlicher Bericht siehe Zusammenstellungen: Krönig 14.2.39 Nr. 14 2091, Krönig - Rank v. 4.3.39 Nr. 14 3021, Rank 1.4.1939 Nr. 14 3971).

Den Versuchen lag der Gedanke zu Grunde, aus Rohöl mit Apparaturen aus geschweißtem Rohrmaterial bei maximal 50 atm Qualitätsdieselöl herzustellen. Bezüglich Herstellung von Hochleistungskraftstoff mit Hilfe von 50 atm - Apparaturen können diese Versuche Anhaltspunkte und Grundlagen liefern.

1.) Zunächst wurde die Hauptmenge des im Rohöl vorhandenen Asphalten durch Druckdestillatio entfernt.

2.) Versuche, das Druckdestillat direkt in 50 atm-Gasphase zu verarbeiten, hatten keinen befriedigenden Erfolg. Die Versuche wurden mit Kat. 7211 (akt. Tonerde, getränkt mit Co, V_2 und Mo) und Kat. 6718 (WIWS) angestellt. Die Katalysatoren zeigten Abklingen; Spaltung, Aufhydrierung, sowie Aussehen des Anfallproduktes waren schlecht.

3.) Daraufhin wurde das Druckdestillat in einem Kurzversuch in Sumpfphase bei 50 atm verarbeitet (Ofentemperatur 453°, Durchsatz 0,8, 1 m³ Gas/kg Frischöl, 1 % aktivierte Grude getränkt mit 2 % MoO_3, 30 % Abschlammrückführung, gerader Durchgang ohne Schwerölrückführung). Der Versuch zeigte gute Ergebnisse: Neuleistung - 350° : 0,38, Vergasung 9,1 %, 3,2 % Abschlamm, 11,5 % Asphalt im Abschlammöl. Im Vergleich zu 23,1 % - 350° im Frischöl hatte der Abstreifer 72,7 % - 350° [1]. Das s-Mittelöl -350° hatte einen Anilinpunkt von 51,5°. Nach diesem Versuchsresultat kann mit großer Wahrscheinlichkeit vermutet werden, daß auch die Verarbeitung von

1) 18 % - 200°.

207

- 90561

getopptem Druckdestillat unter Rückführung des Schweröls in Sumpfphase bei 50 atm möglich ist.

Schätzung für diese Fahrweise:

Leistung 0,30 - 0,35
Vergasung 12 %
55 % Bi + Mi im Abstreifer.

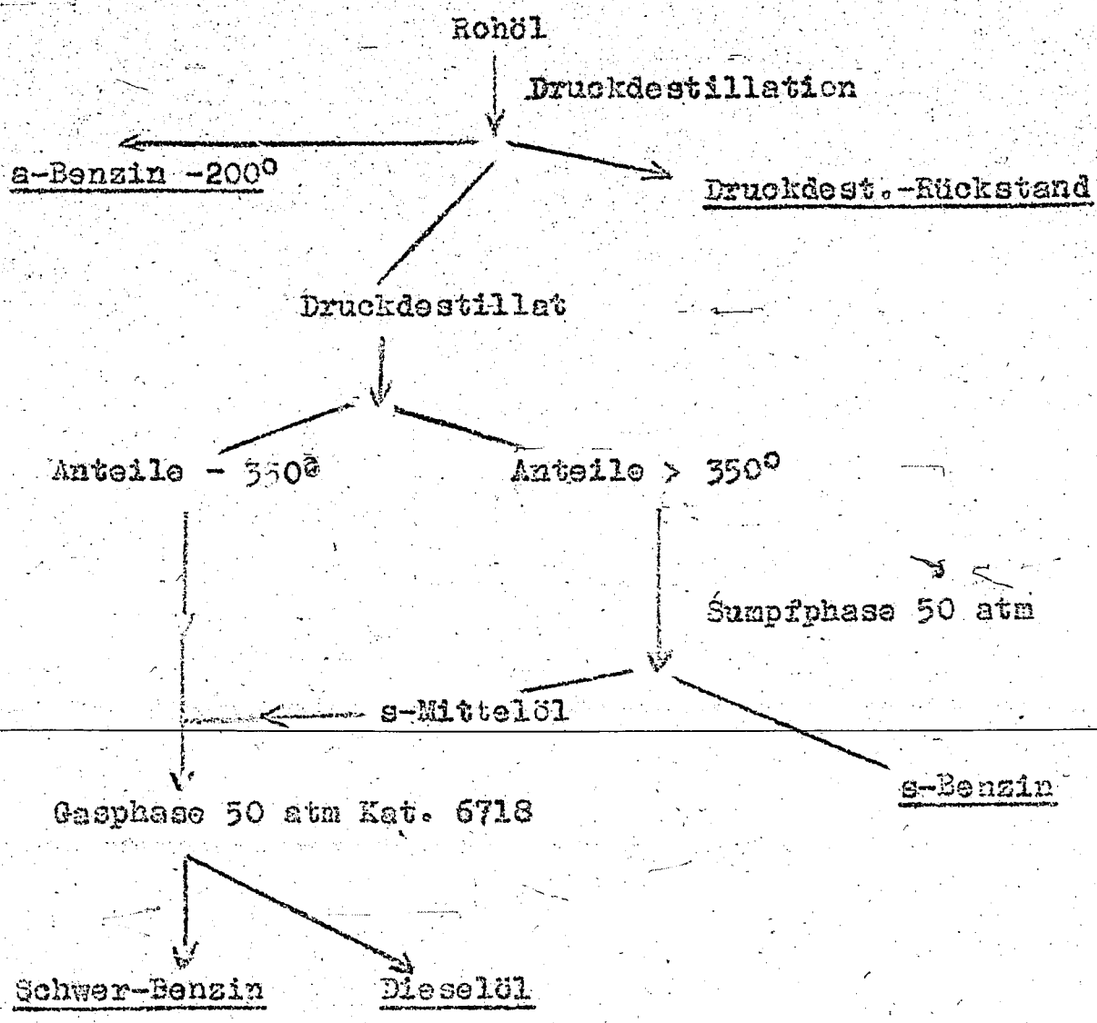
4.) Versuche, den Sumpfphaseabstreifer über Kat. 5058 bei 50 atm in der Gasphase zu hydrieren, sowie Sumpfphase-Mittelöl über Kat. 3510 zu fahren, verliefen unbefriedigend.

5.) Dagegen zeigte ein Versuch zur Gasphasehydrierung bei 50 atm von a-Mittelöl aus Druckdestillat über Kat. 6718 (NiWS) ein gutes Ergebnis. Mit Durchsatz 0,5, 3 m^3 Gas/kg Einspritzung, Ofentemperatur 339 - 356° und 1 % CS_2-Zusatz wurde im geraden Durchgang ein farbloses Anfallprodukt erhalten, das 17 % Benzin - 200° enthielt und im Mittelölteil einen Anilinpunkt von 70° hatte, gegen 49° im Einspritzprodukt. Die Vergasung war < 2 %.

6.) Erfolgreich verlief weiterhin ein 50 atm-Gasphaseversuch über Kat. 6718 mit einer Mischung (1:1) von a-Mittelöl aus Druckdestillat und s-Mittelöl aus Druckdestillat. Es wurde im geraden Durchgang mit Durchsatz 1,0 gefahren. Die Ofentemperatur lag gestaffelt zwischen 388 - 405°. Es wurden 3 m^3 Gas/kg Einspritzung gefahren und 1 % CS_2 zugesetzt. Das Anfallprodukt enthielt 1 % Benzin - 200° und hatte Anilinpunkt 61,5 gegen 54,5 im Einspritzprodukt. Die Vergasung war 1,3 % auf Einspritzung.

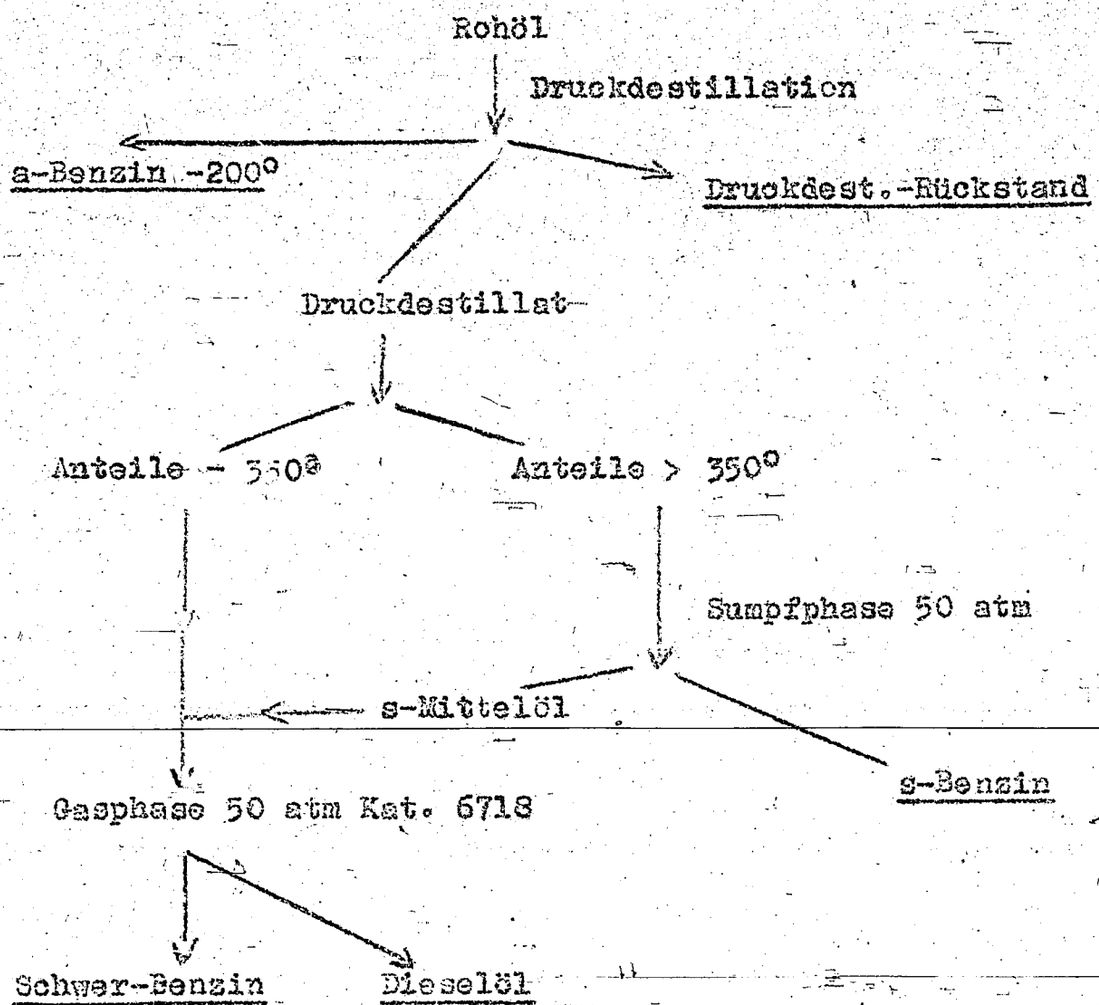
Zusammenfassung.

Im Jahre 1939 wurden Vorversuche für einen Verarbeitungsgang von Erdöl bei 50 atm Druck auf Dieselöl angestellt.



Zusammenfassung.

Im Jahre 1939 wurden Vorversuche für einen Verarbeitungsgang von Erdöl bei 50 atm Druck auf Dieselöl angestellt.



Hochdruckversuche
Lu 558

(54)

28.Juli 1941 Ps/R

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Wolframcarbid als Hydrierkontakt.

Zusammenfassung.

Wir erhielten durch Herrn Professor Houdremont von der Firma Krupp in Essen 2 Proben Wolframcarbid mit einem kleinen Nickelgehalt (2 %) zur Prüfung auf ihr Eignung als Hydrierkontakt.

Die Versuche, die mit einer Körnung von 4 bis 6 mm ausgeführt wurden, haben folgendes ergeben:

Wolframcarbid zeigt eine gewisse Hydrieraktivität, bewirkt aber nur sehr geringe Spaltung. Verglichen mit dem Tonerde-Wolfram-Nickel-Vorhydrierkontakt 7846 W ist die Hydrierwirkung wesentlich geringer, obwohl das Wolframcarbid je Raumeinheit etwa die 50 fache Wolfram-Menge enthält. Für die Verwendung als Katalysator kommt deshalb das Wolframcarbid als solches nicht in Betracht, sondern nur die Überführung in Wolframsäure und Verarbeitung zu verdünnten Kontakten.

Für die Benzinierung von Erdölmittelöl bei 200 at und 380 bis 435° ist Wolframcarbid völlig inaktiv.

Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit AP.-19° und 20 % Phenolen wird unter Vorhydrierbedingungen (435°, Durchsatz 1 kg/Liter Kat./Stde) bei 250 at zu einem Produkt mit AP + 5,5° und 6 % Phenolen, bei 600 at zu einem Produkt mit Ap + 41° und 0,6 % Phenolen aufhydriert. Demgegenüber liefert der Kontakt 7846 W bei 250 at ein Produkt mit weniger als 0,02 % Phenolen und Ap + 44°.

Unter Aromatisierungsbedingungen (500°, Durchsatz 1) werden bei 250 at nur etwa 15 % Benzin bis 160° (Leistung 0,12) mit ca 50 % Aromaten gebildet, bei 600 at wurden 24 % Benzin bis 160° (Leistung 0,24) mit nur 4 % Aromaten, bei einem Anilinpunkt des B-Mittelöls von + 44° erhalten. Entsprechend der starken Aufhydrierung bei 500° und 600 at ist unter diesen Bedingungen auch die Phenol- und Stickstoff-Raffination gut.

Bei den 250 at-Versuchen war Kontaktabklingen zu beobachten bei 600 at nicht.

gez. Peters

Gemeinsam mit:
Dr.v.Füner
Grassl
Günther
Rotter
Trofimow

10904 b

2 L

In der dritten Periode wurden annähernd die gleichen Ergebnisse wie in den ersten erhalten, eine erhebliche Schädigung der Kontaktaktivität durch das Fahren bei 250 at ist also nicht eingetreten, obwohl bei 250 at deutliches Abklingen festzustellen war.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Druck	600 atü		250 atü	
Temp.MV/°C	26,5/500°	22,5/433°	26,5/500°	22,5/433°
Anfall Sp.Gew.	0,822	0,860	0,896	0,900
A.P. gesamt	+ 44,0	+ 46,5	- 8	+ 5,5
A.P.über 150°	+ 44,0	+ 41,0	- 8	+ 9
Siedebeginn	90°	114°	114°	128°
% bis 150	24	10,0	12,0	6,0
180	38,5	21,5	27,0	16,5
200	54,0	31,5	35,0	28,0
225	71,5	46,5	50,0	44,0
275	93,0	82,5	78,5	70,0
300				
Endpunkt	287/96	310/98,5	318/98	320/99
Phenole	<0,02	0,6	0,4	6,0
Stickstoff	0,006	0,008	-	-

Im Vergleich zu anderen Wolframkontakten enthält das Wolfram-Carbid ein Vielfaches der Wolframmenge wie folgende Zahlen zeigen:

Kat. Nr.		Schüttgewicht	kg/W/m³
8225	Wolframcarbid	6,0	5 700
5058	Wolframsulfid	2,55	1 890
7846 W (8149)	akt.Tonerde 10 WO_3 3Ni	0,93	120
6434	Terrana HF 10 WS_2	0,65	48

Versuchsbericht.

Es wurden 2 Proben angeliefert und zwar:

1.) Pulver (100 Maschensieb)
2.) 8-12 mm Körnung.

Da das Pulver ohne vorherige Verformung zu grösseren Pillen oder Körnern als festangeordneter Kontakt nicht infrage kommt, wurde aus der 8-12 mm Körnung eine 4-6 mm Körnung für Versuche in 50 bzw. 200 cm^3-Öfen hergestellt.

I. Benzinierung.

Ofen 9/Blatt 4034

Bei 200 at wurde Bruchsaler Gasöl + 0,75 % CS_2-Zusatz (wie bei Kontakt 6434) mit Durchsatz 2 bei 19,5 MV angefahren und die Temperatur nach und nach auf 22,5 MV (434°) erhöht. Das Produkt wurde durch diese Behandlung praktisch nicht verändert:

	Einfüllprodukt	Anfall bei 22,5 MV
Spez. Gewicht	0,806	0,805
A.P.	+ 72	+ 71,5
Siedebeginn	162	138
Endpunkt	337°	332°

II. Aromatisierurg bei 600 und 250 at.

Ofen 325 / Blatt 4063

Der Ofen wurde mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven P 1271 und 0,5 % CS_2-Zusatz, in Mischung 1:1 mit einem B-Mittelöl vom Ap-20° bei 25,0 MV und Durchsatz 0,5 angefahren. Die Temperatur wurde dann auf 25,5 und 26,5, der Durchsatz auf 0,8 und 1,0 erhöht. Unter diesen Bedingungen wurde mit einer 160° Benzinleistung von nur 0,19 ein Benzin mit nur 5 % Aromaten und 30 % bis 100° erhalten. Der Versuch wurde darauf ohne Rückführung mit P 1271 allein fortgesetzt und zwar je 2 Tage

1.) bei 600 at und 26,5 MV
2.) bei 250 at und 26,5 MV
3.) bei 600 at und 26,5 MV
4.) bei 600 at und 22,5 MV
5.) bei 250 at und 22,5 MV.

212

Hochdruckversuche
Lu 558

14. Juni 1941 Gth/R

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

(55)

Vorhydrierung von Leuna-Verflüssigungs-Bi+Mi mit dem neuen Tonerde-Molybdän-Nickel-Kontakt 7846. Versuche in 200 ccm-Öfen.

Zusammenfassung.

1.) In 4 längeren Versuchen wurde die Eignung des Kontaktes 7846 für die Vorhydrierung von Verflüssigungsbenzin und - Mittelöl aus Leuna geprüft.

2.) Bei 434°C, Wasserstoff/partialdruck 195 atü und Schwefelung des Öls mit 0,65% S wurde mit Kontakt 7846 allein ein B-Produkt erhalten, das ebensogut aufhydriert, besser raffiniert und besser benzinierbar wa als das 5058-B-Mittelöl aus Leuna.

3.) Bei einem Grossversuch in Kammer 501 (und ebenso im Parallel-Klein-Versuch) wurden bei nur 180 at H_2-Teildruck und Schwefelung des Öls mit nur 0,2 % S ungenügende Ergebnisse erhalten. Bei 193 bzw. 210 at H_2 wurden genügende bzw. sehr gute Ergebnisse erhalten, ~~auch ohne Schwefelung des Öls.~~(Kurvenblatt II)

4.) Schaltet man dem 7846 33 % seines Volumens 5058 vor, so werden auch mit 0,3% S im Öl (Kleinversuch) bei 195 at H_2-Druck s ehr gute Ergebnisse erhalten. Ein Grossversuch mit dieser Kontakt-Kombination soll jetzt in Leuna anlaufen. Leuna hat zwar bisweilen nur 185 at H_2-Partialdruck, dabei aber 0,3% H_2S im Kreislaufgas (Ofeneingang), was einer Schwefelung des Öls mit 1,2% S entspricht. In chemischer Hinsicht ist demnach bei diesem Grossversuch ein s ehr gutes Ergebnis zu erwarten.

5.) Wird der 7846 geschwefelt (Kat.7878), so wird(bei 195 at H_2-Druck) <u>auch ohne 5058</u> ein sehr gut aufhydriertes, raffiniertes und benzinierbares Produkt erhalten, auch wenn das Öl nur mit 0,3% S geschwefelt wird. Der Kleinversuch lief 4 Wochen ohne Abklingen (Kurvenblatt I).

6.) Auf Grund der Ergebnisse der Kleinversuche ist anzunehmen, dass in Leuna der Kontakt 7846 (geschwefelt) auch ohne vorgeschalten 5058 eingesetzt werden könnte. Dabei sind sogar noch bessere

19231

Ergebnisse hinsichtlich Benzinierbarkeit des B-Produkts zu erwarten als sie jetzt mit 5058 erhalten werden, sofern der H_2-Teildruck am Ofeneingang nicht unter 190atü sinkt.

gez. Günther

Gemeinsam mit:
Dr. Peters
" Grassl
" Rotter
" v.Füner
Trofimow
" Fürst
" Löcker
" Dehn
" Meier

Vorhydrierung von Leuna-Verflüssigungs-Bi+Mi mit dem neuen Tonerde-Molybdän-Nickel-Kontakt 7846. Versuche in 200 ccm-Öfen.

Nachdem die hervorragende Eignung des Kontaktes 7846 für die Vorhydrierung von Steinkohle-Verflüssigungsmitteln bei 250 at erwiesen war, würden auch Versuche unternommen, den Kontakt für die Vorhydrierung von Braunkohle-Verflüssigung bei 200 at einzusetzen.

Im Laufe der Versuche, die sich über die Zeit von Oktober 1940 bis Mai 1941 erstreckten, wurden verschiedene Chargen der Leunaer Verflüssigung (Bi+Mi'Öl) eingesetzt, die sich nicht wesentlich voneinander unterschieden.

Die Eigenschaften der Produkte (P 1251) waren im Mittel:

spez.Gew.:		0,900/20°
AP.		+ 14°C
Phenolgehalt:		14 %
Siedebeginn:		69°C
% - 100°C		6
% - 150°C		15
% - 180°C		23
% - 200°C		29
% - 225°C		43
% - 250°C		57
% - 275°C		71
% - 300°C		84
% - 325°C		95
Siedeende		333°/99%
Spez.Gew.entph.		0,880
AP. entph.		+ 19°C
Unges. KW.		17 %
% C		84,89
H		10.44
O		3,81
N		0,47
S		0,39
H/100 C		12,30
H disp./100 C		11,59
AP./sp.Gew.	150-180°C	20/804
	180-210°C	17/846
	210-230°C	16/879
	240-270°C	15/918
	280-310°C	24/940

Versuch mit 7846 bei 20 MV.

I: In einem ersten Versuch (Ofenblatt 3623) wurde das Produkt bei 210 at (205 at H_2) und 20 MV = 392°C mit Durchsatz 0,8 über 7846 verarbeitet. Dem Produkt wurde 1 % CS_2 zugesetzt und je kg Produkt 3 cbm Gas gefahren.

Ebenso wie mit Steinkohle-Verflüssigung zeigte sich auch hier eine Aktivitätszunahme des Kontaktes in den ersten Tagen. Am 6. Tag hatte das Anfall-Mittelöl AP. + 41°C, am 12. Tag AP. +45°C, am 21.Tag ebenfalls AP. 45°C. Vom 6.-21. Tag wurde das Anfallprodukt gesammelt und später das M'Öl daraus benziniert.(Blatt 3658). Über die Eigenschaften des Anfalls, des Benzins und des Mittelöls daraus orientiert Tabelle I, Spalte 2. Die Ergebnisse müssen mit denen der 5058-Vorhydrierung verglichen werden.(Tabelle I, Spalte 1). Auf die Durchführung eines 5058-Vergleichs-Versuches wurde verzichtet, da uns der 5058-Abstreifer von Leuna (P 1424) zur Verfügung stand. Dieser enthält mit 32 % -150°C wesentlich mehr Benzin als der 7846-Abstreifer mit 14%-140. Das Mittelöl vom 7846 ist mit AP. 43,5°C schwächer aufhydriert als das vom 5058 mit AP. 48 °.[1] Das 7846-B-M'Öl ist aber bedeutend besser raffiniert als das 5058-B-M'Öl, wie der Gehalt an Phenolen und Kjeldahl-Stickstoff ausweist. Die Benzinierbarkeit des 7846-B-M'Öls aber war wesentlich schlechter als die des 5058-B-Mö1s.

Versuch mit 7846 bei 22,5 MV.

II: In einem zweiten Versuch wurde bei höherer Temperatur (434°C) und sonst nur wenig veränderten Bedingungen (200 at, 0,75%CS_2 im Öl) gearbeitet.(Blatt 3572 d). Der H_2-Partialdruck (195 at) war hierbei (ebenso wie bei allen folgenden Versuchen) ebensohoch wie in Leuna. Gegenüber dem Versuch I bei 392°C wurde bessere Aufhydrierung sowie noch bessere Phenolreduktion bei etwa gleicher N-Raffination erreicht. Die Spaltung lag ebenfalls höher. Gegenüber 5058 / Leuna bestehen folgende Unterschiede: Im Anfall wird beim 7846 nicht ganz so viel Benzin erhalten. Das Mittelöl ist ebensohoch aufhydriert wie beim 5058, hat dieselbe Siedekurve und denselben N-Gehalt, aber enthält viel weniger (ca. 1/100) Phenole. Im Kurzversuch (12 Tage) war die Benzinierbarkeit des Mittelöls vom 7846 (Blatt 3745) besser als die des 5058-B-M'Öls Leuna (Blatt 3706).

Ab 14.12.40 lief Versuch II mit Kreislaufgas von Ka 501 (H_2-Teildruck 179-210 at,) als Erallelversuch zum Grossversuch in Ka 501.

---

[1] Das Mittelöl des 5058-Abstreifers aus Leuna hatte nach hiesigen Untersuchungen AP.48 C; Leuna gab brieflich AP. 55 C an.

Das Produkt wurde zuerst mit ca. 0,2% S entspr. ca. 0,25% CS_2, später garnicht mehr geschwefelt.[2] Die AP.-Kurve (Kurvenblatt II) zeigt die hohe H_2-Druckempfindlichkeit der Aktivität des 7846 (87. und 95. Betriebstag) sowie die Abhängigkeit der Hydrierwirkung vom H_2S-Partialdruck am Kontakt (78. Betriebstag).

Auf Grund der dabei erhaltenen Ergebnisse wurde geschlossen, dass der 7846 kein ausreichender Ersatz für den 5058 in Leuna sei, und es wurde deshalb ein dritter Versuch durchgeführt, bei dem der Kontakt-Raum (in zwei Öfen) zu 25 % mit 5058 und 75 % mit 7846 gefüllt war.

III. Versuch mit 5058/7846 in zwei Öfen.

Vor 200 ccm eines schon 5 Monate in Betrieb befindlichen 7846 waren 66 ccm eines 2 Monate alten 5058 geschaltet (Blatt 3572 f). Das Gesamtsystem wurde bei 200 at (195 at H_2) mit Durchsatz 0,8 bei 3 cbm Gas/kg Öl belastet. Dem Öle wurde nur 0,4% CS_2 zugesetzt. Der 5058 wurde bei 408°C, der 7846 bei 434°C betrieben. Mit sehr guter Konstanz wurden ca 26 % Bi -150°C im Anfall erhalten. Das Mittelöl hatte den hohen AP. + 51°C. Es war ausgezeichnet raffiniert. In einem Versuch von 1 Monat Dauer liess es sich ohne Abklingen sehr gut benzinieren (Ofenblatt 3908). Die Benzinierbarkeit war ebensogut wie die des mit 0,75% CS_2 erhaltenen 7846-B-M'öls und damit wesentlich besser als die des 5058-B-Möls aus Leuna.

IV: Versuch mit betriebsmässig geschwefelten 7846 (=7878).

Nach Versuchen mit Scholvener Mittelöl schien es so, als ob geschwefelter 7846 mit Erfolg da zu verwenden ist, wo (wegen ungenügender Schwefelungsmöglichkeiten besonders beim Anfahren) der bisher verwendete oxydische 7846 nicht eingesetzt werden kann. Daraufhin wurde mit einem geschwefelten 7846, über den schon während 12 Tagen Scholvener Mittelöl verarbeitet worden war, Leuna-Verflüssigung vorhydriert. (Blatt 3933b). Die Bedingungen wurden dabei bis auf die Schwefelung des E.P. ebenso eingestellt, wie bei Versuch II. Dem Produkt wurden nur 0,4% CS_2 zugesetzt. Der Anfall enthielt 23%-140, das Mittelöl (AP. 49) war gut aufhydriert, die Raffination wiederum hervorragend.

---

[2] Da uns bekannt war, dass in Leuna das B-Möl nicht geschwefelt wird, nahmen wir an, dass der H_2S-Gehalt des Leunaer Kreislaufgases nicht höher als 0,1% sei, also bei Vergleichsversuchen in Lu dem Öl nicht mehr als 0,4% CS_2 zugesetzt werden dürfen. Diese Ansicht hat sich inzwischen als irrig herausgestellt. Leuna hat 0,3% H_2S im Kreislaufgas entsprechend 1,4% CS_2 im Öl. (Vgl. Bericht 18743i).

Der Kontakt arbeitete 20 Tage lang völlig konstant. Das Mittelöl liess sich sehr gut benzinieren (Blatt 3996). Nach diesem Versuch kann geschlossen werden, dass der 7846 in geschwefelter Form auch ohne 5058 in Leuna eingesetzt werden könnte. Die Bedingungen dieses Versuches sind sogar teilweise noch schärfer gewesen, als es die in Leuna sind; denn in Leuna ist der H_2S-Partialdruck im Kontaktraum ca 3 mal so hoch als ursprünglich angenommen und im vorstehend beschriebenen Versuch eingestellt (siehe Fussnote 2) Seite 5).

Für alle 4 Versuche kann gemeinsam gesagt werden:

a) Die Vergasung in der Vorhydrierung bewegt sich zwischen 1 und 3 % (Versuchsfehlergrenze) auf eingesetztes a-Produkt und ist damit etwa ebenso hoch (vielleicht auch etwas niedriger) als beim 5058.

b) Die ausgebauten Kontakte sahen immer sehr gut aus, auch bei einem Versuch von ca 1/2 Jahr Dauer. Niemals fiel in nennenswerten Mengen Staub an. Die chemische Untersuchung der ausgebauten Kontakte ist noch nicht abgeschlossen.

Auf Tabelle I finden sich die Ergebnisse der verschiedenen Vorhydrierungen, auf Tabelle II die Eigenschaften der B-Mittelöle. Tabelle III enthält die Ergebnisse der 6434 Versuche, Tabelle IV die Qualitäten der Mischbenzine aus 6434- und Vorhydrier-Stufe.
Die Tabelle I und II wurden schon im vorstehenden Text diskutiert.

Tabelle III zeigt über das bisher gesagte hinaus, dass die Wahl des Vorhydrierungskontaktes bzw. der Vorhydrierbedingungen entscheidend ist für die Temperatur, bei der die Benzinierung durchgeführt werden muss und für die dabei erzielte Leistung und ev. auch Vergasung. Hingegen besteht praktisch kein Einfluss auf die Qualität der 6434-Benzine. Die O.Z. des Benzins vom Versuch II erscheint unwahrscheinlich.
Tabelle IV zeigt, dass bei den Versuchen mit 7846 etwas weniger Vorhydrierbenzin anfiel als in Leuna m. 5058. Mit vorgeschaltetem 5058 wurde dabei etwas mehr Vorhydrierbenzin erhalten als mit 7846 allein. Dies wirkt sich so aus, dass das Fertigbenzin in Leuna 35 %, beim Kleinversuch mit 7846 (geschwefelt) allein 28% Vorhydrierbenzin enthält. Ein diesbezüglicher Einfluss auf die Qualität der Fertigbenzine

konnte nicht festgestellt werden bzw. fällt in die Versuchs-Fehlergrenze.

Kurvenblatt I gibt den Versuchsverlauf der Vorhydrierung mit geschwefeltem 7846 allein wieder.

Kurvenblatt I gibt den Versuchsverlauf der Vorhydrierung mit geschwefeltem 7846 allein wieder.

Tabelle I.

Vorhydrierung von Leuna - Verfl.-M'öl + Bi.

Kontakt Vorhydrierung in	5058 Leuna	7846 Lu	7846 Lu	5058/7846 Lu	7878 Lu
Druck at	230	210	200	200	200
H_2-Partialdruck at	195	205	195	195	195
Temperatur °C	je nach Alter des Kontaktes	392	434	408/434	434
Durchsatz kg/l/h	-	0,8	0,8	0,8	0,8
cbm Gas /kg Öl	-	3,0	3,0	3,0	3,0
Schwefelzusatz(%CS_2)	1,4	1,0	0,75	0,4	0,4
Anfall: spez.Gew.	-	0,830	0,818	0,810	0,820
AP.	-	43	48	48	47
Phenolgehalt	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Siedebeginn	-	97	80	75	80
% - 150	-	88	22	26	22
% - 180	-	33	37	41	36
% - 225	-	57	62	65	58
Siedeende	-	320	322	320	318
% Vergas./Einspr.	?	1,1	ca 1,2	1,2	2,7
Benzin: % i.Anfall	32/150	14/140	24/150	26/150	23/140
spez.Gew.	734	750	740	735	738
AP. I/II	44/54	42/49(?)	41/50	44/53	44/51
Siedebeginn	60	78	62	54	66
% - 100	47	43	46	58	58
Siedeende	161	139	158	150	145
O.Z.Motor	65	64,5	64,7	64,5	62
J.Z.	0,9	-	3,5		
Mittelöl: % i.Anfall	68/150	86>140	76>150	74>150	78>140
spez.Gew.	0,843	851	844	840	842
AP.	48	43,5	48,5	51	49
Phenolgehalt %	1,17	0,03	u.0,02	u 0,02	u 0,02
N-Gehalt %	0,009	0,007	0,010	0,010	0,005
N als mg NH_3/l	9	-	-	5 mg	-
Siedebeginn	161	157	149	156	142
% -225°	51	45	51	51	50
Siedeende	311	317	318	320	320
Benzinierbarkeit:	genügend	schlecht	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Temperatur °C	392	392	390	388	390
Bi-Leistung -150°C	0,73 rutscht schwach	0,67 rutscht	0,79 konstant.	0,76 konstant.	ca 0,80 konstant
Vorhy:Ofen/Datum	in Leuna	329/Nov. 1940	16/Dez.40	16/3.41	1/4.194
Blatt	-	3623	3572 d	3572 f	3933 b

Tabelle II.

P 1251 - B'Mittelöle.

Von Versuch	Vergleichs-	I	II	III	IV
Produkt	P 1424 > 150° = 5058 -B'Öl Leuna	P 1251-7846-B-M'Öl>150 v.Of. 329 vom 24.10.-8.11.40 (7846 b.20 MV)	P 1251-7846-B-M'Öl>150 v. Ofen 16 v. 29.11.-13-12-40(7846 bei 22,5 MV)	P 1251 - (5058+7846) - B-M-Öl>150 v.Of. 16 v. 1.-18.3.41	P 1251-7878 B-M'Öl>150 von Ofen 1 v.23.4.-4.5. 1941
spez. Gewicht	0,845	0,851	0,844	0,840	0,842
AP.	+ 48	43,5	48,5	51	49
Phenolgehalt %	1,2 %	0,03 %	u 0,02	u 0,02	u 0,02
N- Gehalt:					
a.) Methode Lu:%N/Öl	0,009	0,007		0,007	0,005
b.) " Me:mg NH_3/l Öl	9	-		-	
Siedebeginn	161°	157°		156°	142°
- 150°	10	9		10	16
- 200°	27	25		27	33
- 225°	51	45	51	51	50
- 250°	71	64	68	68	68
- 275°	86	81	82	83	81
- 300°	95	93	93	92	91
- 325°	-				
Siedeende	311/99	317/99	318/98,5	320/98,5	320/99,0
Elementaranalyse					
% C	-	-	-	86,77	-
% H	-	-	-	13,20	-
% O	-	-	-	0,00	-
% N	-	-	-	0,07	-
% S	-	-	-	0,02	-
J.Z.	-	-	-	1,35	-
Benzinlerbarkeit	genügend	schlecht	sehr gut	sehr gut	sehr gut

1,2

Tabelle III:

Ergebnisse der 6434 - Versuche.

Versuch:	Vergleichs I	II	III	IV
Einspritz-Produkt	P 1424 v. 28.10.40 >150° (5058-B'Öl aus Leuna)	P1251-7846 20MV-B-Öl >150 v.Of. 329 v.24. 10.-8.11. 1940	P1251-7846 22,5MV-B-M'Öl>150 v.Of.16 v. 29.11.-13. 12.1940	P1251-5058=7846-B-M'Öl >150 v.Of. 16 v. 1.-18.3.41	P1251-7846 B-M'Öl > 150 v.Of.1 v.23.4.- 4.5.1941
spez.Gew. /20°C	0,843	0,851	0,844	0,840	0,842
Anilinpunkt °C	48	43,5	48,5	51	49
Siedegrenze °C	161-311	157-317	149-318	150-320	142-320
Phenolgehalt %	1,20	0,03	u 0,02	u 0,02	u 0,02
N-Gehalt %	0,009	0,007	0,010	0,007	0,005
Kontakt	6434 TPi	6434TPi	6434TPi	6434TPi	6434TPi
Druck atü	200	200	200	200	200
Temperatur °C	400	392	382	388	392
Durchsatz kg/l/h	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Spez.Gew.Anfall/20°C	0,748	0,746	0,754	0,746	0,756
Benzinkonzentration	50	49	56	50	50
Leistung (C_4-frei)	0,69	0,67	0,79	0,69	0,65
% Vergasung / B (C_4-frei) + %	23,0	21,5	18,0	21,0	20,0
Benzin Spez.Gew./20°C	0,727	0,725	0,732	0,722	0,732
" Anilinpunkt °C	49	48	49	49	48
Siedebeginn	60	39	52	51	56
% - 70°C	6	15	8	17	9
% - 100°C	46	53	50	56	55
% - 150°C	94	-	93	-	-
Endpunkt	159	145	151	142	148
Dampfdruck	0,40	0,51	-	-	ca. 0,45
Zusammensetzung					
% Paraffine	52	51	52	51	49
% Naphthene	39	40	40	40	42
% Aromaten	8	8	7	8	8
% Ungesättigte	1	1	1	1	1
OS. Mot.	73	73,5	68,5(?)	73,5	73,5
Mot. + 0,12 Blei	88,5	-	87,5	-	-
Mittelöl spez.Gew./20°C	0,807	0,810	0,814	0,806	0,812
" Anilinpunkt °C	45	44	46	47	50
Ofen / Datum	7/33.12. 1940	13./28. 11.1940	3/30.12. 1940	5/2.4.41	11/19.5. 1941
Betriebsstunden	430	500	190	310	270
Ofenblatt	3706	3658 b	3745	3908	3996
Bemerkungen	klingt noch schwach ab	klingt ab sp.b.400° ab 33%Bl. [illegible]	klingt noch schw. ab	konstant	konstant

Tabelle IV.

Eigenschaften der Mischbenzine Vorhydr. / 6434.

Versuch	Vergleichs-	I	II	III	IV
Vorhy-Kontakt	5058(Leuna)	7846 (20MV)	7846 (22,5 MV)	5058+7846	7878=7846 geschw.
AP des B-M'öls	48	43,5	48,5	51	49
6434:Temperatur(°C)	400	392	382	388	392
Leistung	0,69	0,67	0,79	0,69	0,65
Vergasung	23	21,5	18	21	20
6434-Benzin:%-100°C	46	53	50	66	55
Siedeende	159	145	151	142	148
Mischung:Teile Vorhybi	35	18	nicht her-	32	28
Teile 6434+Bi	65	82	gestellt	68	72
Spez.Gew.	0,724	0,731	-	0,724	0,734
AP.	48	47	-	48	47
Siedebeginn	58	47	-	53	58
% - 70°	10	10	-	14	4
% - 100	52	52	-	62	53
% - 150	95	-	-	-	-
Siedeende	154	144	-	148	147
Dampfdruck	0,42	0,46	-	-	
% Paraffine	48	46	-	48	46
Naphthene	44	45	-	43	45
Aromaten	7	8	-	8	8
Ungesättigte	1	1	-	1	1
O.Z. Motor	70,5	72	-	72	70,5
M 0,09	-	-	-	-	-
M 0,12	-	86	-	90,5	90
Jodzahl	unter 1	0,8	-	0,4	

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

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

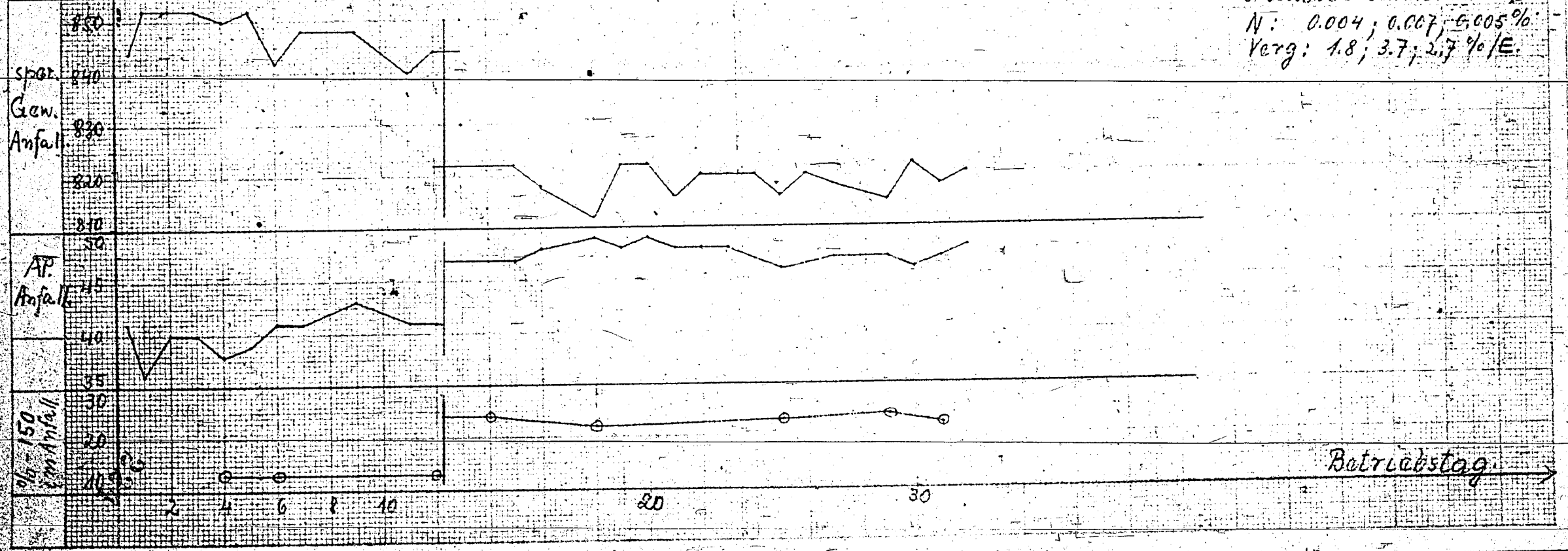
Verlauf des Versuches mit Kont. 7878 - 7846 geschwefelt.

434 °C – Du 0.8 – 3.0 cbm Gas/kg Öl – 0.4 % CS_2/Öl.

Kontakt: Schelvener 5/14 Öl. = P1271 | Leunaer A-Prod (SBi + Mi) = P1251
Druck: 250 at = 245 at H_2 | 200 at = 195 at H_2

Kurvenblatt I.

Phenole: immer ≤ 0.02 %
N: 0.004; 0.007; 0.005 %
Verg: 1.8; 3.7; 2.7 %/E.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.

Versuchsverlauf des Parallel-Versuches zur Gross-Apparatur (Ka 501).

Temp.: 434°C - Dü 0.8 - 3.0 cbm Gas/kg Öl - P1251 Gross App. v. 29.11.40.

Über den Kontakt wurde bereits 63 Tage Steink.-Teer-A-Öl verarbeitet.

Schwefel 0.75 | 0.20 | 0.00 — Kreislaufgas enthielt kein H_2S.

4% CS_2

Ka-Druck (atü) 200 | 225 | 240

210

H_2- 200

Tail-Druck 190

180

170

840

S.C. Anfall 820

810

S.P. Anfall 50

45

40

CS_2 35

Anf. 30

64 70 80 90 100

Nullgas (98% H_2).

Ka 501-Kreislf.-Gas mit zunehmendem Gehalt an Kohlenmonoxyden.

do, % Geh. H_2 constant

7846-Ofen von Ka 501 abgestellt. (6434 fährt allein).

H_2 im Kreislf. Gas: 80% → 87%

→ Steinkohle-SM Öl.

250 at (mit Vorgeschw. 5058).

KURVENBLATT II

Hochdruckversuche
Lu 558

9.März 1942 Gth/Fb.

(56)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontaktes 8376=7846 W 250 für verschiedene Produkte [1.)]

IV. Teil: Verflüssigungsmittelöl aus rheinischer Braunkohle. [1.)]

Zusammenfassung.

1.) Drei Verflüssigungsmittelöle aus den rheinischen Braunkohlen K 172 und K 177 wurden bei 250 at über Kontakt 8376 vorhydriert und die B-Mittelöle daraus über Kontakt 6434 benziniert.

2.) Verflüssigungsmittelöl mit Endpunkt 350°C/99% gibt dabei B-Mittelöl mit Anilinpunkt 49-50, das sehr gut raffiniert ist und sich ohne Abklingen mit guter Leistung benzinieren läßt.

3.) Verflüssigungsmittelöl mit Endpunkt über 360°C/99% gibt dabei im Anfang auch gut raffiniertes B-Mittelöl mit Anilinpunkt 46. Im Verlaufe von 14 Tagen klingen aber Hydrier- und Raffinationswirkung des 8376 dabei ab. Das B-Mittelöl, dessen Siedeende noch nahe bei 350°C liegt, bringt bei der Benzinierung den 6434 zum Abklingen, sodaß schon nach drei Wochen Betriebszeit des 6434 trotz sehr hoher Temperatur (22 MV=425°C) nur mehr eine Leistung von weniger als 0,40 an Benzin -150°C zu erhalten ist.

1.) Vgl: I. Teil: Scholvener Öle 19589i
II. Teil: Braunkohlen-Verflüssigung Leuna 19588i
III. Teil: Steinkohlenhochtemperaturteer-Mittelöle 19615i
Weitere Teile folgen für Pölitzer S-Mittelöle und DHD-Rückstand aus rumänischem Benzin.

- 2 -

20032i

4.) Die bei 2.) und 3.) erhaltenen Benzine sind gute 87er Kraftstoffe mit Klopfzahlen Motor 70,5 bis 72,5 und Motor 40,12 Blei 89-91.

5.) Bei allen Benzinierungen von 8376-B-Mitteldlen aus rheinischer Braunkohle war die Vergasung mit 15-19 % (teilweise wesentlich) niedriger als z.B. bei Steinkohle mit 20-22% und mitteldeutscher Braunkohle mit 22 %.

6.) Das K 177-8376-B-Produkt (Versuch c) mit dem Anilinpunkt 47 und den Siedegrenzen 90-350° wurde in 22 % Benzin -180°C und 78 % Dieselöl 180-350°C zerlegt. Das Dieselöl hat Anilinpunkt 50,5°C, Stockpunkt -20°C, Viskosität 1,33°E/20° und die gute Cetan-Zahl 42.

gez. Günther

Gemeinsam mit:

Dr. Peters — Dr. Dehn
" Graßl — " Fürst
" Rotter — " Meier
Dipl.-Ch. Trofimow — " Schiffmann

I. Ausgangsprodukte und Art der Versuche.

Von älteren Versuchen der Verarbeitung rheinischer Braunkohle in S-Phase waren noch zwei Proben Sumpfmittelöl vorhanden:

1.) ca 150 kg S-Mittelöl aus K 172 von Ofen 411 vom November 1938.

2.) ca 45 kg S-Mittelöl aus K 177 vom Ofen 411 vom Dezember 1939, redestilliert Oktober 1940.

Die Eigenschaften der Öle sind auf Tabelle 1, Spalte I und IV, angeführt. Von dem Mittelöl aus K 172 wurden zwei Destillate (70 % mit Endpunkt ca 350°C und 85 % mit Endpunkt ca 360°C) hergestellt. (Spalte II und III). Das schon 1940 redestillierte Mittelöl aus K 177 wurde ohne nochmalige Redestillation verwendet.

Die beiden Destillate aus K 172 und das Öl aus K 177 wurden über Kontakt 8376 vorhydriert und die B-Mittelöle über Kontakt 6434 benziniert.

II. Versuchsbedingungen.

Die Vorhydrierungen wurden sämtlich in 200 ccm Öfen, die Benzinierungen in 50 ccm Öfen durchgeführt. Die Bedingungen waren dabei:

	Vorhydrierung	Benzinierung
Kontakt	8376	6434
Druck (at)	250	250
Temperatur MV	22,5	19,5 bis 22 MV
°C	434	382 bis 425
Durchsatz kg/l/h	0,8	1,5
Gas: Öl cbm/kg	3,0	2,7
% CS_2-Zusatz zum Öl	0,4	0,75
Fahrweise	1 x Durchgang	Rückführung über 150°

III. Durchführung und Ergebnisse der Versuche.

a1) Vorhydrierung des 70 %-Destillates aus K 172 S-Mittelöl.

Ofen 1 vom 25.11.-12.12.41, Blatt 43/4b, Kurvenblatt I.

Der Kontakt in diesem Ofen wurde zuerst 7 Tage lang mit P 1271 (Scholvener S-Mittelöl) auf seine Aktivität geprüft.

Er gab bei 28,5 MV und Du 0,3 Mittelöl mit Anilinpunkt 47 und ist also als einwandfrei zu bezeichnen. In der folgenden Periode von 20 Tagen mit dem 70 % - Destillat aus K 172-3-Mittelöl wurde sehr konstant Anilinpunkt ca 50 im B-Mittelöl erhalten. Neben 87 % Mittelöl fielen 13 % Benzin an. Die Phenolraffination war gut, die N-Raffination sehr gut. Der Verlauf des Versuches ist auf Kurvenblatt I (8.-29. Tag), die Ergebnisse auf Tabelle II dargestellt.

a 2) Benzinierung des B-Mittelöls aus dem 70 % Destillat aus K 172 B-Mittelöl.

Ofen 6 vom 8.-19.1.42., Blatt 4469, Kurvenblatt II.

Wie das Kurvenblatt ausweist, wurde der Versuch offensichtlich bei zu tiefer Temperatur angefahren. Vom zweiten bis zum 12. Tag lag das spez. Gewicht des Abstreifers ziemlich konstant bei 0,750 - 0,760. Der Abstreifer enthielt dabei ca. 55 % bis 150°C siedende Anteile entsprechend einer Leistung (unstabilisiert) von 0,77. Die Leistung an C_4-freiem Benzin betrug 0,70; die Vergasung war mit knapp 20 % normal. Das Benzin mit 57 % bis 100°C hatte die Oktanzahlen Mot=71,5 und Mot. 0,12=92,5. In Mischung mit der zugehörigen Menge Vorhydrierbenzin wurde ein Benzin mit 56 % bis 100°C und den Oktanzahlen 70,5 bzw. 90,5 erhalten, also ein sehr guter 87er Kraftstoff. Der Verlauf des Versuches ist auf Kurvenblatt II, die Ergebnisse auf Tabelle III aufgetragen. Die Eigenschaften des Mischbenzins befinden sich auf Tabelle IV.

b 1) Vorhydrierung des 85%-Destillates aus K 172 B-Mittelöl.

Ofen 1, 14.12.41-3.1.42., Blatt 4374b, Kurvenblatt I.

In diesem Ofen war schon der Versuch a 1) vom 8.-29. Tag gefahren worden. Bei Umstellung von dem 70%-Destillat mit Endpunkt 350°C auf das 85%-Destillat mit Endpunkt über 360°C stieg das spezifische Gewicht von 0,860 auf 0,872. Der Anilinpunkt des Abstreifers sank nur wenig (von 48 auf 46 °C). Im weiteren Verlauf des Versuches (30.-50. Tag) stieg das spezifische Gewicht des Abstreifers allmählich weiter bis auf 0,884; der Anilinpunkt sank entsprechend auf 40°C. Gleichzeitig damit trat eine erhebliche Verschlechterung der H-Raffination ein; während die Basenzahl des Mittelöls aus dem 70%-Destillat bei 3 Bestimmungen stets unter 2 lag, wurden im B-Mittelöl aus dem 85%-Destillat zuerst 1, später 3 und zuletzt sogar ca 10 mg Basen/Ltr gefunden. Das gesammelte B-Mittelöl aus der 21-Tage-Periode mit dem 85 %-Destillat enthielt 2,2 mg Basen/Ltr. Der Kontakt 8376 zeigte also mit dem 85 %-Destillat mit Endpunkt 360°C deutliches Abklingen. Der abge-

klungene Kontakt wurde vom 50.-53. Tag noch in der üblichen Weise mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven (P 1271) auf seine Aktivität geprüft. 24 Stunden nach Umstellung wurde nur Anilinpunkt 37 erhalten. In weiteren 72 Stunden erholte sich der Kontakt auf Anilinpunkt 43. Der Frischkontakt (vgl. a 1) hatte Anilinpunkt 46 gegeben. In Anbetracht der immerhin langen Versuchsdauer von 50 Tagen kann gesagt werden: Der Kontakt hatte durch das bei 360° abgeschnittene Produkt zweifelsohne eine Schädigung erlitten. Beim Fahren mit normal (bei 325°C) abgeschnittenem Produkt erwies sich diese Schädigung als reversibel. Der Verlauf dieses Versuches ist auf Kurvenblatt I (30.-50.Tag), die Ergebnisse dieser Vorhydrierung auf Tabelle II zu finden.

b 2) <u>Benzinierung des B-Mittelöls aus dem 85 %-Destillat aus K 172-B-Mittelöl.</u>

Ofen 6 vom 20.1.-6.2.42, Blatt 4[illegible], Kurvenblatt II.

Das Produkt mit Siedeende 348°C wurde anschließend an die Periode mit dem B-Mittelöl aus dem 70 %-Destillat (1.-12.Tag) über den gleichen Kontakt (6434) verarbeitet. Der Kontakt war in seiner Aktivität frischem Kontakt gleichzusetzen. 2 Tage nach Einsatz des B-Mittelöls aus dem 85 %-Destillat mußte die Temperatur um 0,5 MV, nach 4 weiteren Tagen um weitere 0,5 MV erhöht werden, um eine Konzentration von 50 % an Benzin -150°C im Abstreifer halten zu können. Unter diesen Bedingungen (20,5 MV = 400°C) konnte der Versuch weitere 9 Tage mit sehr schwachem Kontaktabklingen gefahren werden. In dieser Periode wurden auch die Gasanalyse und die große Untersuchung ausgeführt, deren Ergebnisse sich auf den Tabellen III (bzw. IV) befinden. Nach diesen 9 Tagen (d.h. nach insgesamt 15 Tagen mit dem B-Mittelöl aus dem 85 %-Destillat bzw. nach 27 Tagen Betriebsalter des 6454) begann die Spaltung rapid abzunehmen. Auch eine Erhöhung der Temperatur um weitere 1,5 MV auf 22 MV=425°C vermochte den Kontakt nicht mehr zu einwandfreiem Arbeiten zu veranlassen. Im Anschluß daran wurde der Kontakt nochmals in der üblichen Weise mit Bruchsaler Gasöl auf seine Aktivität geprüft. Während frischer 6434 bei 19,5 MV einen Abstreifer von spezifischem Gewicht 0,730

gibt (Bi. Konz = ca 55 % - 150), wurde mit diesem Kontakt bei 20 MV ein Abstreifer mit spezifischem Gewicht 0,800 erhalten (Bi. Konz = unter 20 % - 150). Der 6434 ist also außerordentlich schwer geschädigt. In weiteren 48 Stunden trat auch keine Erholung des Kontaktes ein, sodaß angenommen werden muß, daß die Schädigung irreversibel ist.

Das aus dem 85 %-Destillat erzeugte 8376/6434-Benzin ist bei etwas geringerem Inhalt an Tiefsiedender etwas aromatischer als das aus dem 70%-Destillat erzeugte Benzin (entsprechend dem Anilinpunkt des B-Mittelöls).

c 1) Verhydrierung des S-Mittelöls aus K 177.

Ofen 17 vom 5.-16.12.41., Blatt 4385b.

Von diesem Öl mit Siedeende 360°C waren nur etwa 40 Ltr. vorhanden. Mit diesem Versuch sollte festgestellt werden, in welcher Menge und mit welcher Qualität aus dem Öl durch Hydrierung über Kontakt 8376 ein Dieselöl zu erhalten ist.
Während des 12tägigen Versuches war ein Abklingen des Kontaktes nicht festzustellen. Ähnlich wie bei den Versuchen mit K 172-S-Mittelöl hatte das B-Mittelöl Anilinpunkt 45; der Abstreifer enthielt 16 % Benzin -150°C; der Siedeendpunkt war von 360° auf 350°C zurückgegangen. Am 4. und 8. Tage wurden zwei Dieselöluntersuchungen (vgl. Tabelle V) durchgeführt, die gute Übereinstimmung zeigten. Die Anteile über 180° aus dem 8376-B-Produkt (75 %) waren ein in Viskosität und Stockpuntk einwandfreies Dieselöl mit der Cetanzahl 41,5.

c2) Benzinierung des 8376-B-Mittelöls aus K 177-S-Mittelöl.

Ofen 8 vom 15.-23.1.42. Blatt 4473.

Das Produkt mit Siedeende 352°C (!) wurde in einem 9 tägigen Versuch benziniert. Dieser Versuch sollte nur orientierender Charakter haben und die Ergebnisse der Versuche a und b mit den B-Mittelölen nachprüfen. Für Feststellungen über Abklingen etc. war hier zu wenig Produkt vorhanden. Bei 19,5 MV wurden über 50 % Benzin -150 mit mehr als 50 %-100°C im Abstreifer erhalten. Die Vergasung war mit 15 % sehr niedrig (bei den Versu-

chen mit K 172 -S-Mittelöl war sie mit 19,3 und 18,8 ebenfalls deutlich niedriger als bei Steinkohle). Das 6434-Benzin sowie das 8376/6434 -Benzin zeigten in Zusammensetzung und Qualität eine erfreuliche Übereinstimmung mit den aus K 172-S-Mittelöl erhaltenen Benzinen. In 9 Tagen Versuchsdauer wurde kein Abklingen festgestellt. Die Ergebnisse der Versuche c 1 und c 2 befinden sich auf den Tabellen II bis IV, die Dieselöluntersuchungen auf Tabelle V.

IV) Diskussion der Tabellen I-IV.

Die Tabellen zeigen die Ergebnisse der Vorhydrierungen, Raffinierungen und der Gesamtprozesse der vorstehend beschriebenen Versuche. In den Spalten 4 und 5 der einzelnen Tabellen sind noch zum Vergleich die Ergebnisse älterer Versuche mit den Vorhydrierkontakten 5058 und 7846 (Mo) angeführt. Der Versuch mit 5058 ist, wenigstens hinsichtlich der Ergebnisse auf Tabellen II und IV, nicht streng mit den anderen Versuchen vergleichbar, da bei diesem Versuch neben S-Mittelöl noch das S-Benzin mitverarbeitet wurde. Dies bedingt auf Tabelle II einen höheren Gehalt des Vorhydrierungsabstreifers an Benzin sowie andere Eigenschaften des Benzins, auf Tabelle IV einen höheren Gehalt des Gesamtbenzins an Vorhydrier-Benzin sowie ebenfalls andere Eigenschaften des Mischbenzins.

Tabelle I zeigt, daß das Mittelöl aus K 177 einen beträchtlich höheren Gehalt an disponiblem Wasserstoff hat als die Mittelöle aus K 172. Im Anilinpunkt dieser Öle drückt sich das nicht deutlich aus. Der Grund hierfür ist vielleicht in der (bei gleichem Siedeende) etwas tiefer liegenden Siedekurve des K 177-Mittelöls zu finden.

Auf Tabelle II zeigt sich die Auswirkung dieser Unterschiede in den Ausgangsprodukten: Aus dem K 177-Mittelöl wird etwas mehr Benzin als aus den K-172-Mittelölen erhalten. Das aus K 177-Mittelöl erhaltene Benzin ist dabei weniger aromatisch und hat geringere Klopfzahlen als die aus K-172-Mittelöl erhaltenen Benzine.

Der Einfluß des höheren Abschneidens (Abklingen der Hydrier- und Raffinationswirkung des 8376) auf die B-Mittelölqualität wurde schon bei der Beschreibung der Versuche diskutiert. Spalte 3 und 5 gestatten einen exakten Vergleich der Kontakte 7846 (Mo) und 7846 W 250 = 8376. Der 8376 hat eine etwas größere Hydrierwirkung. Im übrigen ist die Übereinstimmung der Ergebnisse hier sehr gut. Hinsichtlich der N-Raffination liegen leider keine zuverlässigen Ergebnisse (insbesondere keine Basenzahlen) vor.

Zu Tabelle III ist nur zu bemerken, daß die in den Eigenschaften der S-Mittelöle bestehenden Unterschiede in der Qualität der 6434-Benzine nur mehr sehr schwach wiederzufinden sind.

Auf Tabelle IV ist zu erkennen, daß die AP I der Mischbenzine etwa im selben Sinne verschieden sind wie die AP der zugehörigen Mittelöle. Als Grund hierfür zeigt sich weniger ein Qualitätsunterschied in den zugehörigen 6434-Benzinen als in dem Vorhydrierbenzinen. Einem Unterschied von 5 Punkten im Anilinpunkt zweier solcher Benzine dürfte ein Unterschied in der Oktanzahl von 1 bis 2 Punkten (im umgekehrten Sinn) entsprechen. Der Versuch mit 5058 als Vorhydrierungskontakt konnte hierbei aus den obengenannten Gründen (Ausgangsprodukt war hier S-Benzin + Mittelöl) nicht berücksichtigt werden. Es zeigte sich, daß die Mitverarbeitung des S-Benzins eine Verschlechterung der Oktanzahl des Fertigbenzins von ca 2-3 Punkten bedingt.

Kurvenblatt I. Verhydrierung von Verflüss. M'öl aus rheinischer Braunkohle.

Kontakt: 837b = 784b/W250; Druck: 250 at; Temp: 22.5 MV; Durchsatz: 0.8; 0.4% CS_2-Zusatz; Ofenblatt 437 a+b.

Produkt	Schoirauer M'öl	70%-Destill. aus K 172-5 M'öl (EP 350°C)	85%-Destillat aus K 172-5-M'öl (EP >360°)	Schoir. M'öl

Spez. Gew. Abstr. 890 880 870 860 850 840 830

AP Abstr. 50 40 30

%-180 im Abstr. 30 20 10

Basen-S Zahl mg/g 15 5 0

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 20 30 40 50 Betr. Tag.

Gm Tlen 558.

Kurvenblatt I: Benzinierg. v. 8376-B-Mol aus rh. Braunkohle

Kont: 6434; Druck: 200; Durchsatz: 1.5; Gas:Öl: 2,7; 0,75% CS_2-Zusatz.

Ofenblatt 4469.

Produkt	8376-B-Mol aus 70%-Destillat aus K 172-SMol, E.P. 325°C.	8316-B-Mol aus 85%-Destillat aus K 172-SMöl, E.P. 348°C	P 1203

Temp. M.V. 220 240 260

spez. Gew. Abstr. 830 800 780 760 740

Bi -150° 0.90 0.80 0.70 0.60 0.50 0.40 0.30 0.20

Leistg.-Konzentr. 70 60 50 40 30 20

%-100 cm Bi 60 50 40

0 2 4 6 8 10 20 30

Betr. Tage.

Günther, 558

3.3.42.

Tabelle I.

A- und B-Mittelöle aus rheinischer Braunkohle.

Produkt	I K 172-S'Möl v. Ofen 411 v. Nov. 1938 b. Dez. 1938	II 70%-Destillat aus I	III 8%-Destillat aus I	IV K 177-S'Mö v. Ofen 411 vom Dezember 1939 redest. Okt. 1940	V 8376-B-M'öl aus II	VI 8376-B-M'öl aus III	VII 8376-B-M'öl aus IV
Füll-Prod. für Versuch	—	a 1	b 1	c 1	a 2	b 2	c 2
Spez. Gew. / AP	1,010/-	0,992/9	1,010/12	0,972/13	0,876/50	0,896/42	0,870/43
Siedebeginn °C	192	200	210	188	170	187	168
%-180°C	-	-	-	-	2	-	4
225	7	5	5	18	22	12	30
300	40	61	42	62	88	75	79
325	60	84	72	78	98	90	90
350 °C	85	99	92	93	-	-	98
Siedeende °C/%	380/85	350/99	360/98,5	360/98,0	325/98	348/98	352/98
Phenol-Gehalt (%)	-	17	17	23,5	u. 0,02	0,03	0,03
Ungesättigten-Gehalt (%)	-	11	14,5	5,0	-	-	-
Anilinzahl/100 g	-	9,92	9,72	10,25	-	-	-
Lu (% im Mittelöl)	-	ca 0,540	ca 0,570	ca 1,110	0,013	0,012	0,013 (?)
Ne (mg Basen/l M'öl)		-	-	-	1,7	9,2	-

Tabelle II:

Vorhydrierung von S-Mittelöl aus rheinischer Braunkohle.

Ausgangsprodukt	70% - Destillat aus K172-S-M'öl	85%-Destillat aus K172-S-M'öl	K 177-S-Mittelöl	K 177-S-Mittelöl + S-Bi	K 177-S-Mittelöl
spez.Gew. /Anilinpunkt	0,992/ + 9	1,010/ + 12	0,972/ + 13		0,972/ + 13
Siedegrenzen °C	200-350	210-360	190-360	90-350	190-360
Kontakt	8376	8376	8376	5058	7846 Mo
Druck at	250	250	250	250	250
Temperatur °C/MV	434/22,5	434/22,5	434/22,5	382/19,5	434/22,5
Durchsatz kg/Ltr.h	0,8	0,8	0,8	1,0	0,8
Gas: Öl cbm/kg	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
CS_2 - Zusatz	0,4	0,4	0,4	?	0,75
Anfall: spez.Gew.	0,862	0,878	0,850	0,830	0,852
AP	48	41	46	48	44
Benzin-150°C: % im Anfall	13	12	16	28	16
sp.Gew.	0,768	0,765	0,758	0,768	0,756
AP. I/II	36/46	33/46	40/45	35/49	38/45
S.B. °C	78	77	69	-	80
% -100°C	42	50	41	37	39
% -150°C	98	-	96	-	95
S.E. °C	150/98	148/99	152/98	-	156/98
% Paraffine	17	16	16	25	17
Naphthene	70	68	77	58	76
Aromaten	12	15	6	16	7
Ungesättigte	1	1	1	1	1
O.Z. Motor	67,6	69,0	65,5	67,5	66,0
Motor+0,012 Pb	-	-	86,0	84,0	-
Mittelöl 150°C: % im Anfall	87	88	84	72	84
sp.Gew./AP.	0,876/50	0,896/42	0,870/48	0,866/53	0,869/45
S.B. °C	170	187	168	187	151
% - 225 °C	22	12	30	40	34
% - 300 "	88	75	79	89	81
% - 325 "	-	90	90	95	92
% - 350 "	-	-	98	-	98
S.E.	324/98	348/98	352/98	345/99	355/99
% Phenole	u. 0,02	0,03	0,03	0,12	u. 0,02
% N	0,013	0,012	0,021	0,08	0,009
mg Basen /Ltr.	1,7	9,2	-	-	-
Ofen/Datum	1/23.11-12.12.41	1/14.12.41-31.4.	17/5.-16.12.41	315/Dr.Donath	328/19.11.-8.12.40
Blatt	4374 b	4374 b	4385 b	-	3583 c
Betriebsstunden	215 - 670	671 - 1200	470 - 730	-	1051 - 1550
Bemerkungen	konstant.	klingt ab!!!	12 Tage konstant.	-	klingt schwach ab

Tabelle III.

Benzinierung der 8376-B-Mittelöle aus rheinischer Braunkohle

Einspritz-Produkt; B-Öl > 150 ans:	20 %-Destillat K 172 S-Öl	85 %-Destillat K172 S-Öl	K 177 - S'Öl	K 177 - S°Öl	- S'Öl
Vorhydrierkontakt	8376	8375	8376	5058	7846
Spez. Gewicht	0,876	0,896	0,870	0,866	0,869
Anilinpunkt °C	50	42	48	53	45
Siedegrenzen °C	170-324	187-348	168-352	187-345	151-355
% N	0,013	0,012	0,021	0,008	0,009
Basenzahl (mg/l)	1,7	9,2	-	-	-
Phenolgehalt	u. 0,02	0,03	0,03	0,12	u. 0,02
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434
Druck atm	250	250	250	200	250
Temperatur MV/°C	19,5/382	20,5/400	19,5/382	19/373	21,0/408
Durchsatz	1,5	1,5	1,5	2,0	1,5
Gas : Öl	2,7	2,7	2,7	2,5	2,7
Spez. Gewicht	0,748	0,775	0,763	0,742	0,746
Benzinkonzentration C_4-frei	52	49	54	62	57
Leistung C_4- frei	0,70	0,69	0,70	1,10	0,77
% Vergasung / B + B	19,3	18,8	15,0	18,0	24,6
Benzin spez. Gewicht	0,723	0,737	0,728	0,728	0,723
Anilinpunkt I/II	51/54	48/53	49/54	52/55	49/55
Siedebeginn	54	58	53	50	56
% - 70	7	4	9	13	13
% - 100	57	52	53	58	55
% - 150	97	97	97	96	96
Endpunkt	151/98	152/98	152/98	155/98	156/[illegible]
Zusammensetzung					
Paraffine	44	41	43	48	47
Naphthene	52	52	51	48	46
Aromaten	3	6	5	3	6
Ungesättigte	1	1	1	1	1
O.Z. Mot.	71,5	69,5	73,0	72,5	72
Mot. + 0,12 Blei	92,5	90,0	92,0	90,0	89,5
Mittelöl spez.Gewicht	0,817	0,834	0,833	0,822	0,826
Anilinpunkt °C	53	47	51	52	48
Endpunkt °C	281	275	330/99	288/99	320/99
Ofen/Datum	6/17.1.42	6/30.1.42	8/22.1.42	6/26.6.39	5/30.12.4[illegible]
Betriebsstunden	240	550	180	310	360
Ofenblatt	4469	4469	4473	2622	3731
Bemerkungen	konstant.	klingt später st. ab	konstant. während d. relat. kurz. Versuchsd.	konstant	klingt mäßig ab.

Tabelle XV.

Mischungen aus 8376- und 6434-Benzin aus rheinischer Braunkohle.

Ausgangs/Produkt	70 % - Destillat aus K172-S-M-61	85 % - Destillat aus K172-S-M'61	K 177-S-M'61	K177-S-M'61 + S-Bi	K 177-S-M61
Vorhydr. Kontakt Mischungsverhältnis	8376	8376	8376	5058	7846(Mo)
% Vorhydr.-Benzin	15	15	20	35	20
% 6434-Benzin	85	85	80	65	80
Benzin spez. Gewicht	0,731	0,739	0,730	0,738	730
Anilinpunkt I/II	51/53	46/52	49/53	47/53	47/53
Siedebeginn	53	58	52	47	53
% - 70	6	4	8	8	7
% - 100	56	50	54	49	53
% - 150	98	97	97	95	96
Endpunkt	151/98	152/98	153/98	158/97	157/97
Teste	gut	gut	gut	gut	Dr.Test: pos.
Zusammensetzung					
Paraffine	42	37	42	39	39
Naphthene	54	55	52	54	54
Aromaten	3	7	5	6	6
Ungesättigte	1	1	1	1	1
Jodzahl	0,7	1,6	0,8	-	-
O.Z. Mot.	70,5	71,5	72,5	69	70,5
Mot. + 0,09 Pb	88,5	85,0	88,0	86	-
Mot. + 0,12 "	90,5	89,0	91,0	-	88,0

Tabelle V.

Hydrierung von K 177- S-Mittelöl über 8376 zu Dieselöl.

Kontakt		8376=7846 W250	8376=7846 W250	7846 (Mo).
Druck	at	250	250	250
Temperatur	MV	22,5	22,5	22,5
Durchsatz	kg/l·h	0,8	0,8	0,8
Gas : Öl	cbm/kg	3,0	3,0	3,0
CS_2-Zusatz	%	0,4	0,4	0,75
Anfall: Spez.Gewicht		0,854	0,846	0,856
AP.		45	47	43
S.B.		92	92	120
% - 150		16	16	16
- 180		25	25	26
-225		43	43	45
- 300		82	82	86
- 325		93	93	94
- 350		99	99	98
S.E.		350/99	350/99	350/99
Dieselöl: % im Anfall		74% über 180°C	78% über 180°C	64,5% über 200°C
spez.Gew/AP.		0,881/49	0,874/50,5	0,888/46,5
S.B.		203	174	208
% - 225		14	27	10
- 300		78	76	78
- 325		90	89	92
- 350		98	97	98
S.E.		350/98	350/97	350/98
Stockpunkt	°C	- 24	- 20	- 15
Flammpunkt	°C	-	-	89
Viskosität	°E/20°	1,37	1,33	1,21
	38°	1,25	1,24	-
Cetanzahl		40,5	42,5	37,5
Ofen/Datum		17/8.12.41	17/12.12.41.	328/13.11.40
Ofenblatt		4385 b	4385 b	3583 c

RUHRÖL G.M.B.H.
HUGO STINNES WERKE

Fernsprecher: Sammel-Nr. Stinnes 31321 · Gladbeck 2475 · Gelsenkirchen 37241 · Bottrop 3283
Drahtwort: RUHRÖL BOTTROP
Bankverbindungen: REICHSBANK ESSEN · POSTSCHECK ESSEN 10461

Einschreiben!

Firma
I.G. Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen a.Rh.

Anschrift für Wagonladungen:
Station Mathias Stinnes
für Stückgüter bis 2000 kg
Horst-Emscher-Nord

2513.

IHRE ZEICHEN	IHR SCHREIBEN	UNS. AST. U. ZEICHEN	TAGEBUCH-NR.	BOTTROP, Postfach 122
Hochdruckversuche Lu 451		Hn Tl, Bg/Wi	5739	9.3.42. Fn.
		HAUSRUF 558		

Betr.: Bau St 54 - F.V. v. 0257
Leihweise Abgabe von 2 Öfen 60 atü, 850 ∅ x 12 m

Wir brachten Ihr, beiliegender Versandanzeige am 9.3.42 auf Wagen Nln. 91436 und Wagen Frmce 42500 je einen kompl. Ofen 60 atü, 850 ∅ x 12 m an Ihre Anschrift zum Versand.

a) Ofen 850 ∅ x 12 m, Nr. 850/1
mit Mantelisolierung und Schutzrohr, Kaltgasrohren, Thermohülse mit Schutzrohr, oberer und unterer Deckel, 2 Kaltgasstutzen Nr. 592 und 593, 1 Winkelstück 200 x 160 mm ∅, Nr. 594, 2 Reduzierstücke 586 und 587 und 1 Reduzierstück 200 x 160, Nr. 584.

b) Ofen 850 ∅ x 12 m, Nr. 850/2, mit Mantelisolierung und Schutzrohr, Kaltgasrohren, Thermohülse mit Schutzrohr, oberer und unterer Deckel, 2 Kaltgasstutzen Nr. 590 und 591, 1 Winkelstück 200 x 160 mm ∅, Nr. 595, 2 Reduzierstücke Nr. 588 und 589, 1 Reduzierstück 200 x 160, Nr. 585.

Die zu den Öfen gehörigen Thermoelemente, Akten Nr. 270 und 271, legen wir diesem Schreiben mit bei.

Die Transport- und Verladekosten werden Ihnen gesondert durch unsere kaufm. Abteilung aufgegeben werden.

Wir bitten um Empfangbestätigung.

Heil Hitler!
RUHRÖL G.m.b.H.
Spa

Anlagen:
Thermoelemente Nr. 270
" 271

Versandanz. v. 9.3.42

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

24. Juli 1941 Ps/R

(57)

Stellungnahme zum Fluorid-Patent der A N I C .

Zu Anspruch 1: Von den im Anspruch genannten Fluoriden geben nach unseren Versuchen die der III. Gruppe des periodischen Systems (Aluminium, Cer, Lanthan) als Zusatz zu Bleicherde gegenüber der reinen Bleicherde offenbar eine gewisse Verbesserung der Oberflächenausbildung. Bei der Verwendung von AlF_3+Bleicherde 1:1 als Träger für chromhaltige Aromatisierungskontakte zeigten sich gegenüber reiner Bleicherde gewisse Vorteile hinsichtlich der Beständigkeit gegen Abklingen. AlF_3 oder CeF_3-Zusatz zur Bleicherde oder Bleicherde-Eisenfluorid-Kontakten ergab jedoch keine Erhöhung der Spaltaktivität. Auch der von der Anic behauptete O.Z.-verbessernde Einfluss des AlF_3 (Naphthenisierung) konnte nicht bestätigt werden.

Für die Fluoride der VII. und VIII. Gruppe hat sich bei unseren Versuchen insbesondere für Eisen die Beobachtung guter Spaltaktivität bestätigt unter der Voraussetzung, dass das Fluorid auf die Bleicherde aufgefällt oder in Gegenwart überschüssiger Flußsäure aufgetränkt wird, während die Zumischung fertiger Fluoride wenig aktive Kontakte ergibt.

Im Anspruch 1 fehlt die Erwähnung der Fluoride der II. und VI. Gruppe von denen insbesondere mit Chromfluorid sehr günstige Ergebnisse erziekt wurden. Von der II. Gruppe scheint Zinkfluorid günstiger zu wirken als die im Anspruch erwähnte III. Gruppe (AlF_3).
Zu den Ansprüchen 2, 3, und 4 ist zu bemerken, dass die nach unseren Versuchen besonders günstige Herstellung der Fluoride durch Tränken des Trägers mit einer löslichen Verbindung der betreffenden Metalle und Fällen auf den Träger mit z.B. NH_4F nicht klar beschrieben ist. Anspruch 4 könnte so ausgelegt werden, als wäre das Verfahren auf die HF-behandlung vorhandener oder zugemischter Salze oder Oxyde beschränkt, eine Arbeitsweise die durch die HF-Behandlung der Bleicherde durch ein J.G.-Verfahren seit langem bekannt ist.

Zum Anwendungsbeispiel ist zu bemerken, dass die angegebene Arbeitstemperatur von 420° wesentlich höher liegt als die normale 6434-Arbeitstemperatur (380°) aber auch viel höher als Herr Kaftal als Arbeitstemperatur angegeben hat.

Die im Beispiel angeführten Ergebnisse treffen zu unter der Voraussetzung, dass mit ausserordentlich stickstoffarmen Mittelölen (N-Gehalt unter 0,005) gearbeitet wird. Mit Erdöl-Produkten, die mehr Stickstoff enthalten tritt starkes, aber reversibles Abklingen der Fluoridkontakte ein. Bei unseren Versuchen konnten die Anic-Ergebnisse in Dauerversuchen nur mit Erdöl -6434-B-Mittelölen, nicht aber mit A-Mittelölen bestätigt werden.

Die im Beispiel angeführten hohen Oktanzahlen von 70-78 für normales Fliegerbenzin sind nach Research-Methode zu erreichen, nach der Motor-Methode aber als zu hoch anzusehen. Nach unseren, sehr exakt durchgeführten Vergleichsversuchen mit 6434 ist die bei Erdöl ~~Ele~~ mit Fluoridkontakten erhältliche Benzin O.Z. nicht höher als bei 643[illegible] Benzinen. Auch die Zusammensetzung (Paraffine, Naphtene, Aromate) ist bei 6434-Benzin und Fluorid-Kontaktbenzin identisch.

Zur Beschreibung:
Absatz 5. Der günstige Einfluss von Metallfluoriden konnte bisher bei der Benzinierung nur bei Bleicherde festgestellt werden.

Bei aktivem Ton als Träger für Aromatisierungskontakte hat sich besonders Chrom-Fluorid, das in der Anic Anmeldung fehlt, als günstige Kontaktkomponente und Al-Fluorid (wie oben schon erwähnt) als geeignete Trägerkomponente erwiesen.
Absatz 7 durch Wolfram oder Molybdän wird das Kontaktabklingen durch Stickstoffeinfluss vermindert. Ein Kontakt, der neben Eisenfluorid ebensoviel Wolframsulfid enthält wie der Kontakt 6434 ist aber nicht besser als dieser (Versuch mit Original-Anic-Kontakt 324c).

Über die Wirkungsweise der Fluoridkontakte ist zu erwähnen, dass HF-Abspaltung während der Hydrierung stattfindet und dass Anzeichen dafür vorhanden sind, dass sich aus den Fluoriden während des Hydrierprozesses oder auch durch vorherige H_2S-Behandlung katalytisch besonders aktive Sulfide bilden.

Zur Erwähnung der Oxyfluoride in der Anic-Anmeldung ist zu sagen, dass sie in reiner Form im allgemeinen schwer und daher auch nicht billig herzustellen sind und deshalb als zugemischte Kontaktkomponente wohl keine grosse Bedeutung haben.

Es ist jedoch anzunehmen, dass bei den von der Anic beschriebenen Verfahren zur Fluoridherstellung ebenso wie bei unseren Arbeiten stets neben den Fluoriden auch Oxyfluoride bzw. basische Fluoride ent-

stehen. Ein Beispiel ist der Eisenfluoridkontakt der Anic, der nach dem Calcinieren nachgewiesenermassen sehr viel Fe_2O_3 enthält, ein anderes Beispiel ist die mit HF-behandelte aktive Tonerde, die zweifellos auch $Al_2O_3 \cdot AlF_3$ enthält. Auch die Elemente der 6. Gruppe bilden leicht komplexe Oxyfluoride (Fluor-Molybdate, Fluor-Wolframate).

gez. Peters
v. Füner
Rotter

245

Hochdruckversuche
Lu 558

31.Juli 1941 Fr/R

(58)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Über die katalytische Spaltung von Mittelölen über verschiedene Katalysatoren bei Normaldruck und bei Drucken von 45 at in H_2-Atmosphäre.

Während HF-behandelte Al-Silikate beim drucklosen Kracken von Mittelölen schlechte Benzinausbeuten und hohe Vergasung ergeben, den nicht HF-behandelten Silikaten also eindeutig unterlegen sind, ändern sich diese Verhältnisse, sobald man die Spaltung unter Druck in H_2-Atmosphäre vornimmt. HF-behandelte Terrana (K 6109) ist in ihrer katalytischen Wirkung ausgesprochen druckabhängig.

Bei 45 at Druck und einem Gas:Öl-Verhältnis von 2000 l :1 l erhält man beim Spalten von Mittelöl (Elverather Dieselöl) bei 420°C eine Benzinkonzentration (E=190°) im Abstreifer von 33,6% bei der für katalytisches Kracken normalen Vergasung (einschliesslich Koks) von 30 %. Die Benzinleistung ist 0,25.

Bei druckloser Fahrweise ohne H_2 wurde unter sonst gleichen Bedingungen eine Benzinkonzentration von 15,4% bei einer Vergasung von 37,5 % erhalten. (Benzinleistung = 0,12).

Dieser durch H_2-Zusatz und Druckanwendung hervorgerufene grosse Effekt wird durch Anwesenheit von H_2S (Zusatz von 1% CS_2 zur Einspritzung) noch bedeutend vergrössert. In diesem Fall erhält man eine Benzinkonzentration von 42,4 % bei einer Vergasung von nur noch 26,8 % (Benzinleistung = 0,31).

Der H_2S-Zusatz wirkt dagegen bei drucklosem Fahren eher schädlich. Die Benzinkonzentration sinkt von 15,4% auf 13,0% bei einer Vergasung von 37,7 % (Benzinleistung = 0,10).

Das unter H_2-Druck in Anwesenheit von H_2S erhaltene Spaltbenzin (E = 190°) hatte die niedrige Jod-Zahl von 13,1 bei einer O.Z. von 74,5 (mit 0,12%Pb = 85,5).

Die Ausbeuten wurden im 1 Std-Cyklus erhalten. Erhöhung der Cyklusdauer auf 2 Std. brachte ein Absinken der Benzinkonzentration von 42,4 % auf 34,2 %, eine Erhöhung der Vergasung von 26,8 auf 35,3% und einen Leistungsabfall von 0,33 auf 0,245.

Bei Ersatz des H_2S durch H Cl (1% C Cl_4 zur Einspritzung) wurde eine Benzinkonzentration von 33,2 % bei einer Vergasung von 33,5 % erhalten (Benzinleistung = 0,24), also keine Verbesserung gegenüber

der Fahrweise in reiner H_2-Atmosphäre.

Sämtliche Versuchsergebnisse wurden mit wiederholt regeneriertem Katalysator erhalten, wobei jedoch bemerkt werden muss, dass vor dem Druckversuch bei 45 at mit und ohne H_2S-Zusatz stets unter anderen Bedingungen bei kleinerem Benzinumsatz gearbeitet wurde. (Tab.1). Nach Weiterführung der Versuche und Ausbau des Katalysators zeigte sich eine Abnahme des F-Gehalts im Katalysator von über 50 %.

Es hat nach den bisherigen Feststellungen den Anschein, als ob die hohen Benzinausbeuten auf einer HF-Abgabe des Katalysators beruhen. Nach Absinken des F-Gehalts auf einen bestimmten, noch nicht näher ermittelten Mindestwert erscheint ein Abklingen des Katalysators möglich.

Von weiterem wesentlichem Einfluss auf die Benzinausbeute unter 45 at Druck ist die Zusammensetzung des Einspritzproduktes hinsichtlich Siedegrenzen, Zusammensetzung und Verunreinigungen. Während beim drucklosen Kracken Mittelöle mit Siedeendpunkten bis 400° und mit relativ hohem N-Gehalt kaum andere Ausbeuten geben als niedriger abgeschnittene, N-freie Mittelöle gleicher Zusammentsetzung, scheinen, wie aus den weiteren Versuchen hervorgeht solche Produkte für die Druckverarbeitung nicht ohne weiteres geeignet zu sein. Diese Arbeitsweise erfordert möglicherweise die gleichen relativ reinen, in einem bestimmten Bereich siedenden Ausgangsprodukte wie die Gasphase-Hydrierung. Diese bisher noch unklaren Verhältnisse werden in weiteren, teilweise bereits in Arbeit befindlichen Versuchen geklärt.

Der beim drucklosen Spalten sehr aktive synthetische Si-Al-Katalysator (K 6752) ist nicht druckabhängig. Er wird im Gegensatz zu Terrana auch durch HF-Behandlung nicht druckabhängig und aktiver. Das gleiche gilt für HF-behandelte a-Tonerde, die ebenfalls die beste Aktivität bei druckloser Fahrweise zeigt. Unbehandelte a-Tonerde ist inaktiv. (Tab. 2.)

Dagegen wirkt HF-behandelte a-Tonerde nach Auftränken von 8 % MoO_3 unter H_2-Drucken von 45 at äusserst stark spaltend (Tab. 3). Bei 450° und Durchsatz = 0,5 wird im 4 Std.-Cyclus aus Elverather Dieselöl ein Abstreiferprodukt mit 44 % Benzin (E = 200°) bei 32,5% Vergasung erhalten (Benzinleistung = 0,15). Mit Bruchsaler Gasöl (P 1203) konnte sogar eine Bi-Konzentration von 60,9 % bei nur 13,5% Vergasung unter gleichen Bedingungen erhalten werden (Benzinleistung

= 0,23).

Aus den verschiedenen Ausbeuten bei diesen beiden Einspritzprodukten (s.a.Tab.2) lässt sich auf die schon erwähnte Wichtigkeit der Ölauswahl für die Erziehung guter Ausbeuten schliessen.

Zusatz von 12 % MoO_3 zu K 6109 bewirkt bei Elverather Diegelöl zwar ziemlich starke Aufspaltung (Benzinkonzentration = 50,2 % bei E = 180°; Benzinleistung = 0,275) im 1 Std.-Cyklus, doch ist die Vergasung mit 50 % untragbar hoch.

Eine Verlängerung des Krack-Cyklus auf 8 Std. bewirkt ein Absinken der Benzinkonzentration auf 21,3 % und nach weiterer Regeneration auf 15,2 % (Benzinleistung = 0,16 bzw. 0,12). Die Vergasung geht auf 35 % bzw. 37,5 % zurück.

gez. Free

Tabelle 1

Katalysator	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109	K 6109
Zahl d. Regen.	0	7	6	11	12	14
Produkt	P 189	P 189 +1%CS_2	P 189	P 189 +1%CS_2	P 189 +1%CS_2	P 189 +1%CCl_4
Temperatur °C	420	420	420	420	420	420
Durchsatz (V/V/Std)	1	1	1	1	1	1
l Gas/l	-	-	2000	2000	2000	2000
Druck, at	-	-	45	45	45	45
Dauer, Std.	1	1	1	1	1	1
% Bi (bez. auf Einspritzung)	14,1	12,0	29,4	36,7	29,0	28,5
% Mi (bez. auf Einspritzung)	77,4	80,1	58,0	49,8	55,2	57,2
% C_3C_4 (bez. auf Einspritzung)	1,8	1,1	12,6	13,5	5,8	14,3
% Gas + Koks (bez. auf Einspritzung)	6,7	6,8				
Bi-Konzentr. %	15,4	13,0	33,6	42,4	34,2	33,2
Bi-Leistung	0,12	0,10	0,25	0,31	0,245	0,24
Vergasung	37,5	39,7	30	26,8	25,3	33,5
Benzin						
Spez. Gewicht	0,736	0,736	0,734	0,724	0,734	0,722
Anilinpunkt °C	34,2	32,5	45	47	45,2	45,8
Beginn °C	35	33	32	31	37	37
- 70°	19,5	20,5	16	22,5	15,5	16,5
- 100°	42	40	38	43,5	38,5	39,5
- 150°	79	79,5	79	82	78,5	79
- 180°	97,5	96,5	96	96,5	95	96,5
Endpunkt °C	190	190	190	189	193	190
Jod-Zahl	86	20,7	11,5	13,1	10,0	18,5
O.Z. (M)	75	72	70,5	74,5	70	70
+ 0,12 Pb	-	-	87	85,5	84,5	84
Mittelöl						
Spez. Gew.	0,856	0,852	0,848	0,834	0,842	0,848
Anilinpunkt °C	65,5	65,5	64	63,5	65,8	62,5
Beginn °C	234	240	228	219	227	223
-250°	4,5	4,5	14,5	24,5	15,5	16,5
-300°	50,5	54,5	70,5	76,5	69	72,5
-325°	83,5	87,5	90,0	94,5	92	92,5
Endpunkt °C	360	360	360	342	335	345
Versuchs Nr.	2436	2443	2442	2447	2448	2450

Tabelle 2.

Katalysator	K 6752	K 6752	K 6752	K 6752 + 10 HF	K 6752 + 10 HF	K 6752 + 10 HF	a-Tonerde	a-Tonerde	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 5 HF	a-Tonerde + 10 HF	a-Tonerde + 10 HF
Zahl d.Reger.	ca.200	ca 200	ca 200	2	0	1			2	3	4	5		
Produkt	P 189	P 189	P 189 +1%CS_2	P 189	P 189	P 189 +1%CS_2	P 189	P 189	P 1203	P 1203	P 1203 +1%CS_2	P 1203 +1%CS_2	P 189	P 189
Temperatur °C	430	430	430	420	420	420	420	420	450	430	450	450	450	450
Du (V/V/Std.)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,2	1
l Gas/l Öl	–	2000	2000	–	2000	2000	–	2000	–	–	–	2000	–	2000
Druck, at	–	45	45	–	45	45	–	45	–	–	–	45	–	45
Dauer, Std.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
% Bi	22,7	18,9	18,8	22,9	24,6	19,2	3,0	Spur	(-150°)20,8	(-150°)16,9	(-150°)18,8	(-150°)16,7		
% Mi (bez.a. Einspritzung)	69,1	69,6	68,8	69,0	62,7	70,8	96,0	98,0	(-200°)13,5	(-200°)15,1	(-200°)14,0	(-200°)14,1	27,4	22,6
% C_3C_4	2,3			2,0			–		55,0	60,6	54,9	50,6	58,0	57,0
% Gas+Koks	5,9	11,5	12,4	6,1	12,7	10,0	1,0	1,0	4,5	3,7	6,2		6,7	
									6,2	3,6	6,1	18,6	7,9	20,4
Bi-Konzentr. %	24,8	21,4	21,5	24,8	28,3	21,4			38,3(-200)	34,5(-200)	37,3(-200°)	37,8(-200°)	32,0	28,4
Bi-Leistung	0,20	0,16	0,16	0,19	0,21	0,16			0,28 "	0,27 "	0,275 "	0,255 "	0,27	0,20
Vergasung %	26,5	30	39,8	27,6	34	34,2			34 "	19 "	39,5 "	37,5 "	34,8	47,4
Benzin														
Spez.Gew.	0,720	0,740	0,736	0,730	0,734	0,742	0,768		(-150°)(150-200°)	(-150°)(150-200°)	(-150°)(150-200°)	(-150°)(150-200°)		
A.P. °C	36,8	40,5	40	47,5	45,5	45	46,2		0,688 0,787	0,694 0,780	0,693 0,785	0,698 0,784	0,716	0,728
Beginn °C	27	40	37		32	38	77		46 43	47,2 50,5	44,5 47,2	49 47,5	32,5	35,5
– 70°	31	13	16		16	10,5	–		24 156	28 154	26 157	26 151	26	28
– 100°	48	34,5	37		36	29	4,5		45	40	48	35	38	25,5
– 150°	79,5	77	77		75	65	40,5		67,5	64	71,5	61,5	55	45
– 180°	94,5	94	95		95	93,5	84,5		97,5	96	98	97,5	79,5	79
Endpunkt °C	192	195	192		193	197	196		–	–	–	–	94	92
Jod-Zahl	38,8	34,7	34,7		12,1	16,4	13,9		153 204	154 211	153 200	158 209	197	190
O.Z. (M)	76,4	73	73,2		70	65,7			5,7? 11,9	67,0 9,1	77,4 8,95	106,5 12,8	65	41,4
+ 0,12 Pb	–	85	–		85,5	75			76,3 39	75,3 35	77 30,5	74 38	78	75,8
									92 –	– –	82,2 64,5	– –	88,1	87,6
Mittelöl														
spez.Gewicht	0,850	0,850	0,848	0,844	0,850	0,846	0,844	0,842	0,835	0,831	0,832	0,834	0,857	0,860
A.P. °C	65,7	65	64,5	64,5	63,5	64,5	70,8	70,2	66	69,5	68	68	61,8	60
Beginn °C	218	232	239		229	231	247		225	225	226	225	232	226
-250°	8,5	7,0	6,5		12,5	11,5	–	2,0	54,5	26,5	24	25,5	5,0	9,0
-300°	57,5	48,0	61,5		68,5	61,0	47,5	47,0	93,0	79,5	79	80,0	67,5	63,0
-325°	87,5	83,0	90,0		89,5	88,0	86,6	86,0	93,0	93,5	93,6	93,0	88,0	88,0
Endpunkt °C	350	355	345		353	360	346	347	358	350	360	345	350	358
Versuchs Nr.	4308	4313	4315	3615	3613	3614	1393	1399	1409	1410	1411	1412	3625	3631

Tabelle 3.

Katalysator	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO_3	a-Tonerde 10 HF + 8 MoO_3	a-Tonerde 10 HF+8MoO_3	K6109+ 12MoO_3	K6109+ 12MoO_3	K6109+ 12MoO_3	K6109+ 12MoO_3
Zahl d. Regen.				0	1	2	4
Produkt	P 189	P 189	P 1203	P 189	P189 +1%CS_2	P189+ 1%CS_2	P 189+ 1%CS_2
Temperatur C	450	450	450	420	420	420	420
Zu(V/V/Std)	0,5	0,5	0,5	1	1	1	1
l Gas/l Öl	1000	1000	1000	2000	2000	2000	2000
Druck, at	45	45	45	45	45	45	45
Dauer, Std.	4	8	4	1	1	8	8
% Benzin (-150°) bezogen auf Einsatz	22,6	19,7	35,6				
% Benzin (-200°) bezogen auf Einsatz	13,7	12,4	20,1	33,4	35,1	19,1	13,9
% Mittelöl bezogen auf Einsatz	46,3	48,8	35,6	33,0	37,8	70,6	77,7
% C_3-C_4 bezogen auf Einsatz	17,4	19,1	0,9	33,6	27,1	10,3	8,4
% Gas + Koks bezogen auf Einsatz			7,8				
Bi-Konzentr. %	44,0	39,7	60,9	50,2	48,0	21,3	15,2
Bi-Leistung	0,15	0,135	0,23	0,275	0,30	0,16	0,12
Vergasung	32,5	37,3	13,5	50	43,5	35,0	37,5
Benzin	(150°) (150-200°)	(150°) (150-200°)	(150°) (150-200°)				
Spez. Gew.	0,704 0,798	0,704 0,796	0,694 0,790	0,720	0,726	0,736	0,754
Anilinpunkt °C	53,5 36,5	51,8 37,2	52,2 40,5	40,5	40	41	37,5
Beginn °C	31 155	34 154	32 153	35	37	42	49
- 70°	23,5	25	33,5	35,5	23	15,5	4,5
- 100°	55,5	62	63,5	57,5	45	37	24,5
- 150°	97	97	-	88	79	78,5	69
- 180°	-	-	-	97	94	96	94
Endpunkt °C	154 208	154 208	150 206	190	194	190	194
Jod-Zahl	4,0 4,85		3,3 2,25				
O.Z. (M)	66,4 56	64,2 51,5	68,2 48	75,8	74,1		
+0,12 Pb	84 -	82,4 -	89 68,8	91,8	91,8		
Mittelöl							
spez. Gewicht	0,858	0,866	0,854	0,844	0,846	0,842	0,842
Anilinpunkt °C	51,8	50	49,5	54,8	65,8	69,5	69
Beginn °C	220	230	215	224	230	233	231
- 250°	28,0	23,0	51,0	17	13	7,0	2,5
- 300°	82,0	84,8	90,0	71,5	70	63,0	57,5
- 325°	95,5	95,8	97,0	92,3	93	91,5	88,5
Endpunkt °C	350	347	342	348	354	348	350
Versuchs Nr.	4321	4322	4319	3664	3665	3666	3668

Hochdruckversuche
Lu 558

29. 1. 1941. Gth/Pf.

59

- Zurück an
Vorsitzenden Dir. Dr. Pier

Versuche für Pölitz zur gemeinsamen Verarbeitung von Erdöl-Schweröl und Steinkohlenteer-a-Mittelöl in der Gasphase.

Zusammenfassung.

Ende Juni 1940 erhielten wir von Pölitz einige Proben Erdölschweröle (Rhenania-Ossag-Erdöl-Vakuum-Destillate, bezeichnet als „Sammeldestillate") zur Prüfung auf ihre Verwendbarkeit in der Gasphase. Die entsprechenden Versuche wurden schon im Juli abgeschlossen (Berichte 16 959i Ps/5.7.40 und 17 078i Tr/23.7.40).

Später änderte sich die Lage in Pölitz dann insofern, als neben den Erdölprodukten noch Steinkohlenteer-a-Mittelöle (und eventuell sogar stark naphthalinhaltiges „Wärmpreßgut") verarbeitet werden mußten, nach Anfahren der Sumpfphase auch Verflüssigungsmittelöl, und zwar, je nach den Beschaffungsmöglichkeiten für Öl oder Teer, in wechselnden Mengen. Außerdem war von Interesse, ob die Verarbeitung derartiger Produkte auch möglich ist, wenn der Kontakt 5058 teilweise durch einen verdünnten Kontakt ersetzt wird. Es war zu prüfen:

a) die gemeinsame Verarbeitung zweier so extrem verschiedener Produkte wie Steinkohlenteer-a-Mittelöl (A.P. - 35) und Erdöl-Vakuum-Destillat (A.P. + 80) über Kontakt 5058,

b) ob ein Teil des 5058 durch einen Kontakt mit geringerem Wolfram-(oder Molybdän-)-Gehalt pro Volumen-Einheit vollwertig

ersetzt werden kann.

a) Zu diesem Zwecke wurde ein Versuch mit Kontakt 5058 angesetzt und vorerst Erdöl allein gefahren, später steigende Mengen Teermittelöl und schließlich auch Steinkohleverflüssigungsmittelöl zugesetzt. Alle Mischungen ließen sich gut verarbeiten. Bemerkenswert war dabei, daß mit Erdöl allein hohe Vergasungen von ca. 10 %/E, bei Zusatz von nur 25 % Teer-s-Mittelöl aber nur Vergasungen von ca. 2 %/E erhalten wurden. Aus den vorhydrierten Produkten, die aus Mischungen mit mindestens 50% Erdöldestillat erhalten wurden, ließen sich einwandfreie Dieselöle herausschneiden.

Die Weiterverarbeitung der B-Mittelöle über 6434 führte mit guter Leistung und relativ geringer Vergasung (unter 20 %) zu 87er-Kraftstoffen mit O.Z. 70 nach Motormethode und 89 mit 0,12 Blei. Ein Einfluß der Teermittelöl-Menge im Ausgangsprodukt auf die O.Z. der 6434-Benzine war nicht festzustellen.

b) Außer 5058 wurde für die Vorhydrierung versuchsweise eingesetzt:

1.) 7745 = 6719 Al 10 (56 FeS + 10 Al_2O_3 + 30 WS_2 + 4 NiS).
Der Versuch wurde nach 12 Tagen wegen Abnahme der Hydrierwirkung und Spaltleistung abgebrochen.

2.) 1 Vol. 5058 + 2 Vol. 7745.
Nach 21 Tagen abgebrochen. Grund wie bei 1).

3.) 1 Vol. 5058 + 1 Vol. 7846 (akt. Tonerde + 10 % MoO_3 + 3 % Ni_2O_3).
Der Versuch ergab befriedigende Ergebnisse. Mit dieser Kontaktkombination wurde denn auch die Verarbeitung von Erdöl-Teer-Mischungen geprüft, die etwa dasselbe ergab wie die

Verarbeitung über 5058.

Einzelheiten siehe Versuchsbericht und Tabellen.

gez. Günther

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Graßl
Trofimow

Dr. Fürst
" Schiffmann
" Dehn
" Meier.

Versuchs-Bericht.

A: Verlauf der Versuche.

Als Ausgangsprodukte für die nachstehend beschriebenen Versuche wurden benutzt

1.) Sammeldestillat leicht P 1444 für die Versuche mit Kontakt 7745 ~~und~~ 5058/7745.

2.) Sammeldestillat schwer P 1445 für die übrigen Versuche

3.) als Teermittelöl P 1443 red. - 320°C am 23.8.40

4.) als Steinkohleverflüssigungs-Mittelöl Scholven P.1271 red. - 325°C am 13.11.40.

Die Eigenschaften dieser Produkte und daraus hergestellter Mischungen befinden sich auf Tabelle I.

I) Der Versuch mit Kontakt 7745.

Der Versuch wurde im 200 ccm-Ofen (22, Bl. 3581) bei 250 atm und 408 - 442°C (gestaffelte Temperatur) mit Durchsatz 0,8 an P 1444 angefahren. Dem Produkt wurde 1 % CS_2 zugesetzt. Auf 1 kg Produkt wurden 3 cbm Gas gefahren. Am 3. Tage mußte wegen zu geringer Spaltung die Temperatur am Eingang auf 425°C erhöht werden. Die über 325°C siedenden Anteile des Anfalles wurden zurückgeführt (4:1). Die Spaltung stieg von 61 auf 81 % - 350°C im Anfall, ging ~~aber im Verlauf~~ von 4 Tagen wieder auf 71 % zurück. Eine weitere Erhöhung der Temperatur (434 - 450°C gestaffelt) brachte nur eine geringfügige Verbesserung und konnte das Abklingen der Spalt-Aktivität nicht verhindern. Damit wurde der Versuch beendigt.

II) Der Versuch mit 5058/7745.

Der Versuch wurde in zwei nacheinandergeschalteten Öfen durchgeführt (12/13, Blatt 3612). Die Bedingungen waren dieselben wie im Versuch I (mit 7745 allein) bis auf die Temperatur. Diese wurde im ersten Ofen (50 ccm 5058) auf 373°C, im zweiten Ofen (100 ccm 7745) auf 425°C gehalten. Der Versuchsverlauf war ähnlich wie beim Versuch I. Die Temperaturen wurden noch auf 400 bezw. 434°C erhöht. Trotzdem enthielt der Anfall am zweiten Tag 90 und am 20. Tag nur mehr 64 % bis 350°C siedender Anteile. Am 5. Tag wurde aus dem Anfall ein Dieselöl mit Siedebeginn 200°C herausgeschnitten (82,4 %). Es enthielt nur ca. 81 % bis 360°C, hatte Stockpunkt - 9, Viskosität 1,47°E/20° und die sehr gute Cetanzahl 72. Die Untersuchungen aller vorhydrierter Produkte befinden sich auf Tabelle II, die der daraus herausgeschnittenen Dieselöle auf Tabelle III.

III) Die Versuche mit 5058 und 5058/7846.

Diese beiden Versuche (18/3654 und 323/3650) werden zusammen behandelt, da sie streng parallel gefahren wurden. Ofen 18 enthielt 200 ccm (= 512 g) 5058, der Ofen 323 hintereinander in einem Rohr je 100 ccm 5058 (= 255) und 7846 (= 61 g). Die Strömungsrichtung in den Rohren war senkrecht von oben nach unten, um bei Gegenwart nicht verdampfender Anteile nicht einen Sumpf im Ofen entstehen zu lassen. Der Druck betrug 250 atm, der Durchsatz 0,8 kg P 1445/Ltr./Std. Dem Produkt wurde 1,0 % CS_2 zugesetzt und 3,0 cbm Gas/kg Produkt gefahren. Die Temperatur war im 5058 von 392 - 408°C gestaffelt, im 5058/7846 Ofen von 392 - 425°C, da der 7846 eine höhere Arbeitstemperatur benötigt. Im

folgenden mußte die Temperatur im 5058-Ofen noch um 1/2 MV gesenkt (385-400°C), im 5058/7846-Ofen noch um 1/2 MV erhöht werden (400-434°C). Nach Einsatz der Rückführung (über 325°C) enthielt der Anfall in beiden Öfen ca. 90 % bis 350°C siedenden Anteile.

Nach 8 Tagen wurden beide Öfen auf Mischung aus 75 % Erdöl + 25 % Teer-a-Mittelöl umgestellt. Der Anfall enthielt weiterhin 90 % - 350°C. Nach abermals 8 Tagen wurde der Anteil des Teer-a-Mittelöls in der Mischung auf 50 % erhöht. Bei guter Phenol- und N-Reduktion ging die Spaltung unerheblich (auf 88 % - 350°C) bei beiden Öfen zurück und war dann konstant (9 Tage). Von jeder Periode wurde aus dem Anfall sowohl ein Dieselöl hergestellt und untersucht (vgl. Tabelle III) als auch die bis 325° siedenden Anteile aus dem Anfall über 6434 weiterverarbeitet (vgl. S.). Zahlen mit reinem Teer (und auch in Mischung mit zusätzlich Naphthalin-Warmpreßgut) lagen schon von anderen Versuchen vor (vgl. 18037i und 18038i/Gth/17.1.41). In beiden Öfen wurde dann noch ein 5-tägiger Versuch zur Verarbeitung einer 1:1-Mischung von Erdöl-Schweröl und Steinkohleverflüssigungs-Mittelöl (Scholven) angeschlossen. Dieses Verflüssigungsmittelöl entspricht ungefähr dem Sumpfphasemittelöl, wie es in Pölitz aus schlesischer Kohle anfallen wird. Bei guter Phenol- und N-Raffination wurden Produkte mit 85 % - 350°C erhalten. Auch diese Produkte wurden auf Dieselöl untersucht. Über 6434 wurden sie nicht weiterverarbeitet, da grundsätzlich dieselben Ergebnisse zu erwarten waren wie bei der Erdöl-Teer-Mischung 1:1.

IV) Weiterverarbeitung der Öle von den Versuchen mit 5058 und 5058/7846 über Kontakt 6434.

Der Anfall der Vorhydrierung - 325°C wurde jeweils in Benzin - 150°C und Mittelöl 150-325°C zerlegt. Die Mittelöle wurden dann über 6434 auf 87er-Kraftstoff verarbeitet. Die Bedingungen waren hierbei folgende:

Apparatur:	50 ccm-Ofen 11 (Blatt 3660)
Druck	200 atm
Kontakt	50 ccm 6434-T-Pillen = 42 g
Temperatur:	für jedes Produkt neu eingestellt,
	minimal: 17,5 MV = 348°C
	maximal: 19,5 MV = 382°C
Durchsatz :	2,0 kg/l/h
Gas : 61	3,0 cbm/kg
Produkte :	abwechselnd vom Kontakt 5058 und 5058/7846; zuerst die Produkte aus reinem Erdöl, dann die aus Erdöl mit steigenden Mengen Teer.

Jedes einzelne Produkt wurde jeweils nur ca. 4 Tage verarbeitet und dann meistens eine eingehendere Untersuchung des stabilisierten 6434-Benzins durchgeführt (einmal versehentlich unstabilisiertes Benzin untersucht). Diese Untersuchungen befinden sich auf Tabelle IV. In einem Fall wurde auch die Mischung mit dem zugehörigen Vorhydrierbenzin hergestellt (Tabelle V). Ferner wurde bei jedem Produkt die Vergasung gemessen und diese in einem Fall auch auf Gesamtbutan und Iso-Butan untersucht (Tabelle V). Im allgemeinen wurden mit guter Leistung Benzine erhalten mit einer Grund-O.Z., die für einen 87er-Kraftstoff

nicht ganz ausreichend ist, aber mit sehr hoher Bleiempfindlichkeit, sodaß die Klopfzahlen der verbleiten Benzine weit über denen von normalen 87er-Kraftstoffen (Scholven, Leuna) liegen. Einzelheiten sind aus den Tabellen IV und V zu ersehen sowie aus der nachfolgenden Diskussion der Ergebnisse.

B: Diskussion der Ergebnisse.

Zu Tabelle II:

In den Anfallprodukten der Vorhydrierung drücken sich im spezifischen Gewicht und Anilinpunkt noch deutlich die Eigenschaften der Ausgangsprodukte aus, sofern man eine der beiden Versuchsreihen betrachtet. Mit einiger Genauigkeit kann man danach den Anilinpunkt des Anfalls für jede P 1445/P 1443-Mischung sowohl für 5058 als auch für 5058/7846 schätzen. Bemerkenswert ist, daß bei beiden Versuchen mit Erdöl allein beträchtliche Vergasungen erhalten wurden, mit wenig Teermittelöl aber die Vergasung auf Werte zurückging, die weit geringer sind, als es (nach den Versuchen mit Erdöl allein) dem Anteil des Erdöls an der Mischung entsprechen würde, auch wenn man den aus dem Teer-Mittelöl entstandenen Anteil der Vergasung gleich Null setzt. Der Teer-Mittelöl-Zusatz wirkt also auf die Erdölspaltung deutlich vergasungshemmend. Die Spaltung des Erdöl-Schweröles zu Mittelöl wird bei beiden Versuchen durch einen Teer-Mittelöl-Zusatz von 25 % nicht erkennbar, von 50 % gerade merklich beeinflußt. Als Gesamturteil kann gesagt werden:

Mischungen mit bis zu 50 % Teer-Mittelölgehalt lassen sich sowohl über 5058 als auch 5058/7846 gut verarbeiten.

Zu Tabelle III: Dieselöl-Untersuchungen.

Aus dem Anfall wurde jeweils ein Dieselöl herausgeschnitten, indem so lange getoppt wurde, bis der Rückstand eine Viskosität von mehr als 1,20°E/20° hatte. Die damit erhaltenen Werte des Siedebeginns und der Dieselöl-Ausbeute lassen leider eine Abhängigkeit vom Ausgangsprodukt nicht erkennen. Auch in den übrigen Dieselöleigenschaften (Stock-Punkt, Cetanzahl), bei denen eigentlich eine klare Abhängigkeit erwartet werden konnte, wurde eine solche nicht aufgedeckt. Die Tabelle zeigt nur, daß bei beiden Versuchsreihen mit bis zu 50 % Teer-Mittelöl oder Verflüssigungsmittelöl hinsichtlich Cetanzahl stets sehr gute Dieselöle erhalten wurden. Bei der Versuchsreihe mit 5058/7846 liegen die Stockpunkte noch etwas zu hoch. Die niederen Vergasungen und guten Cetanzahlen gestatten aber ein etwas schärferes Spalten (Temperaturen), wodurch sicherlich genügend niedere Stockpunkte erreicht wurden. Andernfalls müßte eine geringe Menge Paraflow zugesetzt werden.

Zu Tabelle IV: Weiterverarbeitung über 6434.

Hier ist sowohl eine Abhängigkeit vom Kontakt als auch vom Ausgangsprodukt festzustellen. Hinsichtlich des Hydrierungskontaktes ist zu sehen, daß die einander entsprechenden Produkte vom 5058 und vom 5058/7846 jeweils unter völlig gleichen Bedingungen verarbeitet wurden und dabei mit den 5058-Produkten eine bessere Leistung bei geringerer Vergasung erzielt wurde als bei den 5058/7846-Produkten. In den Qualitäten der erzeugten Benzine war (bis auf den etwas höheren Aromatengehalt der 5058/7846-Benzine) kein Unterschied festzustellen.

Der Einfluß des Ausgangsproduktes ist auch hier noch deutlich festzustellen. Mit steigender Menge Teermittelöl im Ausgangsprodukt wurde für die 6434-Verarbeitung eine höhere Temperatur benötigt und trotzdem geringere Leistung erhalten. Die Vergasung in der 6434-Stufe ist anscheinend vom Ausgangsprodukt nicht mehr merklich abhängig. Ein gewisser „Gang" in der Tabelle erklärt sich zwanglos aus der Stabilisation (Dampfdruck der Benzine !).

In der Qualität der Benzine ist besonders augenfällig das Steigen des Naphthen- und Fallen des Paraffingehaltes mit steigendem Teer-Mittelöl-Zusatz. Dies war auch zu erwarten. Weniger den Erwartungen entspricht der geringe Einfluß, den der Teer-Mittelöl-Zusatz auf die Oktanzahl der 6434-Benzine hat. Um hier klar sehen zu können, hätte innerhalb enger Grenzen unbedingt auf denselben Dampfdruck stabilisiert werden müssen. Insgesamt ist zu den Oktanzahlen festzustellen, daß die Grund-Oktanzahlen für einen 87er-Kraftstoff etwas nieder liegen, die Blei-Empfindlichkeiten hingegen so gut sind, daß auch mit 0,09 % Blei die Oktanzahlen für 87er Qualität genügen würden.

Zu Tabelle V:

Tabelle V zeigt das Ergebnis des Gesamtprozesses Vorhydrierung-Benzinierung an einem Fall. Durch Zumischung des Vorhydrierungsbenzins geht der Dampfdruck des Benzins auf die heute für 87er-Kraftstoffe geforderte Höhe von unter 0,50/38° herunter. Die Oktanzahl geht infolge der geringen Qualität des Vorhydrierungsbenzins ebenfalls um einige Einheiten zurück. Mit 0,12 Blei wird aber trotzdem noch gute 87er-Qualität erreicht. Durch die recht geringe Vergasung in der Vorhydrierungsstufe stellt sich die Gesamtvergasung auf wesentlich unter 20 % und liegt damit ziemlich günstig.

Tabelle I.

Ausgangsprodukte für die Vorhydrierung.

Produkt	P 1444 v. 1.7.40	P 1445 v. 1.11.40	P 1443 v. 23.8.40	P 1271 v.13.11.40	P 1445 + P 1443 75 : 25	P 1445 + P 1443 50 : 50	P 1445 + P 1271 50 : 50
	Sammel-Destillat leicht	Sammel-Destillat schwer	Steinkohlen-Teer-a-M'Öl Pölitz	Steinkohle-Verflüssigungs-M'Öl Scholven			
Spez. Gewicht	888/50°	893/50°	1,022/20°	0,954/20°	0,914/50°	0,970/50°	0,912/50°
Anilinpunkt	81	80,5	- 38	- 13	67	53	54
Phenolgehalt	—	—	?	19	1,4	2,7	ca. 8
Siedebeginn	205	über 350	213	150	214	210	170
% - 225°	—	—	9	43	—	—	17
% - 275°	—	—	75	86	16	4	33
% - 300°	—	—	87	89	20	14	39
% - 325°	—	—	94	—	22	28	43
% - 350°	1,5	—	—	—	26	44	49
Siedeende	—	—	332/99	317/98,5	—	—	—
Ungesättigte K.W.(%)	ca. 0	ca. 0	13,5	10	—	—	—

Tabelle II.

Anfallprodukte der Vorhydrierung.

Ausgangsprodukt	P 1445	P 1445 +P 1443 3:1	P 1445 +P1443 1:1	P 1443	P 1445 +P 1271 1:1	P 1271	P 1445	P 1445 +P 1443 3:1	P 1445 +P 1443 1:1	P 1445 +P 1271 1:1	P 1444	P 1444
Kontakt	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058/ 7846	5058/ 7846	5058/ 7846	5058/ 7846	7745	5058/ 7745
Druck	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Temperatur (MV)	195-205	195-205	195-205	195-215	195-205	19	205-225	205-225	205-225	205-225	225-235	205-225
Durchsatz	0,8	0,8	0,8	0,6	0,8	1,0	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Spez.Gew. Anfall	761	785	816	810	802	844	756	780	817	815	819	820
A.P. 150-325°C	72	67	61	47	63	44	59	63	54	57	60	67
Siedebeginn °C	60	74	87	82	86	105	58	64	75	90		
% - 180°	48	39	24	46	32	33	58	50	32	30	klingen	
% - 225°	66	64	44	93	51	62	70	69	50	48	beide	
% - 300°	83	84	76	--	79	98	85	85	78	73	in Spalten	
% - 325°	87	87	83	--	87	--	88	88	83	85		
% - 350°	99	91	87	--	88	--	91	91	--	--		
Siedeende	--	--	--	258	--	305	--	--	--	--		
Phenole im Anfall	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	0,20	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02		
N 150-325°	--	--	0,012	0,009	(482)	0,008	--	--	0,009	--	--	
% Vergasung/E	9,4	1,9	3,1	1,5	--	1,6	11,9	3,5	1,3	--	2,7	3,6
Ofen	18	18	18	15	18	17	323	323	323	323	22	12/13
Blatt	3654a	3654b	3654b	3515	3654c	3504	3650a	3650b	3650b	3650c	3581	3612
Datum 1940	8.-14. 11.	16.- 22.11.	24.11.- 2.12.	4.- 11.9.	3.- 8.12.	3.8.- 10.9.	8.- 14.11.	16.- 22.11.	24.11.- 2.12.	3.- 8.12.	1.- 12.10.	15.- 31.10.
Betriebstage	1-7	9 15	17-25	8-15	26-31	15-25	1-7	9-15	17-25	26-31	1-12	1-17

992

Tabelle III.

Dieselöle aus der gemeinsamen Verarbeitung von Teer und Öl.

Ausgangs-Produkt	P 1445	P 1445 +P 1443 3:1	P 1445 +P 1443 1:1	P 1445 +P 1271 1:1	P 1445	P 1445 +P 1443 3:1	P 1445 +P 1443 1:1	P 1445 +P 2171 1:1	P 1444	P 1444
Kontakt	5058	5058	5058	5058	5058/7846	5058/7846	5058/7846	5058/7846	7745	5058/7745
Druck	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Temperatur	195-205	195-205	195-205	195-205	205-225	205-225	205-225	205-225	[illegible]-25	19-225
Durchsatz	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Im Anfall:										
% Bi bis	58/200	54/210	27/190	61/200	47/180	63/220	27/180	28/200	14,6/185	17,6/200
% Di-Öl	42	46	73	39	53	37	73	72	44,3/350	82,4
Dieselöl:										
Spez. Gewicht	0,806	0,824	0,843	0,828	0,815	0,832	0,855	0,844	0,831	0,833
Anilinpunkt	+ 86	+ 86	+ 78	+ 805	+ 83	+ 80	+70	+ 77	71,5	84,5
Siedebeginn	196	210	195	199	180	208	178	198	196	192
% - 225°	24	9	17	14	25	15	20	14	11	11
% - 275°	61	46	56	47	49	48	57	47	52	57
% - 325°	77	67	75	71	65	71	75	67	90	83
% - 350°	87	77	80	77	73	80	80	74	—	75
Siedeende	—	—	418	418	—	—	416	416	352	—
Cetan-Zahl	62,5	62	65	54,5	61	62	52	55	53,5	72
Stockpunkt	- 10	- 2	- 13	-16	+ 6	- 5	+ 2	+ 3	- 37	- 8
Flammpunkt	+ 86	+ 85	+ 80	+80	+ 72	+ 89	70	74	+ 90	+ 82
Viskosität °E/20°	1,23	1,29	1,26	1,24	1,23	1,28	1,25	1,29	1,20	1,47
Ofen	18	18	18	18	18	323	323	323	22	12/13
Blatt	3654a	3654b	3654b	3654c	3650a	3650b	3650b	3650c	5581	3612
Datum 1940	14.11.	22.11.	28.11.	7.12.	14.11.	22.11.	28.11.	7.12.	8.10.	20.10.
Betriebstage	7	15	21	30	7	15	21	30	9	6

992

Tabelle II

5434-Verarbeitung der Mittelöle.

Ausgangs-Produkt	P 1445		P 1445 + P 1443 (3:1)		P 1445 + P 1443 (1:1)	
Vorhydrier-Kontakt	5058	5058/7846	5058	5058/7846	5058	5058/7846
Vorhydrier-Ofen	Of. 18	Of. 323	Of. 18	Of. 323	Of. 18	Of. 323
von ... bis ...	8.-14.11.40	8.-14.11.1940	15-23.11.	15.-23.11.	24.11.-2.12.	24.11.-2.12.
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	200	200	200	200	200	200
Temperatur (MV)	17,5	17,5	18,5	18,5	19,5	19,5
Durchsatz	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
Spez. Gewicht	0,707	0,728	0,712	0,732	0,740	0,744
Benzinkonzentration	71 1)	47 1)	59	51	53	48
Leistung	1,26 1)	0,87 1)	1,10	0,95	0,98	0,90
% Vergasung/B+V	--	15,9 1)	19,6	21,8	21,4	24,8
Benzin Spez.Gew.	0,680	0,694	0,704	0,708	0,714	0,727
====== A.P.	60	59	59	57	55	51
Dampfdruck	--	--	0,55	0,54	0,46	ca.0,25
Siedebeginn	33 1)	30 1)	53	53	55	65
% - 70°	29	30	20	20	13	2
% - 100°	52	59	54	54	52	48
% - 150°	96	--	94	93	94	95
Endpunkt	163	141/99	157	155	154	158
Zusammensetzung						
% Paraffine	--	70	66	66	55	50
% Naphthene	--	27	32	30	43	44
% Aromaten	--	2	1	3	1	5
% Ungesättigte	--	1	1	1	1	1
O.Z. Res.	--	--	--	--	--	--
Mot.	73 1)	75 1)	72,5	72	73,5	71
Mot.+0,09 Blei	93 1)	97 1)	ca.90	94	94	91
Mittelöl						
========						
Spez.Gewicht	0,780	0,778	0,786	0,791	0,806	0,81
Anilinpunkt	64	64	63	60	57	55
Ofen/Datum 1940	23/24.11.	11/24.11.	11/1.12.	11/6.12.	11/12.12.	11
Betriebsstunden	300	375	470	590	750	8
Ofenblatt	3660 b	3660 c	3660 d	3660 e	3660 f	3660
Bemerkungen	1) Benzin nicht C_4-frei Leistung u.O.Z. infolgedess. zu hoch	1) siehe links	In Mischung mit 5058-Benzin vgl. Tab. V			

Tabelle V. : Misc enzin Vorhydrieran und Benzinierung.

	Vorhydrierung	Benzinierung	Misch-Benzin
Einspritz Produkt	P1445+P1443	Mittelöl aus Vorhydrierung	aus Vorhydrierung Benzinierung 1:3
Spez.Gewicht	0,914	0,804	
Anilinpunkt	67	68	
Siedegrenze	214-über 350	150-317	
Phenolgehalt	1,4	0,02	
N-Gehalt			
Kontakt	5058	6434	
Druck	250	200	
Temperatur °C	383-400	380	
Durchsatz	0,8	2,0	
Gas : Öl	3,0	2,5	
Spez.Gewicht	0,785	0,712	
Benzinkonzentration	22	59	
Leistung	0,17	1,10	
% Vergasung /B+V	ca 10	19,6 1)	17,3
Benzin Spez.Gewicht	717	704	708
Anilinpunkt	56	59	58
Dampfdruck	-	0,55	ca 0,45
Siedebeginn	67	53	57
% - 70	1	20	14
% - 100	46	54	51
% - 150	95	94	94
Endpunkt	158	157	157
Zusammensetzung			
Paraffine	59	66	63
Naphthene	38	32	34
Aromaten	2	1	2
Ungesättigte	1	1	1
O.Z. Res.	-	-	-
Mot.	62	72,5	69,5
Mot. +0,09 Blei	-	-	ca 89
Mittelöl Spez.Gewicht	804	786	-
Anilinpunkt	68	63	-
Ofen / Datum 1940	18/15-23.11.	11/1.12.	-
Betriebsstunden	190-360	470	-
Ofenblatt	3654 b	3660 d	-
Bemerkungen		1) 57% C_4 im Gas. 69% i^4C_4 im ΣC_4	

Hochdruckversuche Da 558 (60) 1.2.41 Do/R.

Zurück an Kammer Dr. Dr. Pier

Leichtbenzinherstellung.

(Jetziger Stand Hinsichtlich Arbeitsweise u.Rohstoff.)

Im 0,5 l Ofen mit K 6434 wurden bei 200 und 600 atm Versuche mit Gasöl (Elwerather) und vorhydriertem Mittelöl aus Stein- und Braunkohle (Scholven und Merseburg) durchgeführt. Das gesamte Material dieser Versuche wird noch zusammengestellt und ist hier nur im Auszug wiedergegeben.

a) Arbeitsdruck (600 bzw. 200 atm.)

Die bei 600 und 200 atm erzielten Werte für Vergasung sind in Abb. 1. über der Benzinsiedekurve (Ep.u. %-70°) aufgetragen. Daraus ergibt sich, dann in gleicher Weise bei Stein-und Braunkohlemittelöl und ca 100° Benzin Ep. die Vergasung bei 600 atm etwa 6 % niedriger ist als bei 200 atm. Bei 150° Ep. und 20 % -70° ist der Unterschied nur ca 3 %. Da die Bilanzen dieser Versuche z.T. etwa 10 % Verlust ergeben, ist die Nachprüfung dieses Ergebnisses durch weitere Versuche erforderlich. Für Braunkohlemittelöl ergeben sich für ein Benzin mit 45 % - 70° und etwa 100° Ep folgende Mittelwerte:

Druck atm.	600		200
Benzin Leistung	0,3	0,4	0,3
" Konzentration	22	29	23
Temp. MV	18,5	19	19,5
% Vergasung/Benzin+Vergs.		26	32
% C_4 i.d.Vergasung		84	56 (?)
% i.C_4 i.Gesamt C_4		74	72
% C_5 i.stab.Benzin	ca	32	ca 28
% i.C_5 im C_5 des Benzins		89	87

269

Wie oben erwähnt, müsste der hier wiedergegebene Vorteil

18109

der 600 atm Arbeitsweise noch durch weitere Versuche nachgeprüft werden.

In den Kurvenblättern 2 und 3 sind die Klopfwerte von Fraktionen aufgetragen. Es ist zu ersehen, daß die O.Z. vergleichbarer Fraktionen bei 600 und 200 atm praktisch identisch sind. Demnach bietet wohl die Benzinqualität keine Handhabe zur Entscheidung der Frage 600 und 200 atm bei Leichtbenzin.

b) Vergleich verschiedener Rohstoffe.

Die Oktanzahlkurven der Abb. 2 und 3 sind in vergrössertem Maßstab in Abb. 4 für Gasöl und vorhydr. Mittelöl aus Stein-und Braunkohle praktisch gleich, Erdöl liegt hingegen tiefer. Mit Bleizusatz liegt Steinkohle[1] in der O.Z. anscheinend etwas höher als Braunkohle. Dies stimmt nicht völlig überein mit den O.Z. des ganzen Leichtbenzins, die bei Stein- und Braunkohle praktisch gleich waren. Die Kurve für das Leichtbenzin aus Gasöl liegt unter der für Steinkohle und ähnlich wie für Braunkohle.

aufgetragen die O.Z. ohne Blei sind bei Stein-u. Braunkohle

Gemeinsam mit:

Dr. Oettinger
" Nonnenmacher
" Meier
" Furst
" Dehn

ges. Rudy
Hennig

1) Die einstufige Fahrweise bei Steinkohlemittelöl (ohne Vorhydrierung mit 6434 bei 600 atm) liefert Benzine mit etwa 5 % mehr Aromaten, daher die gleiche O.Z. ohne Blei und die geringere Bleiempfindlichkeit.

270

$C_1 - C_4$ ... Abhängigkeit bei 200 und 600 at

200 at

600 at

Ausbeute an Kp. in %

Abhängigkeit von % bis 70°C

Ausbeute an Kp.

Abhängigkeit vom Siede-Endpunkt

Steinkohle
Braunkohle
Erdöl

200 (250) at

600 at

°C Siede-Endpunkt

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

600 at / 200 at

Blatt 1

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

Steinkohle

$P_{1271} = (5058 \pm 7846) - 643 \pm B\Gamma$

Mot + 0,12 Gl

Mot

Gasdruck at

Braunkohle

$P_{1251} = 7840 - 643 \pm B\Gamma$

600 Ohm Mot + 0,17 Gl

200 Ohm + 0,12 Gl

Mot 2,12

Gasdruck at

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

○ 600 Ohm / ◎ 200 Ohm

Blatt 2

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

Erdöl

P 189 Gasöl – 6434 Bi

Mot + 0,12 Pb

Mot

Steinkohle einstufig 600 at

P 1271 – 6434 Bi 24 mM

Mot + 0,12 Pb

Mot

Siedeprobe °C

Motor

Siedeprobe °C

1810

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

○ 600 atü / ○ 200 atm

Blatt 3

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

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Oz Mata

Steinkohle } 200 atü
Braunkohle } 600 Utm
Erdöl
Steinkohle } 700 (Utm)

Kopfzahlen der Fraktionen von 0434-Benzinen

Motor-Meth. + 0,12 % Pb

Motor-Meth.

Research

Siedeanalyse

Hochdruckversuche
Lu 558

3.Februar 1941 Ps/R.

Zurück an
Abteilung Dir. Dr. Pier

(d)

Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl 250, 450 und 600 atü.

Gegenwärtiger Stand.

In anliegender Tabelle sind eine Reihe von 600 at Kontaktversuchen sowie die vorläufigen Ergebnissen der vor einigen Tagen begonnenen 450 at Versuche den 250 at Ergebnissen gegenüber gestellt.

Der Wasserstoffdruck von 450 at entspricht etwa dem Wasserstoffpartialdruck in Welheim.

Aus den Versuchen ist folgendes zu entnehmen:

1.) Bei 600 atü ergab ein Kontakt 7931 (Terrana, nicht H.F. behandelt, + 0,5% MoO_3) die gleiche Aromaten-Konzentration im Benzin wie der alte Welheim Kontakt. Die Leistung ist aber mit 0,67 wesentlich besser. Der neue Welheim Kontakt gibt bei 600 atü nach den ersten vorläufigen Ergebnissen von Dr. Donath etwa die gleiche Benzinkonzentration wie Kontakt 7931 aber weniger Aromaten.

2.) Höhere Aromatenkonzentrationen wurden bei 600 atü bisher nur auf Kosten der Leistung erzielt: z.B., gab Kontakt 6792 (synthet. Al-Silicat + 3 Fe_2O_3 + 3 Mg O) 44 % Aromaten bei 0,28 Leistung und Kat. 7621 (Terrana H.F. + 10 MgO) 41 % Arom. bei 0,33 Leistung.

7019 (A Kohle 15 Cr 5 V) übertrifft bei 600 atü alle anderen Kontakte sowohl an Aromaten (55-60 %) wie an Leistung (0,57).

3.) Bei 450 at liegen bisher nur sehr spärliche Ergebnisse vor. Die in der Tabelle angeführten Anfangswerte zeigen, daß mit dem neuen Welheim Kontakt bei Rückführung von 7019-(A Kohle)- B'Mittelöl - die hohe Aromatenkonzentration von 54 % erreicht wurde (ein Wert) Der Durchsatz war dabei 0,7 der Produktpartialdruck ca 50 at, die Temperatur 25,5 MV und die Leistung 0,24. Mit unseren Kontakten wurden entsprechend hohe Aromatenkonzentration bisher noch nicht erreicht. Die besten Werte wurden mit einem Terrana- und einem

181361

Tonerdekontakt (7979 und 7967) erhalten, die Zink, Chrom und Magnesiumwolfram at enthielten.

4.) Bei den 250 atü Versuchen hebt sich der in der Tabelle angeführte Kontakt 7809 durch relativ gute Leistung (0,39) und und gute Aromatenkonzentration (51 %) heraus, entspricht also in dieser Beziehung etwa dem Kohlekontakt. Der Kontakt 7809 enthält als Träger 90 %. Aktive Tonerde und 10 % Terrana. Auf diesen Träger ist Cr V, Mo und Zn aufgebracht.

Die Ergebnisse geben einen Hinweis dafür, daß aktive Tonerde und Terrana bzw. Al_2O_3 und $Si\ O_2$ sich gegenseitig für die Aromatisierung stark aktivieren, wenn Al_2O_3 im grossen Überschuss vorhanden ist. In Übereinstimmung damit steht die schon früher erwähnte Beobachtung dass schwach saure oder alkalische Träger für die Spaltaktivität der Aromatisierungskontakte günstiger sind als stärker saure.

Gemeinsam mit:

Dr. Füner
Dr. Grassel
Dr. Günther
. Wehm

gez. Peters

Tabelle.

Hochdruck-Aromatisierung. 160°-Benzin.

Druck atm	600	600	600	600	600	600	600	600	450	450	450	450	450	250	250
Kontakt Nr.	7621	7426	7931	6792	7421	7495 Welheim	797	7019	7421	7967	7979	7978	7421	7809	7019
Zusammensetzung	Terrana HF 10 MgO	Terrana HF 15 ZnS	Terrana ohne HF + 0,5 % MoO_3	synthet. Al Silicat 3% Fe_2O_3 3% MgO	Terrana HF 20 ZnS 1 MoO_3	Terrana 3,5 Fe ca.1,5 Zn ca.0,5 Mo	Neuer Welheim-Kontakt	A-Kohle 15 Cr_2O_3 5 V_2O_5	Terrana HF 20 ZnS 1 MoO_3	Akt.Ton 5 ZnO 10 Cr_2O_3 10 Mg Wolframat	Terrana HF 5 ZnO 10 Cr_2O_3 5 Mg Wolframat	Neuer Welheim Kontakt	Terrana HF 20 ZnS 1 MoO_3	Akt.Ton + 10 Terrana + 10 Cr_2O_3 5 V_2O_5 0,2 ZrO_2 0,2 MoO_3	A-Kohle 15 Cr_2O_3 5 V_2O_5
Ofen Blatt Tag	329 3153 15.3.40	330 3730 B 31.12.41	328 3721 19.12.40	322 3740 B 30.12.40	323 3719 B 6.1.41	325 3080	308 III 2.2.41	329 3666	327 3791 31.1.41	329 3793 31.1.41	330 3801 2.2.41	323 3804 2.2.41	327 3791	21 3781 26.1.40	Durchschnittswerte
Temperatur MV Durchsatz Gas : Öl Rückführung	26,5 1 1 2 : 1	26 1,5 2 1 : 1	26 1,5 1 2 : 1	26,8 1 2 1 : 1	26,5 2 1 -	26,5 0,8 1 1 : 1	25 1,1 3 2 : 1	27,0 1,5 2 ohne	26,5 1 1 ohne	26,5 1 2 1 : 1	26 1 2 ohne	25,5 0,7 1 7019 B-M'öl	26,5 1 1 ohne	26,5 1 2 1 : 1	26,1 1 2 1 : 1
Anfall spez.Gew. Farbe % Rohausbeute	0,874 gelb-grün 92	0,840 gelb trüb 91	0,840 grünlich 85	0,875 gelb-grün 87	0,830 grünlich 90	0,854 gelb-grün	0,866 fast farblos 89	0,840 farblos ca.90	0,842 grünlich 90	0,862 fast farblos 88	0,828 fast farblos 85	0,848 grünlich 82	0,842 grünlich 90	0,870 grünlich 91	0,860 farblos 90
Benz.Konz.-160°C Leistung	35 0,33	43 0,58	47 0,67	30 0,28	44 0,85	57 0,26	46 0,46	57 0,58	38 0,34	28 0,24	46 0,40	41 0,24	38 0,34	30 0,29	32 0,30
% -70°C % -100°C	28	3 27	0 30	2 27	0 32	3 ca.30	10 38	0 30	2 39	28	2 29	0 32	2 39	24	2 26
% Aromaten	41	27	35	44	27	36	30	ca.55	30	44	33	54	30	51	56
O.Z. Motor-Meth. + 0,12 Pb	75 87,5	72 86	73,5 86		69 84,5	75 90		77,5							77 90,5
Benzin -100°C O.Z. Mot.-Meth. + 0,12 Pb			75		75		- -								
Vergas.(stab.) Benzin + Verg. % C_4 im Gas % iso-C_4 im C_4	ca. 20 32 28	ca. 18	13,5 43 42	ca.20 42	9,1 51 32	ca.20 30 30	- - -	ca.20							21 30 10
A.Pkt. B-M'öl	-22	-3	-7	-23	+ 6	-15	-14	-17	0	-7	+ 3	-22	0	-26	-16
Phenole M'öl	2,0	-	1,2	-	ca.1	0,8		<0,02						<0,02	<0,02
Bemerkungen	ungeschätzt aus 180°-Benzinzahlen	Klingt ab	konstant	Klingt ab	konstant ähnliche Ergebnis gibt	ungeschätzt von 180° Benzinzahlen	zum Vergleich Zahlen von Dr. Donath	kurzer Tippversuch	vorläufige Ergebnisse. Die Versuche sind erst kurze Zeit in Betrieb.						Durchschnitt

Hochdruckversuche
P/Lu 558

(62)

3.Februar 1941 Do/N.

Aromatisierung 600 atm
(Versuche in 1-2 l-Ofen)

Zurück an
Vorrimmer Dr. Dr. Pier

Ein Ofen mit 2 Ltr Welheimkontakt wurde nach den Angaben von Dr. K.Winkler in Lu angefahren. Der Kontakt gibt schon bei 25 MV Leistung 0,45 und ein sehr niedrigsiedendes Benzin. Der Aromatengehalt war während der ersten 2 Tage 40% und fiel dann auf 30 % ab; es wurde mit 7019 b-Mittelöl angefahren und dann (vgl.Tab.1) auf eigene Rückführung umgestellt. Zu beachten ist, daß der b-Möl-Endpunkt nach 2 Tagen angestiegen ist. Vergasungszahlen liegen noch nicht vor. Z.Zt. wird der Ofen auf 470 atm H_2-Druck zur Erzielung eines höheren Aromatengehaltes umgestellt; falls das nicht zum Ziele (50 % Aromaten) führen wird, kann noch die Temperatur erhöht und die Gasmenge zurückgenommen werden. Bemerkenswert ist bei diesem Kontakt die starke Spaltwirkung und die Abnahme des Aromatengehalts nach 2 Betriebstagen.

Einen Vergleich des Welheim-Kontaktes mit anderen Aromat. Kontakten und der erhaltenen Benzine mit technisch erzeugten enthält Tabelle 2. Der in der ersten Spalte enthaltene Terrana-Zn, Cr, Mg WO_4-Katalysator wird im 100-Ltr-Ofen (vorerst nur 1 Ofen mit 50 Ltr Kat.) eingebaut. Der Kontakt liefert ziemlich hohen Aromatengehalt und niedrigen b-Möl-Endpunkt bei einigermaßen befriedigender Leistung. Die Spaltung bei 1 MV höherer Temperatur ist schwächer als beim Welheim-Kontakt (22 gegen 38 % bis 100°).

Der Kontakt auf synthetischem Al_2O_3-SiO_2-Träger liefert anscheinend noch mehr Aromaten, die Betriebszeit ist aber noch zu kurz.

-Anla gen-

gez.Donath

278

18135

Tabelle 1.

O f e n 308/III K 7978 (Welheim)
1 780 ccm 1 005 g

Datum		30.1.c	31.1.c	1.2.c	2.2.bc	3.2.
Betriebsstunden		22	46	70	94	
Druck atm		600	600	600	600	470
Temp. mV		24,5/25	24,5/25	24,5/25	24,5/25	24,5/25
Durchsatz kg/Ltr. Std.		1,12	1,12	1,12	1,12	1,12
% Frischöl		50+50 7019-B'M'öl	50+30RH + 20 7019-B-M'öl	65	65	65
ccm Gas/kg Öl		3	3	3	3	3
Zusatz % P 471		0	0	0	0	0
Onzinkonz. %		56	48	45	46	
Benzinleistung		0,48	0,51	0,39	0,46	
flüss. Anfall/Einspr.		0,76	0,95	0,77	0,89	
Benzin: Spez. Gew.		0 774	0,770	0,756	0,769	
Anilinpunkt ° C I		+ 9,8	+ 9,5	+ 16,7	+ 19	
" " " II		+52,0	+52,0	+ 51,2	+ 50,5	
Aromaten (+ Unges.)	Ausgangsmat. P 1271 red. v. 28.12.	40	40	33	30	
Siedebeginn		34	2	38	34	
% - 70		11	12	12	10	
% - 100		41	43	40	38	
% - 150		88	90	91	91	
Endpunkt ° C/ %		163/94	155/93,5	150/97,5	157/95,5	
Gasverlust %		4,8	5,5	2,2	3,5	
Oktanzahl						
Res.-Meth.			92		88	
Mot.- "			77,8		75	
" + 0,12 Pb			90,3		89	
B-Mittelöl:						
Spez. Gew./20°C	0,958	0,906	0,898	0,910	0,910	
Anilinpunkt ° C	-16,6	-12,5	-16,5	-18,1	-14,0	
Siedebeginn ° C	137	189	130	189	183	
% - 200	12,0	22,5	22,0	13,0	21	
% - 250	46	85	89,5	73,0	75	
% - 300	87	--	--	92,0	96	
Endpunkt °C/ %	315/98,5	307/99	300/99	325/98,5	321,99	

Tabelle 2.

Laufende Versuche zur Aromatisierung bei 600 atm in 1-und 2-Ltr-Öfen.

Kontakt		1 000 ccm K 7977 700 g Terrana 5 Zn 5 Cr, 1% Mg WO_3 U	1000 ccm K 7983 840 g synth.Al-Silikat + 10% Cr	1780 ccm K 7978 1005 g (Schüttgew. 0,57)Welheim- Kontakt		
Ofen		308 / I	308/ II	308 / III		
Datum		2.2 b c	2.2 c	2.2.41 bc		
Betriebsstd.		108	42	94		
Druck atm		600	600	600		
Temp. MV		26	26,5	25		
Durchsatz kg/Ltr.Std		1,0	1,0	1,12		
% Frischöl		50	50+50% 7019-BM-Öl	65		
cbm Gas/kg Öl		3	3	3		
Zusatz % Schwefel		0,5	0,5	-		
Benzinkonz. %		52	15	46	Zum Vergleich	
" Leistung		0,34 1)	(~0,2)	0,46	CV_2 b	VT 706 b
Benzin: spez.Gew./20°C	Ausgangs-Material	0,806	0,791	0,769	0,803	0,777
Anilinpunkt °C I/II		+2,0/+50,5	-3,7/+47	+19/+50,5	-8	+1,3/48,7
Siedebeginn °C		70	43	34	50	35
%-70	P 1271 red.	-		9,8	4	12
% -100		22	40	38,0 2)	32	49
% -150	v.28.12.	86	91	90,5	-	-
Endpunkt °C/%		164/98	171/97,5	157/95,5	176	163/
Gasverlust %		1	1,5	3,5	-	-
Zusammensetzung:						
Paraffine		18,5	18,5	24,5	12	15
Naphthene		35,5	40	45,5	34	36
Unges.+ Aromaten		46	41,5	30,0	54	49
Oktanzahl: Res.Meth.		90,8		88	89	-
Mot.Meth+0,12 Pb		75/86,5		75/89	78/91	81/93
B-Mittelöl: spez.Gew.	0,958	0,900	0,926	0,910	0,880	-
Anilinpunkt °C	-16,6	-25,5	-25	-14,0	- 10	
Siedebeginn °C	137	181	170	183	170	
%-200	12	53	35	21	66%	
%-250	46	87	73	75	94	
%-300	87	-	87	96	87	
Endpunkt °C /%	315/98,5	306/98,5	340/98	321/99	285/98	

1) wahrscheinlich höher, großer mechan. Verlust
2) Dürfte sich mit Gasbenzin noch erhöhen.

Hochdruckversuche
Gth/Lu 558

4. 2. 1941. Pf.

63

Zurück an
Terzimmer Dll, Dr. Pist

Weitere Kontakt-Versuche auf dem Gebiet der Tonerde-Mo-Ni-Kontakte.

Vgl. Z'stellung 17860i, Gth. 5.12.40.

Zusammenfassung.

1.) Voh Kontakt 7846 ausgehend wurden das Mo : Ni - Verhä sowie die absoluten Mengen Mo und Ni noch geändert. Ein besserer Kontakt als 7846 wurde dabei nicht gefunden.

2.) Die Herstellung des 7846 konnte weitgehend vereinfacht werden, ohne daß die Aktivität der Kontakte leidet.

3.) Zwischen- und Abfall-Produkte von Dr. Stöwener/Oppau können ebenfalls für die Herstellung des 7846 verwandt werden.

4.) Aus verschiedenen anderen Tonerden (aktivierte Giulini-Erde, einige im Hochdruck hergestellte Tonerden) konnten Kontakte hergestellt werden, die ebensogut wie 7846 sind.

5.) Aus Bauxiten durch Aktivierung erhaltene Träger konnten die aktive Tonerde von Dr. Stöwener im 7846 nicht vollwertig ersetzen.

6.) Die Produktion an 7846 wurde laufend geprüft. Die Proben waren alle einwandfrei.

7.) Der in Scholven am 12.12.40 aus Ka 12 Of. II ausge[illegible] 7846 hatte praktisch dieselbe Aktivität wie frischer 7846.

Auch nach Regeneration wurde keine andere Aktivität erhalten.

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

gez. Günther

281

In der Zusammenstellung 17 8601 wurde die Entwicklung der Vorhydrier-Kontakte bis zum Kontakt 7846 (aktive Tonerde + 10 MoO_3 + 3 Ni_2O_3) beschrieben. Im folgenden werden Versuche beschrieben, dieser Kontakt weiter zu verbessern bezw. die Herstellung zu vereinfachen und zu verbilligen. Die Kontakt-Versuche wurden sämtlich unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Apparatur: 200 ccm Ofen, vertikal, Strömung von oben nach unten
Druck : 250 atm Nullgas
Durchsatz: 0,8 kg P 1271/Ltr./h
Temperatur: 434°C = 22,5 MV
Gas : Öl : 3,0 cbm/kg
Zusatz : 1 % CS_2 zum P 1271.

Das P 1271 hatte bei den ersten Versuchen AP - 9, bei den letzten Versuchen - 13. Die Ergebnisse wurden verschiedentlich auf A.P. - 9 korrigiert.

1.) Zur Verbesserung wurden nur wenige (2) Versuche durchgeführt. Einmal wurde bei demselben Molybdänsäure-Gehalt von 10 % 3,75 % Ni_2O_3 auf den Kontakt aufgebracht (nach 17 8601, Seite 2, Absatz 6); bei einem anderen Kontakt wurde die Mo- und Ni-Menge erhöht und dabei das „optimale" Mo : Ni-Verhältnis beibehalten (13 MoO_3 + 4,9 Ni_2O_3). Der erste Kontakt (7938, Ofenblatt 3742) war nicht besser, der zweite (7952, Ofenblatt 3752) sogar weniger aktiv als 7846.

2.) Um die günstigsten Herstellungs-Bedingungen für den Kontakt 7846 kennenzulernen und gleichzeitig die Herstellung möglichst zu vereinfachen, wurden folgende Kontakte im Laboratorium gefertigt und geprüft:

1.) normaler 7846 getrennt getränkt und lange erhitzt

2.) 7846 nach Tränkung lange erhitzt (ca. 12 Std.)

3.) 7846 nicht so lange erhitzt wie 2.) (nur ca. 2 Std.)

4.) 7846, bei 100°C (statt 300°C) zwischen Mo- und Ni-Zugabe getrocknet.

5.) 7846, Mo und Ni gemeinsam aufgetränkt

6.) 7846 aus Nickelnitrat.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle I:

Mo.	Ofen-blatt	B-Mittelöl			% -180°	Kontakt		Benzinierbarkeit
		A.P.	Phenole	N-Gehalt	im Anf.	Schüttgew.	g MoO_3/l	des B-M'Öls
1	3594	41	gut	0,006	32	0,83	74	0,90/19,5
2	3698	41	gut	0,005	31	0,92	82	--
3	3668	30	gut	--	31	0,87	77	--
4	3569	36	gut	0,013	30	0,82	73	--
5	3583	44	gut	0,010	32	0,81	72	0,85/19,5
6	3603	39	gut	0,009	32	0,83	74	--

Danach kann man die Zwischentrocknung vereinfachen, ja sogar Mo und Ni gemeinsam auftränken, ohne daß die Aktivität des 7846 leidet. Hingegen scheint es für gute Kontakt-Aktivität erforderlich zu sein, daß der fertige Kontakt eine gewisse Zeit erhitzt wird, wie aus den Versuchen 2) und 3) hervorgeht.

3.) Vereinfachung der Trägerherstellung.

Für den Fall, daß Kontakte vom Typ des 7846 für die Vorhydrierungen der Werke eingesetzt werden sollten, würden vermutlich Schwierigkeiten in der Beschaffung des Trägers (akt. Tonerde in Körnern von Dr. Stöwener in Oppau) bestehen. Es wurden deshalb drei Versuchs-Gruppen mit anderen Trägern angesetzt, und zwar:

a) Zwischenprodukt oder Unterkorn von Dr. Stöwener, von Dr. v. Füner mit wasserlöslicher Tonerde verfestigt.

b) andere Tonerden als Träger

c) aktivierte „Bauxite" als Träger.

Die Ergebnisse zeigen die Tabellen IIa, b und c.

Tabelle IIa.

No.	Ofen-blatt	B-Mittelöl			% -180im	Kontakt		
		A.P.	Phenole	N-Gehalt	Anfall	Schüttgew.	g MoO_3/l	Träger
7	3547	ca.35	gut	0,017	30	ca.0,84	ca. 75	Unterkorn, verfest.und getränkt
8	3552	ca.35	gut	0,017	29	ca.0,84	ca. 75	Unterkorn, getränkt und verfestigt
9	3568	ca.40	gut	0,009	29	ca.0,84	ca. 75	reaktionsfäh. Tonerde Stöwener verf. u. getränkt

Tabelle II b.

No.	Ofen-blatt	B-Mittelöl			%-180im	Kontakt		
		AP.	Phenole	N-Gehalt	Anfall	Schütt-gew.	g MoO_3/l	Träger
10	3647	32	gut	0,006	33	0,84	74	Giulini-Tonerde verfestigt
11	3670	36	gut	0,009	32	0,81	72	Giulini-Tonerde verfestigt gewaschen
12	3700	37	--	--	34	0,90	80	Giulini Tonerde thermisch aktiviert
13	3712	41	gut	0,011	30	0,48	ca.75	„leichte" Tonerde (v.Füner)
14	3772	40	gut	0,009	29	0,78	69	Tonerde, $MgCO_3$-gefällt, von Dr.Schneider

Tabelle II c.

No.	Ofenbl.	B-Mittelöl			%-180im	Kontakt		
		AP.	Phenole	N-Gehalt	Anfall	Schütt-gew.	MoO_3/l	Träger
15	3479	32	gut	0,011	29	0,84	46	akt. Tonerde + 6% MoO_3 + 3 % Ni_2O_3 als Vergleichs-Kontakt
16	3451	10	gut	0,021	30	0,86	49	Indischer Bauxit + 6 MoO_3
17	3478	23	gut	0,014	29	0,82	45	Ind. Bauxit + 6 Mo + 3 Ni
18	3553	25	gut	0,012	30	1,01	56	dto. bei 350° vakuum-entwässert
19	3565	22	gut	0,016	30	0,91	50	Ind. Bauxit, HF-geätzt, 6 Mo3Ni
20	3605	30	gut	0,009	34	0,94	52	Ind. Bauxit, $AlCl_3$-behand., 6 Mo3Ni
2	3744	17	0,04	0,013	33	0,94	83	Ungar. Bauxit 10 Mo 3 Ni

Bei den Versuchen der Tabelle IIa wurde noch 6 % MoO_3 (anstatt 10 %) getränkt. Die Ergebnisse wurden auf 10 % MoO_3 umgeschätzt. Demnach erhält man durch Verfestigung von Unterkorn der Stöwener'schen Tonerde oder auch durch Verfestigung von „reaktionsfähiger Tonerde" (Zwischenprodukt bei Dr. Stöwener) mittels wasserlöslicher Tonerde Kontaktträger, die praktisch ebensogut sind wie der des 7846.

Aus Tabelle II b geht hervor, daß Giulini-Tonerde ohne jede weitere Nachbehandlung als Träger für den 7846 zwar weniger geeignet als aktive Tonerde, aber durchaus nicht unbrauchbar ist. Durch Waschen oder thermisches Aktivieren wurde hierbei noch eine Verbesserung erzielt. Es ist danach anzunehmen, daß in Bezug auf den Vorhydrierkontakt 7846 die Stöwener'sche Aktiv-Tonerde durch eine irgendwie aktivierte billige Handelstonerde vollwertig ersetzt werden kann. Auch eine von Dr. v. Füner hergestellte „leichte Tonerde" und eine von Dr. Schneider hergestellte $MgCO_3$-gefällte Tonerde waren der Stöwener'schen Erde nicht unterlegen.

Die Versuche der Tabelle IIc wurden größtenteils wieder mit Kontakten mit 6 % MoO_3 durchgeführt. Indischer Bauxit, völlig unbehandelt, mit Mo + Ni getränkt, hatte immerhin eine relativ gute Hydrieraktivität, sodaß man hoffen konnte, durch Aktivierung zu einem brauchbaren Vorhydrierungskontakt zu kommen. Am besten war hier ein mit $AlCl_3$-aktivierter Bauxit; jedoch war der entsprechende Kontakt noch wesentlich schlechter als 7846 aus Stöwener-Tonerde. Ein Kontakt aus ungarischem Bauxit war wesentlich schlechter als der entsprechende aus indischem Bauxit.

4.) Kontaktprüfungen für Betrieb, Versand usw.

Die erste technische 7846-Partie (nach Scholven gegangen) war einwandfrei. Sie gab A.P. 39 (Ofenbl. 3578). Eine größere Charge, die später in Ka 501 eingebaut wurde und dort auch gute Ergebnisse gab, sah teilweise braunschwarz aus, da das Nickelazetat ungenügend zersetzt und abgebrannt war. Der Kontakt war aber einwandfrei und gab A.P. 41 (Ofenbl. 3614). Auch die nach Merseburg geschickte Probe (Charge 6) war einwandfrei (A.P. 39, Ofenbl. 3685).

Mitte Dezember wurde in Scholven 7846 ausgebaut. Der Kontakt hatte noch sehr gute Aktivität (A.P. ca. 380C). Er wurde dann regeneriert, geschwefelt und ergab dann bei der Prüfung abermals A.P. 38.(Ofenblätter 3733 und 3757); d.h.: der in Scholven ausgebaute 7833 hat dieselbe Aktivität wie Frisch-Kontekt.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN A 4 T (210 × 297 mm)

AP des Vorlg.-Bltt

Tonerde-Mo-Ni-Kontakte, verschd. hergestellte Tonerden

abk. Tonerde gemahlen von Dr. Stützer
+ x % MoO_3 + 3 % Ni_2O_3

(5) →
(1) →
(13) ←
(9) ←
(15) ←
(20) ←
(21) *

⊙ = verein. Herstellg. (Tab. I.)
⊠ = aus and. Stöwener-Prod. (Tab. IIa)
× = aus anderen Tonerden (Tab. IIb)
* = aus Bauxiten. (Tab. IIc)

Ordinate: g H_2O / l Kontakt — 40, 35, 30, 20
Abscissa: g MoO_3 / l Kontakt — 0, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 90, 100, 110

Hochdruckversuche
Lu 558

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

25.Nov.1942 Rtz/Eb

164

Versuche zur Raffination von Schwerbenzol mit Tonerde-Molybdän-Nickelkontakt im 1 Ltr.-Ofen.

Zusammenfassung.

Die Raffination einer Roh-, Schwerbenzol- und Teermittelöl-Mischung mit ca 15 % über 200° siedenden Anteilen konnte bei 50 atm H_2-Druck mit regenerierbaren Tonerdekontakten (Vorofen Tonerde-Molybdän-Nickel-Kontakt, 10-11 MV; Hauptofen Tonerde-Molybdän-Kontakt, 20 MV) ohne wesentliche Aufhydrierung oder Spaltung durchgeführt werden. Die Produkte hatten nach Redestillation Gumteste unter 10 mg und Bromzahlen im allgemeinen unter 1 (Jodzahlen unter 7), die bis 200° herausgeschnittenen Benzine waren im Bombentest mit Blei gut. Das Benzin -165° ist wahrscheinlich als Fliegerbenzol, ev. auch als Mischkomponente für Hochleistungsbenzin brauchbar (Mischoktanzahl 50:50 = 95). Das Gesamtprodukt oder die Fraktion >165° könnten nach Redestillation als Mischkomponente für Autobenzin verwendet werden.

In einer Betriebsperiode von 100 Stunden wurde die Menge der C-haltigen Abscheidungen (Gum) auf dem Kontakt zu 0,0085 % bezogen auf Einspritzung bestimmt. Diese Zahl dürfte sich durch Aufsuchung der günstigsten Bedingungen für den Vorofen und seinen Vorheizer wahrscheinlich noch verringern lassen, wonach sehr lange Betriebsperioden zwischen den einzelnen Kontaktregenerationen möglich sind (wahrscheinlich über 1 Monat).

In Fortsetzung früherer Versuche in denen Roh- und Schwerbenzolfraktionen getrennt raffiniert wurden (vgl. Ber. 20 008i v.20.Jan.42/ Dr. Reitz), wurde nun als Grundlage für eine evtl. technische Verarbeitung ein Versuch zur gemeinsamen Raffination von Roh- und Schwerbenzol unternommen. Hierzu wurde eine Mischung von uns zur Verfügung stehenden Fraktionen verwendet, die in ihrer Zusammensetzung der bei Krupp anfallenden Mischung ähnelt, aber etwa doppelt so viel Anteile über 200° enthielt als letztere, da auf diese Weise klarere Ergebnisse über das Verhalten der schweren Anteile bei der Raffination zu erwarten waren.

Das zu den Versuchen verwendete Ausgangsprodukt war eine Mischung aus P 1489 (Rohbenzol von Gew. Auguste Viktoria) + P 1526 (Schwerbenzol der Gesellschaft für Teerverwertung Oberhausen) + P 1491 (Teermittelölfraktion von Friedr. Krupp AG.Essen) im Mischungsverhältnis 80:8 :12 Die Untersuchung der Mischkomponenten und der Mischung ist in Tab. 1 enthalten.

Der Versuch wurde wie früher mit Haupt- und Vorofen von je 500ccm mit Zwischenaufheizung und Abwärtsströmung in beiden Öfen durchgeführt (Ofen 410/IV), wobei regenerierbare Kontakte verwendet wurden und zwar

für den

Hauptofen K 7360 Charge 6 (kleine Körnung), für den Vorofen 80 Vol.% K 7846 (kleine Körnung)= Tonerde + 10% MoO_3 + 3 % Ni_2O_3, + 20 Vol.% K 7935 Charge 2 (T-Pillen), von letzterem Kontakt je die Hälfte am Eingang und am Ausgang des Ofens angeordnet.

Durch diese Einschaltung von K 7935 sollte lediglich festgestellt werden, wie sich Tonerdepillen hinsichtlich der Festigkeit im Vgl. zu [illegible]nung verhalten und zwar in demjenigen Teil des Ofens, in dem das Produkt noch nicht völlig verdampft ist. Ein Kontaktzerfall trat während des Versuches nicht ein. Auch irgend-welche sonstige nachteiligen Beobachtungen zeigten sich bei dem Kontaktausbau nach etwa 500 Betr.-Std. und insgesamt 4-maliger Kontaktregeneration nicht. Eine Abscheidung von Gum auf dem Vorofenkontakt war nicht festzustellen, allerdings war die Fahrperiode von der letzten Regeneration bis zum Abstellen des Ofens mit nur 36 Std. auch nur sehr kurz.

Konstante Versuchsbedingungen: 50 Atm H_2-Druck am Ofeneingang, Durchsatz 1 kg/Ltr. und Std. bezogen auf den Hauptofen, ohne Produktrückführung, Gasmenge 2 cbm/kg Öl, ohne Gaskreislauf, keine Schwefelung der Einspritzung.

Variierte Versuchsbedingungen: Temperaturen von Vor- und Hauptofen.

Versuchsverlauf: Der Versuch wurde mit einer Vorofentemperatur von 10MV und einer Hauptofentemperatur von 17 MV angefahren. Wegen schlechten Aussehens des Anfallproduktes wurde die Hauptofentemperatur nach etwa Std. auf 19 MV erhöht und ein Laugeturm mit 10%iger NaOH zur Wäsche des Produktes angeschlossen. Nach der 42. Betr.-Std trat eine Druckdifferenz auf, die wahrscheinlich in der Schlange des Vor-Ofens lokalisiert war und auf eine zu hohe Temperatur dieser Schlange zurückgeführt wurde. Der Ofen wurde daher auf Regeneration umgestellt. Anschließend konnte unter Begrenzung der Schlangentemperatur auf maximal 9 MV 144 Std. störungsfrei gefahren werden, wonach eine erneute Druckdifferenz an der Eingangsseite des Ofens auftrat (das Manometer zwischen Vor- und Hauptofen zeigte Druckabfall). In dieser 2. Fahrperiode wurde nach 20 Std. die Hauptofentemperatur auf 20 MV erhöht, da die Farbe des Produktes immer noch gelblich war, wonach eine gewisse Verbesserung der Produktfarbe eintrat. Das Produkt war zeitweise fast farblos, zeigte aber (vor der Redestillation) starke blaue Fluoreszenz.

Zur Behebung der 2. Druckdifferenz wurde erneut regeneriert und anschließend die Vorofentemperatur um etwas gestaffelt (10-11 MV). Bis zum Ende des Versuches trat hierauf keine neue Druckdifferenz mehr auf. Nach etwa 170 Betriebsstunden in dieser 3. Fahrperiode wurde zum 3. Mal auf Regeneration umgestellt, da sich die Produktfarbe zuletzt wieder deutlich verschlechtert hatte. Durch diese Regeneration trat aber keine Verbesserung der Produktfarbe auf, weswegen die Hauptofentemperatur nochmals erhöht wurde (auf 21 MV) und, als auch dies den gewünschten Erfolg nicht brachte, zum 4. Mal auf Regeneration umgestellt wurde, um hierdurch festzustellen, ob die 3. Regeneration ordnungsgemäß durchgeführt war. Bei 20 MV im Hauptofen war auch hiernach keine wesentliche Besserung zu beobachten. Der Versuch wurde danach abgebrochen. Bei der Robustheit der verwendeten Kontakte und ihrer Regenerationsfähigkeit kann mit ziemlicher Sicherheit gesagt werden, daß die Verschlechterung der Produktfarbe nicht auf ein Nachlassen der Raffinierwirkung der Kontakte zurückzuführen ist, sondern auf irgend einen

sekundären Einfluß, etwa eine nicht festgestellte Verschmutzung im Ausgangsteil des Ofens.

In der Fahrperiode nach der 2. Regeneration wurde zusätzlich zur Laugewäsche das Produkt über einen Turm mit Silikagel und später zeitweise über einen Turm mit aktiver Tonerde geschickt. Diese Adsorptionsmittel hielten sichtbar eine Menge harziger Bestandteile zurück, ohne aber das Produkt völlig zu entfärben. Nach der Dunkelfärbung des Adsorptionsmittels zu urteilen, ist Silikagel hierbei wirksamer als Tonerde.

Bei der letzten Kontaktregeneration wurde der CO_2- und H_2S-Gehalt des Regenerationsgases bestimmt. Es ergibt sich daraus eine Menge von 4,4 g C-haltiger Abscheidungen (mit 92 % C; 8 % H in die Rechnung eingesetzt) + 36,7 g S auf dem Kontakt. Der Regeneration war eine Betriebsperiode von 102 Std. vorausgegangen, während welcher 51 kg Produkt mit insgesamt 260 g S über den Kontakt gefahren worden war. Von diesem Schwefel wurden (nach einer S-Bestimmung des raffinierten Produktes in einer früheren Fahrperiode) 95,5 % = 248 g durch Raffination entfernt. Die C-haltigen Abscheidungen (Gum) betrugen also auf Einspritzung bezogen 0,0085 %, wonach sehr viel längere Fahrperioden möglich wären. Die auf dem Kontakt gefundene Schwefelmenge zeigt, daß der Kontakt durch das S-haltige Produkt durchgeschwefelt war, denn es wurde gefunden 1,15 Mol S und aus dem Soll-Gehalt der Kontakte an Mo und Ni berechnet eine erforderliche Menge von 1,02 Mol, um das Mo und Ni quantitativ in MoS_2 und NiS überzuführen. Wegen der großen S-Mengen auf dem Kontakt, von denen etwa 2/3 im Vorofen sitzen, läßt sich aus dem Anstei gen der Thermoelemente während der Regeneration kein Schluß darauf ziehen, in welchen Kontaktzonen die C-haltigen Abscheidungen hauptsächlich vorlagen.

Ergebnisse der Produktuntersuchungen: Eine merkliche Anhydrierung unter den gewählten Versuchsbedingungen ist aus den Anilinpunkten nicht zu erkennen. Auch in der Siedekurve tritt keine wesentliche Änderung ein (vgl. % bis 100° und - 200° in der Einspritzung und in den Anfallprodukten nach Tabelle 3, die % > 200 werden danach vielleicht etwas verringert. Die etwas höheren %-Gehalte -100° in den Produktuntersuchungen der Tab. 2, die aus dem Laboratorium von Dr. Hirschberger stammen, beruhen offenbar auf Unterschieden in der ASTM-Bestimmung zwischen diesem Labor und dem von Dr. Fürst). Möglicherweise tritt eine ganz geringe Neubildung hochsiedender Anteile durch Polymerisation ein, wie folgender Vergleich zeigt:

	% -250	% -260	% 275	Endpunkt	% Rückst.
P 1491 Fraktion - 200° aus	92,5	97,0	-	265°	2,0
Anfallprod. v.17.7.aF.	90,0	-	96,0	292°	1,5

Eine Gasanalyse ergab bei 20 MV Hauptofentemperatur einen relativ hohen Vergasungswert von 1,5 % auf Einspritzung bezogen bei einem mittleren C der Vergasung von 2,4, wobei allerdings Gasbenzin[1]) und gelöstes Gas nicht mitberücksichtigt wurden.

1) Angehängte Tiefkühler blieben ohne Gasbenzinanfall.

Die erzielte Raffinationswirkung wurde nach Jod- und Bromzahl, H_2SO_4-Test, Cu-Streifen, Korrosions-, Harzbildner- und Gumtest und teilweise auch nach dem Bombentest (mit Blei) beurteilt, wozu die Produkte teilweise direkt, teilweise nach Redestillation auf 1 % Rückstand oder bis 200° untersucht wurden. Verschiedentlich wurden auch Proben hinter dem Vorofen genommen, vgl. die folgende Tabelle.

	Einspritzung	Produkt hinter Vorofen	Produkt hinter Hauptofen
Datum	-	18.7. 9^{30}-11^{30}	18/19.7. abc
Ofentemperatur MV	-	10	20
Spez.Gew./20°	0,904	0,898	0,886
A.P. °C	-57	-58	-56,5
% - 100°	53,5	56,5	58
% - 200°	81	84,0	93
Bromzahl	8,7	2,7	0,4
Datum	-	27.7. 9^{30}-12^{00}	27.7. abc
Ofentemperatur MV	-	10-11	20
Spez.Gew./20°	0,904	0,905	0,887
A.P.°C / Jodzahl	-57/-	-57/29,2	-55/6,3
% -100/ %-200°	53,5/81	53,5/79,5	58,5/84
red. auf 1% Rckst.			
H_2SO_4-Test	-	schlecht, schwarz	besser als 2
Cu-Streifen	-	Anlauffarben	Anlauffarben
Gumtest mg 1099 (nicht redest.)	-	181,4	1,5

Danach bewirkt der Vorofen eine deutliche Verbesserung der Bromzahl und des Gumtestes. Über die Teste der Produkte hinter dem Hauptofen, sowie die Untersuchung und Zerlegung von Sammelprodukten vgl. Tab. 2 und 3. Nach Redestillation auf 1 % Rückstand liegt der Gumtest unter 10 mg, der Bombentest der Benzine -200° ist in Ordnung. Das Produkt könnte danach nach Redestillation zur Verbesserung von Autobenzin verwandt, oder auch in Fraktionen bis und über 165° zerlegt werden, von denen die 1., den zufriedenstellenden Ausfall eines Verpichungsversuches vorausgesetzt, als Fliegerbenzol, die 2. (nach Redestillation) als Zusatzkomponente zu Autobenzin geeignet wäre. Eine an Krupp gesandte Musterprobe (Sammelprod. v. 24.-27.7. redest. auf 1 % Rückstand) wurde dort günstig beurteilt. Durch Feindestillation wurde ferner der Toluolgehalt des Produktes ermittelt, dabei ergab sich:

Feindestillation des Anfalls vom 18. + 19.7.

- 109°	57,4%	
109-110°	0,9	
110-111°	7,7 %	Spez.Gew./15° 0,8647; n_D 1,4959
111-120°	1,3	
Rückstand	28,8	
Verlust	3,9	

Die Toluolmenge war demnach nur gering, die Reinheit des Toluols (ca 97 %) schlecht (Reintoluol Spez. Gew./15° = 0,8673; n_D = 1,4969). Es ist zu berücksichtigen, daß das als Ausgangsmaterial verwendete Rohbenzol selbst nur wenig Toluol enthält, da die Hauptmenge an Toluol aus ihm offenbar schon herausgeholt. Es wäre gegebenenfalls zu prüfen, ob eine Toluolgewinnung nach der Druckraffination Vorteile bringt.

Die Änderung der Produkte im Verlauf des Gesamtversuches und insbesondere in den Fahrperioden zwischen den einzelnen Regenerationen (vgl. Tab. 3 und Kurvenblatt) ist nicht ganz klar. Wahrscheinlich sind die Bedingungen bei "Redestillation auf 1 % Rückstand" zu wenig definiert. In den Jod- und Bromzahlen sowie den Testen des Benzins -200° ist jedenfalls weder in den einzelnen Betriebsperioden, noch im Gesamtversuch ein Nachlassen der Raffinationswirkung des Kontaktes zu erkennen

gez. Reitz

Gemeinsam mit

Dr. Donath
" Nonnenmacher
" Rotter
" Lajus
" Fürst

Tabelle 1

	Rohbenzol Auguste Viktoria P 1489 v. 9.5.1941	Schwerbenzol d.Ges. f. Teerverwertung P 1526	Schwerbenzol Krupp P 1491 v.12.8.1941	P 1489 + P 1526 + P 1491 (80:8:12)
Spez. Gew./ 15	0.891	0.979	1,009	0,907
A.P.	-60,4 ber.	-	-42 ber.	-57 ber.
ASTM Beginn °C	78	153	225	80
% - 80	3,8			-
90	66			30,5
100	79,5			53,5
110	85			61,5
120	88			65,5
130	90			68,5
140	91			71,0
150	92			73,5
160	93			74,5
170	94	2		76
180	95	19,5		77,5
190	96	73		-
200	97	93		81
210		98,2		-
220				89-225
230			10	-
240			65	
250			92,5	96,5
260			97	-
Endpunkt °C	202	213	265	260
Rückstand	2,5	0,8	2,0	1
Verlust	-	0,2	-	-
Jodzahl	-	-	20,4 aus Bromzahl	-
Bromzahl	-	-		8,7
H_2SO_4-Test	besser als 10	-		-
Phenole	-	-	1,0	-
Asche	-	-	Spuren	-
% C	/	/	/	91,12
H				7,89
S				0,51

Tabelle 2

Produktuntersuchungen

Datum 1942 Betr. Std.	14.7.b 34	16.7.c 90	18/19.7. 127	17.-22.7.	2[illegible]
Druck atm	50	-	-	-	
Temp. MV Vorofen	10	-	-	-	10 - 11
" Hauptofen	19	-	20	-	-
Durchsatz kg/Ltr/Std [1]	1,0	-	-	-	-
Produktbehandlung hinter dem Ofen	Laugewäsche	-	-	-	Laugewäsche + Silic[illegible] bzw. zeitweise Akt.Ta
Produkt	(Nicht redestilliert)	(auf 1% Rckst. redestilliert)	(auf 1% Rckst. redestilliert)	(auf 1% Rckst. redestilliert)	
Spez.Gewicht/15°C	0,897	0,885	0,891	0,887	
Anilinpunkt I	-55,8	-55,8	-56,6	-54,6	
ASTM Beginn °C	74	78	78	76	
% 80	2	1,5	1	1,5	
90	43	53	45	51	
100	63	70	63	64,5	
120	72	79,5	72,5	74	
150	77	86	79	80,5	
180	82	93	84	86	
200	87	97,5	90	90,5	
225	94	-	97		
Endpunkt °C	240/98,5	207/99	228/98	230/99	
Harzbildnertest mg	482,8	4,4	50,3	20,4	
H_2SO_4-Test	-	besser als 2	besser als 2	ca. 2	
Bombentest Abfall	-	ohne	gering	ohne	
Glasschale vorher mg	-	0,7	1,7	5,1/3,3	
" nachher mg	-	4,3	72,0	4,9	
Cu-Schale mg	-	1,8	13,3	128,0	
Bromzahl	1,4	-	0,6	-	
% C		91,64 % C	Misch-Oktanz.		
H		8,44 % H	25/75 92,4		
S		0,023% S	50/50 95,0		
Produkt-fraktionen	red. -200°		red. -165°[2]	red. -165°	165 auf 1[illegible] Rckst.
	(85%)		(79%)	(80,6%)	(7
Spez.Gew./15°C	0,886		0,875	0,876	0
Anilinpunkt I	-57,2		-54,4	-56,5	
ASTM Beginn °C	80		78	77	
% 80	-		2	0,0	
90	48,5		66	64,5	
100	68,5		82	81,5	
120	80,5		91	90	
150	88		96,5	95,5	
180	94,5		-	-	1,5
200	-		-	-	30
225	-		-	-	88
Endpunkt °C	198/98,8		165/99	165/93,8	239/9[illegible]
Harzbildnertest mg	4,4		4,3	1,1	22
H_2SO_4-Test	besser als 2		besser als 2	besser [illegible] 2	schlec[illegible] als 10
Bombentest +0,12%Pb Abfall	ohne		ohne	ohne	ohne
Glasschale vorher mg	1,5		0,7	1,3	12,0/10,0
" nachher mg	3,2		12,8/3,9	24,7/4,9	659[illegible] mg
Cu-Schale mg	6,7		3,4	1[illegible]7	412[illegible] mg
Bromzahl	-		0,6	[illegible],4	1,2

1) bezogen auf Hauptofen
2) Misch-Oktanzahl 25/75 = 91,2; 50/50 = 94,8

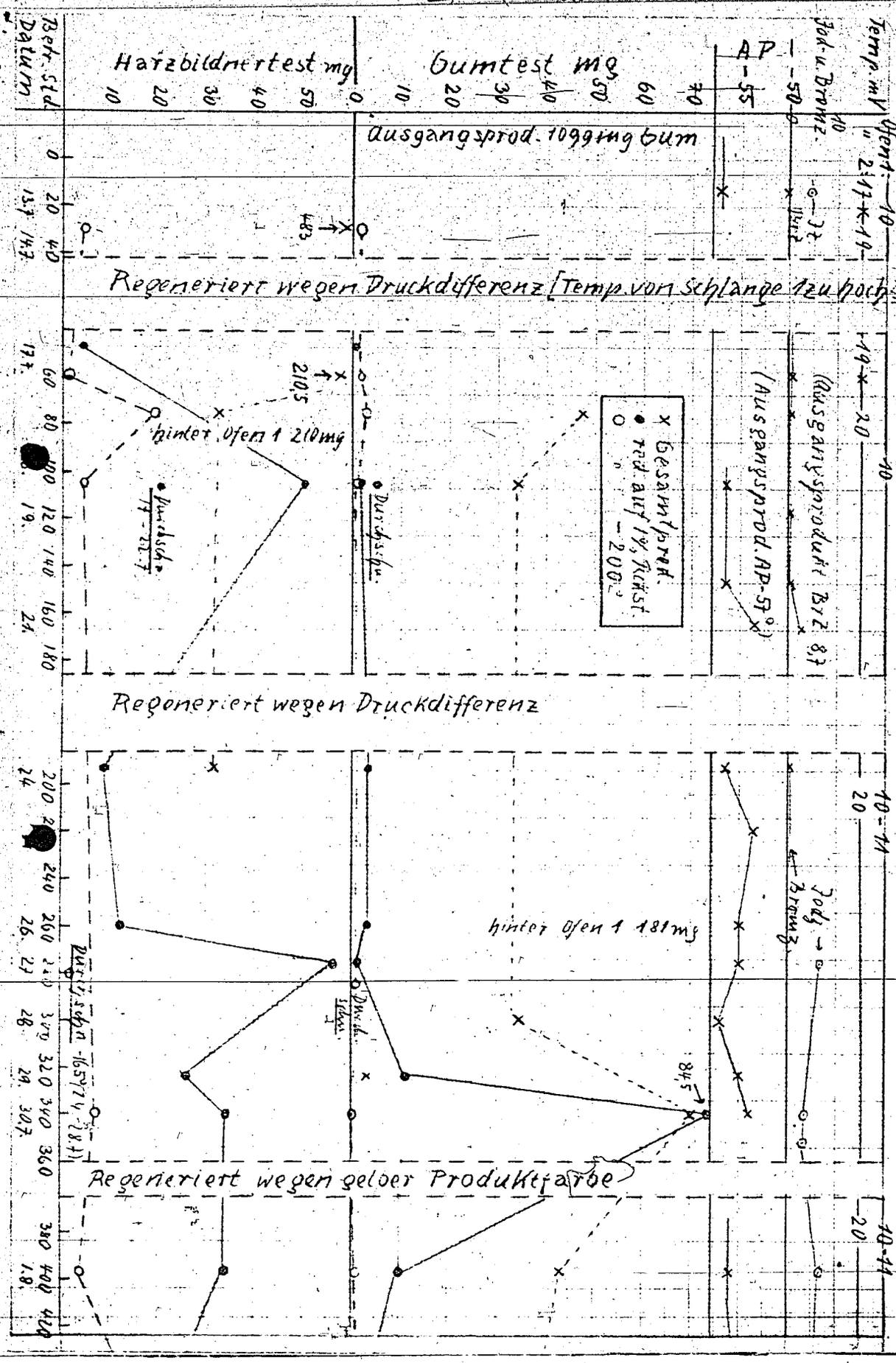
Tabelle 3.

Laufende Untersuchungen.

Datum 1942 Betr.-Std.		13.7.c 18	14.7.b 34		17.7.aI 59	17.7.c 79	18/19.7. 127	20/21.7. 151/175		24.7.aT 194	24.7.c 224	26.7. ab 272
Druck Atm	Ausgangs-	50	-	Kontakt-	-	-	-	-	Kontakt-	-	-	-
Temp. MN Vorofen	material	10	-	regenera-	-	-	-	-	regenera-	-	10 - 11	-
" Hauptofen	P 1489 +	17	19	tion wegen	19	20	-	-	tion wegen	-	-	-
Produktbehandlung	P 1526 +	keine	Wäsche mit	Druckdif-	-	-	-	-	Druckdif-	-	dto +Silikagel	dto + Aktive
hinter Ofen	P 1491		10%iger	ferenz					ferenz		turm	erde
	(80:8:12)		NaOH									
Gesamtprodukt												
Spez.Gew./20°	0,904	0,892	0,894		0,889	0,886	0,886	0,888		0,886	0,883	0,887
A.P. °C	-57	-57	-55,8		-54,0	-55,5	-56,5	-56,5/53,5		-56,5	-53,5	-55,0
%-100°/% -200°	53,5/81	5 .5/81,5	-		56/-	58,5/84,5	58,93	58,5/85		60/86,5	60/85,5	52/82
Bromzahl	8,7	0,1	1,4		0,8	0,5	0,4	0,5/2,7		0,4	-	-
Jodzahl	-	4,1	-		-	H_2SO_4 T 2-5	-	-		-	-	-
Harzbildnertest mg		-	482,8		210,5	32,5	-	-		31,4	-	-
Gumtest mg	1099,2	-	-		-	46,7	34,2	-		H_2SO_4 T besser als 2	-	H_2SO_4 besser als
Cu-Streifen (100°)		H_2SO_4-TEST >10				0,004% Phenole		Anlauffarben		stark korrod.	korrod	sehr schwache Anlauffa
Prod.redest.auf 1% Rückstand					(16.7.)							
H_2SO_4-Test					besser als 2					-		-
Harzbildnertest mg					4,4					8,8		12,2
Gumtest mg					0,7					3,6		3,3
Cu-Streifen (100°0)					-					Anlauffarben		-
Bi - 200°			(85 %)		(85,5 %)	(84,7 %)						
Spez.Gewicht/20°/AP			0,883		0,875	0,875						
% - 100°			-57		-56,5	-57,5						
Bombentest + Pb			ohne Abfall		ohne Abfall	ohne Abfall						
Glasschale vorher mg			1,5/3,2		1,6/7,5	2,7/6,9						
" nachher mg			6,7		6,0	3,8						
Cu-Schale mg			besser als 2		-	-						
H_2SO_4-Test			4,4		4,5	19,3						
Harzbildnertest mg			0,5		1,6	2,7						
Gumtest mg			-		-	Anlauffarben						
Cu-Streifen 100°												
200 Spez.Gew./20°					0,878	0,966						
A.P.					-44	-44,5						

24.7.0 224	26.7. abc 272	27.7. abc 288	28.7. abc 320	29.7.0 336	30.7. ab 360		1.8.c 401	4.8. aT 455		5.8.c 467	6.8.aT 487
- 10 - 11 - dto +Silikagel turm	- - - dto + Aktive Tonerde	- - - -	- - - -	- - - -	- - - -	Kontakt-regeneration	- - - -	- - 21 NaOH-wäsche + Silikagel	Kontakt-regeneration	- - 20 -	- - - -
0,883 -53,5 60/85,5 - - - korrod.	0,887 -55,0 52/82 - - H_2SO_4 besser als 2 schwache Anlauffarben	0,887 -55,0 58,5/84 - 6,3 - korrod.	0,887 -57,0 61,5/86 - - 34,8 korrod.	0,887 -56,0 56/85 - - 3,4 3,3(?) korrod.	0,887 -54,0 53,5/81,5 - 3,5 - 70,9 korrod.		0,886 -56 55/83 - 6,9 - 43,2 teilw.korr.	0,886 -55 50/83 - 5,4 - 38,8 korrod.		0,880 -56 50/85,5 - 15,7 - 18,5 korrod.	0,890 -55,5 56/83,5 - - - 25,9 korrod.
- 12,2 3,5 -	besser als 2 56,6 1,5 Anlauffarben		2 18,9 schlecht	3 - 5 34,2 84,5(?) Anlauffarben	2 - 5 34,0 9,8 Anlauffarben		besser als 2 22,4 2,6 Anlauffarben		2 - 5 18,3 5,9 Anlauffarben	
				0,873/-55 68,5	0,875/- 64		(85,2?) 0,875/-56,5 72		(86,0?) 0,875/-	
				2 7,5 0,0 Anlauffarben	2 3,8 1,2 schw.Anlauffe		besser als 2 14,7 3,7 Anlauffarben		besser als 2 5,1 1,9 Anlauffarben	
							0,980 -46,5		0,970 -47,5	

Ofen 410/IV 1.13.7 - 6.8.42



Hochdruckversuche
Lu 558

22. 5. 1943. Pa/Pf.

Zurück an
Verzimmer Dir. Dr. Pier

Spaltung von hochmolekularen Paraffinen der Fischer-Synthese über Kat. 5058 und 8376 bei 250 at.

(10. Mitteilung über Paraffinraffination)

Mit Wolframsulfid (5058) als Katalysator beginnt die Spaltung von Extrahartparaffinen der Fischersynthese schon bei 3 Millivolt, d. s. 50°C tieferer Temperatur als mit dem Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakt 8376.

		5058				8376			
Reaktionstemperatur Millivolt	°C	% bis 340	% 340-500	% 500°	mittl. C	% bis 340	% 340-500	% über 500°	mittl. C
Einfüllprpdukt		0	56	44	36	0	56	44	36
17,0	340°	0	56	44	36	0	56	44	36
18,5	365°	14	54	32	34	0	56	44	36
19,5	382°	55	31	14	18	0	56	44	36
20,5	400°					2	58	40	36
21,5	416°					9	65	26	31
22,5	434°					25	65	10	25

Die Spaltung nimmt mit steigender Temperatur bei 5058 stärker zu als bei 8376 (vgl. Kurvenblatt 2).

Aus den Siedekurven der Hydrierprodukte (Kurvenblatt 1) ist zu erkennen, daß nicht nur der Grad, sondern auch die Art der Spaltung bei den beiden Kontakten verschieden ist. Während sich bei Kontakt 8376 der 50 % Punkt (mittlerer Siedepunkt) des Anfallproduktes mit steigender Reaktionstemperatur nur langsam nach niedrigeren Temperaturen - entsprechend niedrigeren mittleren C-Zahlen - verschiebt, tritt bei 5058 bei Temperatursteigerung von 18,5mV=365° auf 19,5 mV = 382° eine sprunghafte Erniedrigung des 50 % Punktes ein. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur um 17° bewirkt also beim Kontakt 5058 eine Senkung der mittleren C-Zahl von 34 auf 18. Das würde also im Mittel einer Spaltung sämtlicher Paraffinmoleküle in 2 gleich große Bruchstücke entsprechen.

In Abbildung 3 sind die Siedekurven in Form von Häufigkeitskurven dargestellt. Man ersieht daraus, daß im Extrahartparaffin (E.P.) Kohlenwasserstoffe mit 30-34 C-Atomen besonders häufig sind und daß bei dem mit 5058 bei 19,5 mV erhaltenen Spaltprodukt ein breites Maximum der Häufigkeitskurve bei 10 bis 17 C-Atomen in Erscheinung tritt. Wenn man

berücksichtigt, daß, wie die Siedekurve zeigt, ein gewisser Teil der hochmolekularen Paraffine ungespalten bleibt, kann man sich die Spaltung der Paraffine über 5058 bei 380° so vorstellen, daß etwa 1/3 in zwei Bruchstücke, etwa 1/3 in drei Bruchstücke und der Rest nicht zerfallen ist.

Demgegenüber scheint beim 8376 die Spaltung in mehr als 2 Bruchstücke wesentlich seltener vorzukommen wie der Siedebeginn der Produkte und die Häufigkeitskurve im Bereich niedrige C-Zahlen zeigt.

Für die Lösung der technischen Aufgabe, die bei der raffinierenden Spaltung von Paraffingatschen vorliegt, und bei der es sich darum handelt, mit hoher Ausbeute saubere Produkte im Siedebereich von 340-500° entsprechend mittleren C-Zahlen von 20-38 zu gewinnen, ist daher der verdünnte Wolfram-Nickelsulfid-Kontakt auf Tonerde wesentlich besser geeignet als konzentriertes WS_2.

Um exaktere Angaben über die Spaltvorgänge machen zu können, wären Spaltversuche mit definierten Substanzen bezw. engen „Fraktionen" erforderlich und für die Untersuchung der Anfallprodukte mußten verfeinerte Destillationsmethoden angewandt werden.

Die Spaltung von hochmolekularen geradkettigen Paraffinen über 5058 beginnt übrigens bei der gleichen Temperatur wie die Spaltung von Normal-Heptan über 5058 und die Temperaturabhängigkeit der Spaltung ist bei dem Normal-Paraffinkohlenwasserstoff C_7H_{14} und dem Hartparaffin der mittleren Zusammensetzung $C_{36}H_{74}$ fast die gleiche. In vorliegendem Fall wurde also - entgegen einer allgemeinen Regel - nicht beobachtet, daß sich höhermolekulare Stoffe einer homologen Reihe leichter spalten lassen als niedrigmolekulare. Diese Erscheinung ist wahrscheinlich auf die außerordentlich hohe Spaltaktivität des Wolframsulfids zurückzuführen.

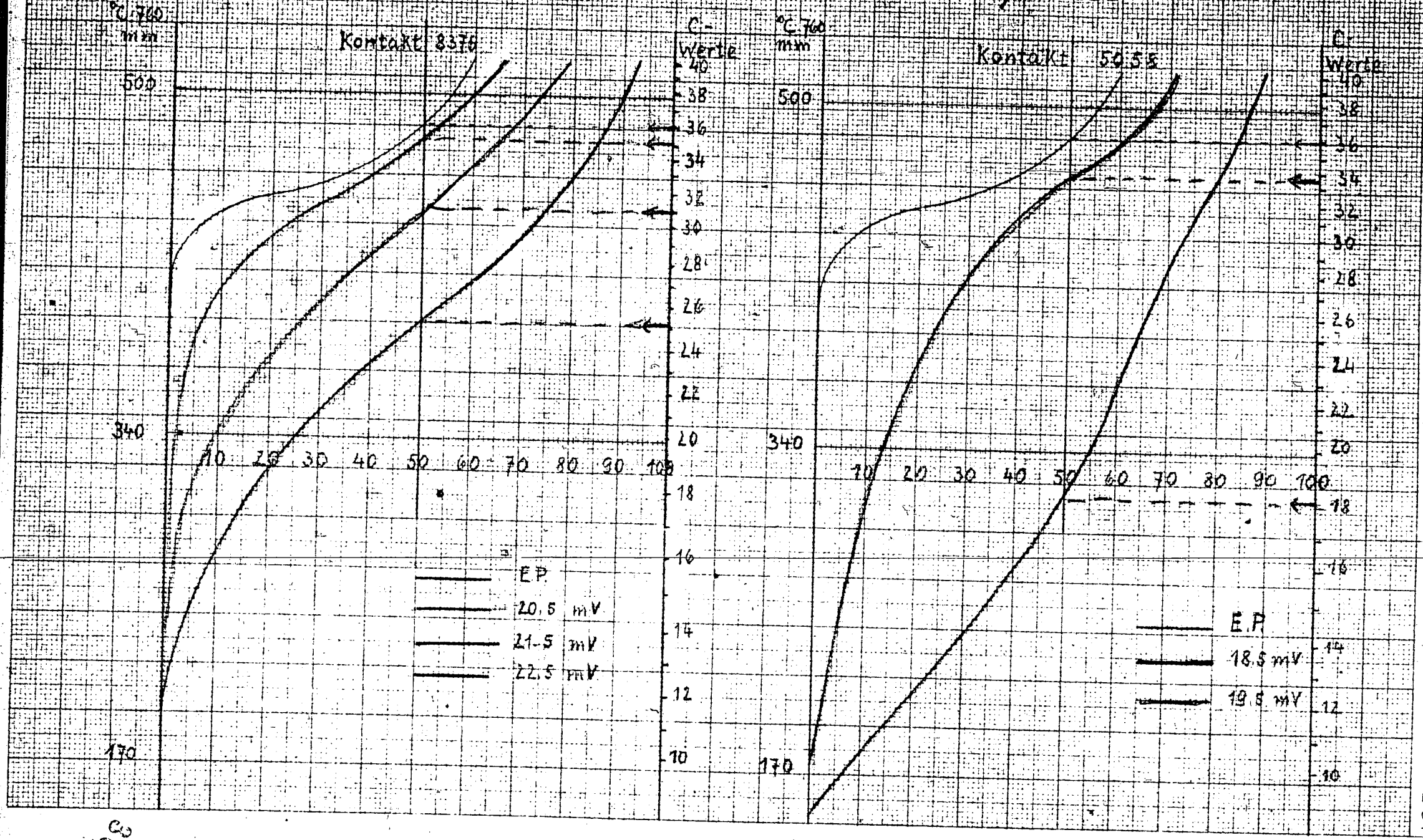
Wird dem Wolframsulfid, wie es bei Kat. 8376 der Fall ist, durch Zusätze von Nickel und Aufbringen auf einen nichtspaltenden Träger (Tonerde) die Spaltaktivität zum großen Teil genommen, dann werden selbst Mittelöle praktisch nicht mehr gespalten, während hochmolekulare Paraffine, wie obige Versuche zeigen, noch gut gespalten werden.

gez. Peters

" Mesée

Siedekurven der Hydrierprodukte aus Extraktwachs der Fischersynthese

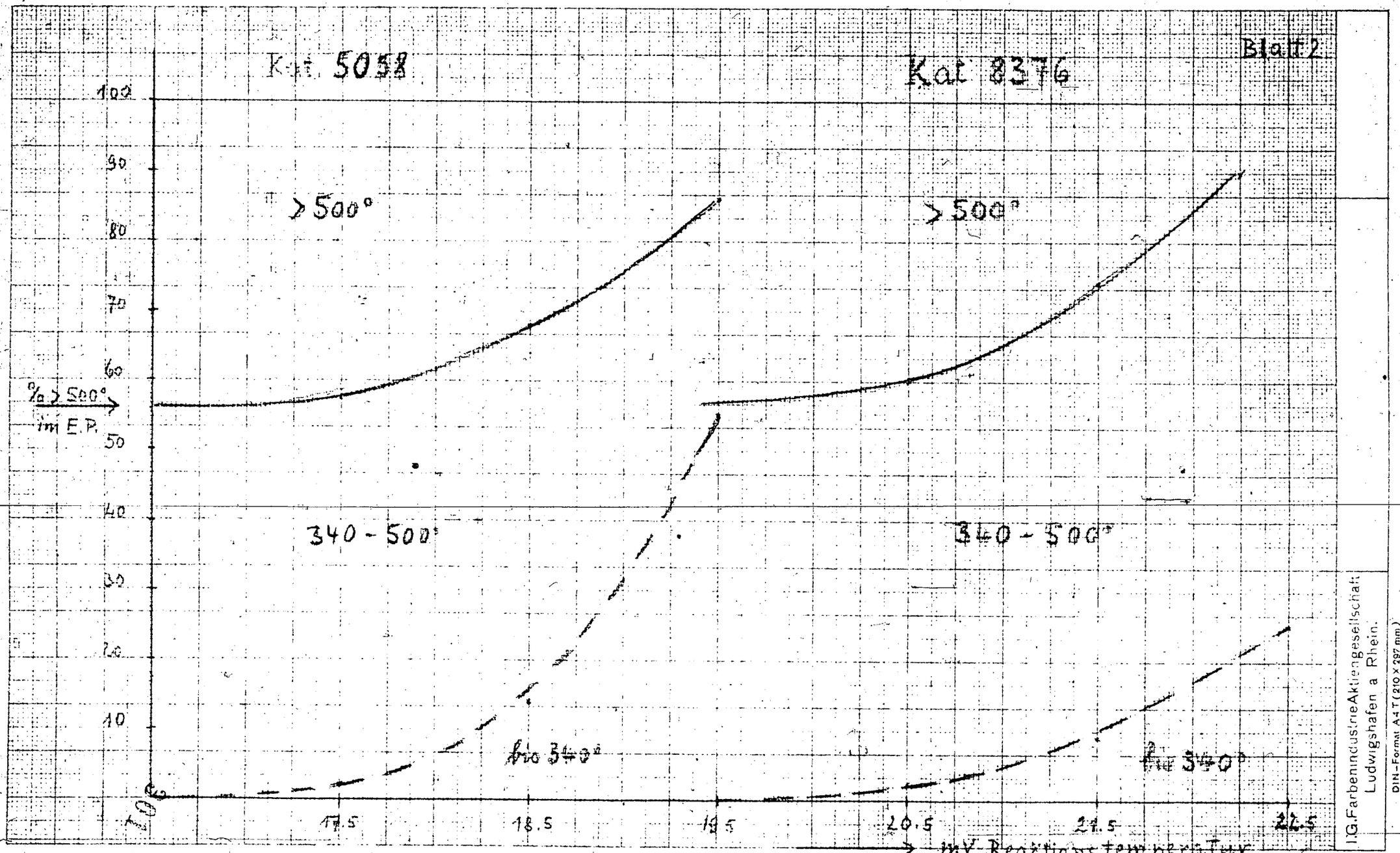
Blatt 1



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A4 T (210 X 297 mm)

003


Kat 5058
Kat 8376
Blatt 2
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
% > 500°
im E.P.
> 500°
> 500°
340 - 500°
340 - 500°
für 340°
für 340°
17.5
18.5
19.5
20.5
21.5
22.5
mV Reaktionstemperatur
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN-Format A4 T (210 x 297 mm)

50 % Punkte

Blatt 3

E.P.

Kat 8376 — — — 22.5 mV

Kat 5058 ——— 18.5 mV

——— 19.5 mV

Δ %

I

II

208

8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40

→ E-Werte

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

DIN-Format A4 T (210 x 297 mm)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

24. Mai 1943 Gth/Ki

66

Über den Einfluß der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit konzentrierten und verdünnten Kontakten.

Im Juli 1941 wurden systematische Versuche mit dem Tonerde-Molybdän-Nickel-Kontakt 7846 ausgeführt, deren Ergebnisse im Bericht 19105i Gth 9.8.41 zusammengefaßt sind. (Vgl. anhängender Auszug). Zur Zeit ist ein Versuch mit 5058 im Gange. Es wurden bereits die Perioden bei 20,5 MV (400°C) und 21,5 MV (417°C) abgeschlossen, also ein Gebiet, in dem ein wesentlicher Anstieg der Spaltung (25 auf 50 %) liegt. Ein Versuch mit dem Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakt 7846 W 250 = 8376 ist geplant.

gez. Günther

21102

Auszug auf dem Bericht 19105i Gth 9.8.1941.

Über die Temperaturabhängigkeit der Hydrierreaktion von Scholvener Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 7846.

1.) Bei der Vorhydrierung von Steinkohle mit Kontakt 7846, (Mo) die gewöhnlich bei 22,5 MV = 434°C durchgeführt wird, wurde die Temperatur zwischen 7,5 MV = 175°C und 27,5 MV = 518°C variiert und die Ergebnisse kurvenmäßig dargestellt.

2.) Bei 300°C = ca 15 MV beginnt der Kontakt Hydrierwerkung zu zeigen sowie Phenole und N-Verbindungen zu reduzieren.

3.) Bei 23 MV = 442°C liegt das Maximum der Hydrierwirkung. Die Phenolreduktion ist schon oberhalb 19,5 MV = 382°C sehr gut, die N-Raffination erst oberhalb 21,5 MV = 417°C.

4.) Unterhalb 22,5 MV = 434°C findet praktisch keine Spaltung von C-C-Bindungen statt; die Vergasung ist entsprechend klein. Oberhalb 434°C steigen Spaltung und Vergasung rasch an. Die Benzinbildung unterhalb 434°C beruht im wesentlichen auf Phenolreduktion.

5.) Unterhalb 434°C arbeitet der Kontakt in Bezug auf Temperaturänderungen völlig reversibel. Bei Temperaturen um 500°C (Aromatisierungs-Gebiet) wird der Kontakt geschädigt. Er kann aber durch Abbrennen mit Luft und erneute Schwefelung völlig regeneriert werden, sodaß er für Vorhydrierung wieder ebenso brauchbar ist wie Frischkontakt.

Hochdruckversuche
Lu 558.

24. Mai 1943. Pa/Lo.

(67)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Versuche zur Reduktion von Wolframsäure bei 250 at und 380°C (19,5 mV)

Zusammenfassung.

Wolframsäure wird durch Wasserstoff allein bei 250 atü und 380°C nicht reduziert. Nach 7-tägiger Verwendung als Spaltkontakt für Bruchsaler Gasöl enthielt der Kontakt 6,8 % WO_2 neben 32 % WS_2 und 59,6 % WO_3. Der Schwefelgehalt des ausgebauten Kontaktes entspricht genau der gesamten S-Menge, die mit dem Wasserstoff (0,01 % H_2S) und dem Gasöl (0,028 % S) über den Kontakt geführt worden ist.

Wolframsäure ergab in einem 50 cm^3 Ofen, nach vorheriger „normaler" Reduktion, bei 250 atü und 380° mit Bruchsaler Gasöl ohne CS_2-Zusatz 7 Tage lang die gleiche gute Spaltung (60 % Benzin bis 150°) wie guter 6454-Kontakt. Am 8. Tag fiel die Spaltung schlagartig auf 20 % Benzin im Anfall ab.

Zur Prüfung der Frage, in welcher Form das Wolfram vor und nach der Verwendung als Spaltkontakt vorlag, wurde einmal der Kontaktausbau des beschriebenen Versuches und ausserdem eine zweite Probe WO_3 analytisch untersucht, die lediglich bei 250 atü mit Wasserstoff reduziert und anschliessend 8 Stunden im Wasserstoffstrom auf 380° erhitzt war.

Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt folgende Tabelle:

Behandlung	WO_3 = Kat 2486 24^h mit H_2	WO_3 = Kat. 2486 24^h mit H_2 und 8 Tage mit Gasöl
% C	0,63	1,04
% H	0,23	0,35
% Gesamt S	0,66	8,1 ; 8,4
SO_4	Spur	Spur
Asche/800°	98,23; 98,22	95,12; 95,05
% NaOH lösl. WO_3	98,26	59,84; 59,36
% Rückstand	kein	37,2.

Aus den analytischen Daten ergibt sich, dass Wolframsäure bei 250 at durch Wasserstoff allein bei 380° nicht reduziert wird. Sie nimmt aber quantitativ die im Wasserstoff enthaltenen Spuren H_2S auf. Der ursprünglich zitronengelbe Kontakt ist nach der H_2-Behandlung nur oberflächlich blau gefärbt. Es kann sich dabei aber höchstens um spurenweise Reduktion zu blauem WO_2 oder anderen niedrigeren Oxyden handeln, weil der Kontakt quantitativ ohne Blaufärbung in 10 %iger Natronlauge löslich ist. Möglicherweise ist die Blaufärbung durch die geringen aufgenommenen Schwefelmengen bedingt.

Die 194 Stunden mit Gasöl gefahrene Kontaktprobe ist sicher s.f. reduziert. Unter der Annahme, dass der vom Kontakt aus dem Wasserstoff und dem Gasöl aufgenommene Schwefel als WS_2 eingebaut ist, lässt sich errechnen, dass im Kontakt 6,8 % WO_2 vorhanden sind. Die Zusammensetzung der beiden Kontakte ist danach folgende:

	WO_3 nur mit Wasserstoff reduziert	WO_3 mit H_2 reduziert und 194 h mit Gasöl gefahren
WO_3	95,61	59,60
WS_2	2,56	32,0
WO_2	0,0	6,80
S	0,63	1,04
H_2	0,25	0,35
	99,24	99,79

Ein Versuch mit vorhydriertem Steinkohleverflüssigungsmittelöl, das noch weniger Schwefel enthält, ist im Gang. Dieses Produkt wird über WO_3 ebensogut gespalten wie Erdöl-Gasöl.

Gemeinsam mit

Dr. v. Füner
Dr. Günther

gez. Peters
gez. Wittmann

Hochdruckversuche
Lu 558

(68)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier
24. 5. 1943. Bu/Pf.

Herstellung des 6434.

A) Zusammensetzung:

Der einbaufertige Kontakt besteht aus fluorwasserstoffbehandelter Terrana A extra mit einem Gehalt von 10 WS_2.

B) Technische Herstellung:

1.) Bereitung des Gemisches von flußsäurebehandelter Terrana und Gelbsalz,

2.) Zersetzung des Gelbsalzes zwecks Überführung desselben in WS_2,

3.) Herstellung der Preßmasse und ihre Verformung,

4.) Trocknen der Formlinge und Nachbehandlung derselben.

1.) 300 kg Terrana A extra werden in einer indirekt mit Dampf heizbaren, verschlossenen Rührpfanne mit etwa 300-320 Ltr. 8 % Flußsäure vermengt und gerührt. Nach einer Einwirkungszeit von 25-30 Min. werden sodann 500 Ltr. einer schwefelammonhaltigen Lösung von Ammonsulfowolframat mit einem Gehalt von 7 % festem WO_3 zugesetzt. Für die Bereitung der Gelbsalzlösung benützt man die Mutterlauge, die bei der Gelbsalzherstellung beim Abnutschen des Gelbsalz-Kristallbreies anfällt. Sie enthält etwa 1-1 1/2 % Festes als WO_3, 11-12 % NH_3 und 10 % Gesamt-H_2S. Sie wird unter Berücksichtigung des Festgehaltes mit Gelbsalz auf 7 % WO_3 aufgestärkt. Nach dem Zusatz der Gelbsalzlösung zur Terrana wird der Heizdampf angestellt. Der Pfanneninhalt, der zunächst flüssig, später breiartig wird und schließlich in trockenem Zustand granuliert anfällt, erfordert eine Trocknungszeit von ca. 8 Std. Das aus der Pfanne beim Eindampfen entweichende Gemisch von Schwefelammondampf und Wasserdampf geht in eine geschlossene Absorption, die mit der eigenen gekühlten Schwefelammonlösung im Kreislauf befahren wird.

Das Trockengut ist in warmem Zustand oxydationsempfindlich, weshalb die Pfanne mit dem Trockengut vor dem Entleeren indirekt mit Wasser bis auf Raumtemperatur gekühlt werden muß. Das Rührpfannenprodukt ist grau.

---

1) Bezogen von der Südchemie, Werk Deggendorf, Bayern.

2.) Zwecks Überführung des Gelbsalzanteiles in das wirksame WS_2 muß das Rührpfannenprodukt auf ca. 21-22 mV/408-425° erhitzt werden. Zu diesem Zwecke wird das Granulat zunächst grob vorgeschrotet und sodann durch ein geschlossenes horizontal angeordnetes System von elektrisch außenbeheizten Ofenaggregaten mittels Bandschnecken hindurchbewegt. In die Öfen wird an entsprechenden Stellen H_2 und H_2S als Spülgas eingeblasen, sodaß sich die Zersetzung des Gelbsalzes in reduzierender Atmosphäre nach folgender Gleichung vollzieht:

$$(NH_4)_2WS_4 + H_2 \longrightarrow WS_2 + (NH_4)_2S + H_2S.$$

Das über eine Kühlstrecke stetig ausgetragene Produkt wird in einer Faßvorlage vor Lichtzutritt geschützt gesammelt und sodann in einer Schlagkreuzmühle durch 3 mm Siebeinsätze gemahlen. Das auf diese Weise erhaltene 6434-Schwarzpulver ist von tief grauschwarzer Farbe.

3.) Um das Mahlgut mit der Pillenpresse verformen zu können, wird es zunächst mit ca. 30 Gewichtsteilen Wasser durchgefeuchtet. Dies geschieht in einem Eirichmischer mit eingebautem Kellergangläufer. Beim Befeuchten des Mahlgutes beobachtet man infolge Wasseraufnahme durch die bei 408-425° getrpoknete Terrana Auftreten von Hydratisierungswärme. Da bei übermäßiger Erwärmung für das feinverteilte WS_2 Oxydationsgefahr besteht, muß dafür gesorgt werden, daß das Anfeuchten des Produktes in kleinen Partien zu etwa 25-30 kg vorgenommen wird und daß das Feuchtprodukt durch Lagerung in dünner Schicht keiner erheblichen Selbsterwärmung unterliegt. Ebenso ist darauf zu achten, daß nur gut gekühltes Feuchtprodukt zur Verpressung auf die Pillenpresse kommt, andernfalls der Hydratisierungsprozeß, durch die Preßwärme abermals ausgelöst, zu einer für die Pillen ungünstigen Selbsterwärmung und Oxydation des WS_2 Anlaß geben kann. Die Pillen werden sodann in einer rotierenden Siebtrommel entgratet. Anschließend erfolgt das Trocknen der Pillen bei etwa 7mV/170°, wobei sie etwas schrumpfen und sich verfestigen. Das Trocknen geschieht in einem senkrechten, elektrisch außenbeheizten Röhrenofen, durch den die Pillen im Stickstoff-Spülgasstrom durchgeschleust werden. Die getrockneten Pillen sind taubengrau.

Anschließend werden die Pillen abermals in einem gleichgebauten Ofen bei 21-22 mV/408-425° in einem Spülgasstrom von Schwefelwasserstoff, dem etwas H_2 beigemischt ist, nachbehandelt. Die aus diesem Ofen ausgetragenen, gut gekühlten Pillen werden gesiebt und ergeben den einbaufertigen Benzinierungskontakt. Für 10 mm Zylinderpillen ermittelt man ein durchschnittliches Schüttgewicht von 0,900-0,920 kg/Liter.

gez. Burian

Hochdruckversuche
Lu 558

25. Mai 1943 Ro/Fu

(67)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Verarbeitung von Steinkohlemittelöl über Vorhydrierung / 7846 W 250, Benzinierung und DHD.

Zusammenfassung

Die Versuche wurden zur Klärung der Frage, wie weit sich Unterschiede bei schwachem und starkem Vorhydrierungsgrad auf Qualität und Ausbeuten der fertigen DHD-Benzine auswirken, durchgeführt.

Ferner sollte festgestellt werden, welche Unterschiede zwischen DHD-Benzinen aus 6434-Benzin allein und aus der Mischung Vorhydrierbenzin + 6434-Benzin bestehen und wo für/die DHD-Einspritzung zweckmäßig der Schnitt zwischen Schwer- und Leichtbenzin zu ziehen ist.

Es wurde gefunden:

Die Unterschiede zwischen starker und schwacher Vorhydrierung machen sich hauptsächlich im Aromatengehalt der Benzine bemerkbar. Der Unterschied beträgt bei Vorhydr.-Benzinen 3,5 %, bei 6434-Benzinen 2,5 %.

Die DHD-Benzine aus Vorhydrierbenzin bei milderer und schärferer Vorhydrierung unterscheiden sich praktisch nicht. - Über Ausbeuteunterschiede kann infolge ungenauer Bilanzen nichts ausgesagt werden.

Die Restbenzin-OZ. der DHD-Benzine aus Vorhydrierungsbenzin liegt bei 65, die aus 6434-Benzin bei 74. Abschneiden von 15 % statt 30 % Leichtbenzin aus 6434-Benzin für DHD scheint hinsichtlich Qualität etwas günstiger, die Restbenzin-OZ. ist 74,5 statt 73,5. DHD-Benzin aus 6434-Benzin allein liegt bezogen auf 50 Vol.% Aromaten im Minimum der Überladekurve etwa 1/2 atm über der DHD-Benzin-Mischung aus Vorhydrier- + 6434-Benzinen. Die absolute Höhe (1,5 bezw. 1 atm über CV_2) der Überladekurve ist durch C_5-Verluste zu tief.

Durchführung der Versuche.

Vorhydrierung: In einem 1 Ltr-Ofen mit Kontakt 7846 W 250 (= 8376, Faß 1-413) wurde Steinkohleverflüssigungsmittelöl (P 1271, Scholven) unter 0,5 % Schwefelzusatz schwächer und stärker vorhydriert. Fahrbedingungen und Eigenschaften der B-Produkte (siehe Schaubild 2 und Tabelle 1 und 2) sind kurz folgende:

Vorhydrierungsgrad	schwach	stark
Druck	250 at	250 at
Temperatur	426°C	434°C
Durchsatz	1,0	0,5
cbm Gas / kg Öl	4	4
Spez.Gew. des B-Mittelöls	0,888	0,874
Anilinpunkt	+ 37	+ 47
Phenole %	0,18	0,04
Stickstoff %	0,013	0,008

Die Trennung bei 170° in Vorhydrierbenzin und B-Mittelöl wurde in einer dem Ofen nachgeschalteten Kolonne durchgeführt.

Benzinierung: Über Kontakt 6434 (T-Pillen) wurden die beiden in der Vorhydrierung erhaltenen B-Mittelöle benziniert (500 ccm-Ofen). Während das stärker vorhydrierte Mittelöl infolge seines niederen Stickstoff- und Phenolgehaltes ohne Schwierigkeiten direkt benziniert werden konnte, mußte das schwächer vorhydrierte Produkt durch eine Schwefelsäure-Natronlauge-Wäsche (jeweils 50%ige Lösungen) nachraffiniert werden. Das raffinierte Produkt war, wenn auch bei etwas höherer Temperatur, ohne Abklingen benzinierbar (Tabelle 3).

Fahrweise und Ergebnisse:

Vorhydrierungsgrad	schwach	stark
Druck Temperatur Durchsatz cbm Gas/kg Öl	250 at 369° 1,2 2	250 at 353° 1,2 2
Benzinleistung Vergasung	0,54 ca 12,6x)	0,59 ca 13,7x)

Die beiden Benzine wurden jeweils in 70 % Schwerbenzin + 30 % Leichtbenzin und 85 % Schwerbenzin + 15 % Leichtbenzin zerschnitten (Tab. 4 und 5), um den Einfluß der Schnittgrenze auf die Eigenschaften der fertigen DHD-Benzine festzustellen.

Dehydrierung: Zur Dehydrierung der erhaltenen Produkte, Vorhydrierbenzine (schwach und stark vorhydriert) sowie der zwei 70%- und der zwei 85%-Schwerbenzine (Schaubild 1), wurde der DHD-Kontakt 7935, Fab 418-497, mit folgenden Noten verwendet: Temperatur 85, Ausbeute 110, Spaltung 105.

Die Versuche wurden in 8-24 Stunden-Zyklen bei 10 und 25 at H_2-Druck auf verschiedene Aromatenkonzentrationen gefahren.

Untersuchungsergebnisse.

Das Steinkohleverflüssigungsmittelöl P 1271 von Scholven mit einem Anilinpunkt von -15° (Tabelle 2) wurde in zwei Fahrperioden verschieden stark vorhydriert (Schaubild 2). Dabei wurden zwei Vorhydrierbenzine erhalten, die im wesentlichen folgende Unterschiede zeigten:

---

x) Infolge unsicherer Bestimmungen nicht ganz zuverlässig; die Werte für Vergasung sind für beide Fälle vermutlich etwa gleich hoch zu setzen (ca. 13,0 %).

1) Der Aromatengehalt der 20°-Fraktionen[x] aus den Vorhydrierbenzinen (Schaubild 3) ist bei dem schwach vorhydrierten Produkt um etwa 2 - 5 % höher und zwar, vor allem in den höheren Fraktionen, auf Kosten der Naphthene.

2) Durch den höheren Aromatengehalt bedingt, liegt auch die Oktanzahlkurve des schwächer hydrierten Benzins in den oberen Fraktionen um 1 - 2 Einheiten über der des stärker hydrierten.

3) Der Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen ist bei dem schwächer hydrierten Produkt etwas geringer.

Das gleiche Bild ergibt sich bei den 170°-Benzinen (Tabelle 1). Die Benzinkonzentrationen sind, da die Benzine aus der gleichen Menge Phenolen entstanden sind, annähernd gleich. Dem etwas geringeren Gehalt an Paraffinen und höheren Gehalt an Aromaten entspricht der geringere Wasserstoffgehalt des schwach vorhydrierten Produktes (13,78 % H gegen 14,01 %); die Oktanzahl ist dabei um etwa 2 Einheiten höher, ist aber bei beiden Benzinen für Steinkohle etwas niedrig.

Die B-Mittelöle unterscheiden sich wesentlich durch den Anilinpunkt: + 37° gegen + 47°, den Phenolgehalt: 0,18 % gegen 0,04 % und den Stickstoffgehalt: 0,013 % gegen 0,008 %. Basenzahlbestimmungen wurden nicht gemacht.

Das schwächer vorhydrierte B-Mittelöl ließ sich wegen des zu großen Phenol- und Stickstoffgehaltes nicht direkt über 6434 benzinieren. Es wurde deshalb in Waschkolonnen mit 50%iger Schwefelsäure, 50%iger Natronlauge, anschließend mit Wasser gewaschen und enthielt dann 0,067 % Phenole. Die Basenzahl war 5,1 mg NH_3/Ltr Öl. Diese Behandlung genügte, um es ohne Abklingen benzinierbar zu machen. Die dazu nötige Temperatur lag um etwa 16°C (ca 1 mV) höher als bei dem stark vorhydrierten Produkt.

Die in Tabelle 3 enthaltenen Zahlen geben die Benzinierungsbedingungen mit 6434, so wie die Benzineigenschaften der Benzine -170°, das Schaubild 4 den Vergleich der 20°-Fraktionen aus den 6434-Benzinen wieder.

Danach ist festzustellen:

1) Die 20°-Fraktionen zeigen bereits einen viel geringeren Unterschied im Aromatengehalt (1 - 2 %), der offensichtlich ebenfalls auf Kosten der Napathene geht.

2) Die Unterschiede in den Oktanzahlen sind praktisch verschwunden.

3) Die Mengen der Paraffinkohlenwasserstoffe sind praktisch gleich.

Die beiden Benzine -170° zeigen die gleichen Eigenschaften. Der etwas höhere Klopfwert (1,5 Einheiten) des stark vorhydrierten Produktes ist durch den höheren Pentangehalt (9,4 % gegen 7,6 %) zu erklären.

Die beiden gefundenen Werte für die Vergasung (12,6 % und 13,7 %) sind nicht ganz zuverlässig; sie ~~xxxx~~ dürften etwa beide gleich 13,0 % zu setzen sein.

x) aufgetragen über den 50%-Punkten der Fraktionen

Die niedere Benzinierungstemperatur bei der Verarbeitung des stärker vorhydrierten Produktes zur Erreichung der gleichen Benzinkonzentration wie bei dem schwächer vorhydrierten wurde bereits erwähnt.

Der Wasserstoffgehalt nach Elementaranalyse ist in der Benzinierungsstufe bei beiden Produkten bereits gleich. (14,41 % = schwach vorhydriert, 14,46 % = stark vorhydriert), dies steht jedoch im Widerspruch zu einer Differenz von 2,5 % im Aromatengehalt.

Zur Feststellung der günstigsten Schnittgrenze bei der Destillation auf Schwerbenzin für die Verarbeitung nach dem DHD-Verfahren wurde aus beiden Benzinen 15 % Leichtbenzin bezw. 30 % Leichtbenzin herausgeschnitten. Die Analysendaten für die so entstandenen 8 Produkte sind in den Tabellen 4 und 5 enthalten.

Die Schwerbenzine wurden über Kontakt 7935 dehydriert, die Leichtbenzine zur Mischung mit den dehydrierten Benzinen aufbewahrt (Schaubild 1). In Tabelle 6 und 6a sind Dehydrierbedingungen und -Ergebnisse enthalten.

Die auf verschiedene Aromatengehalte und bei 10 und 25 at H_2-Druck dehydrierten Produkte (Feststellung der Relation Aromatengehalt : Ausbeute) wurden zum Teil, soweit es sich um Produkte etwa gleichen Aromatengehaltes handelte, gemischt und untersucht (Tabelle 6a).

Infolge ungenauer Rohbilanzen konnten die Beziehungen Aromatengehalt : Ausbeute nicht bestimmt werden.

Die DHD-Benzine aus Vorhydrierbenzin, schwach und stark vorhydriert, bezw. die Restbenzine daraus unterscheiden sich voneinander praktisch nicht. (Tabelle 6a). Der etwas höhere Gehalt an Paraffin-Kohlenwasserstoffen im Restbenzin bei dem Vorhydrierbenzin, schwach, Kolonne 1, ist durch den höheren Gehalt an Anteilen bis 100° zu erklären. Bei den Naphthenkohlenwasserstoffen sind die Unterschiede in den beiden Restbenzinen aus Vorhydrierbenzin (Kolonne 1 und 2) auf die schwächere und schärfere Fahrweise (79,5 % Aromaten gegen 70,0 %) zurückzuführen. Die Oktanzahlen in den ersten 3 Kolonnen sind bei Umrechnung auf die gleichen Anteile bis 100° etwa gleich.

Was also die Produktqualität anbelangt, ist bei den DHD-Benzinen aus Vorhydrierbenzin nach starker und schwacher Fahrweise kein Unterschied, der die Versuchsschwankungen überstiege, feststellbar. Über die Ausbeuten kann aus den oben angeführten Gründen kein Urteil abgegeben werden.

Für die dehydrierten 6434-Schwerbenzine (70 % und 85 %, schwach und stark) wurden rechnungsmäßig die Eigenschaften der Mischungen mit den dazugehörenden Leichtbenzinen bestimmt. Dabei zeigt sich:

Irgendwelche Unterschiede zwischen den Produkten aus der schwachen und der starken Vorhydrierfahrweise sind nicht zu erkennen.

Vorteilhafter scheint, nach den Oktanzahlen der Restbenzine zu schliessen, die Ziehung des Schnittes zwischen Leichtbenzin und Schwerbenzin bei etwa 15 % Leichtbenzin, als bei 30 %, was einem Siedebeginn des Schwerbenzins bei etwa 80° gegen 95° entspricht.

312

Es wurden zwei Mischungen untersucht und auf ihr Überladeverhalten geprüft, die folgendermaßen zusammengestellt worden waren:

Mischung 1:

DHD-Benzin aus 6434-Benzin, 85 % Schwerbenzin (schwache und starke Vorhydrierung)

Leichtbenzine von " " (15 %)

Mischung 2:

DHD-Benzin aus Vorhydrierbenzin (schwache und starke Vorhydrierung)
" " " 6434-Benzin, 70% Schwerbenzin (" ")
Leichtbenzine von " " (30 %)

Die Analysenergebnisse für diese beiden Produkte finden sich in den Tabellen 6a, 7 und 8.

Die Restbenzine unterscheiden sich durch den höheren Gehalt an Naphthenen bei dem Benzin der Mischung 2, der auf den Gehalt an DHD-Benzin aus Vorhydrierbenzin zurückzuführen ist. Dieses Benzin zeigt, auch nach Umrechnung auf etwa gleiche Siedekurve, eine etwas niederere Oktanzahl als das Restbenzin aus reinem DHD-6434-Benzin.

Die Überladekurve liegt im Minimum bei DHD-Benzin aus Vorhydrier- + 6434-Benzin mit 50 Vol.% Aromaten etwa 1 atm, bei dem aus 6434-Benzin etwa 1 1/2 atm über der von CV 2b.

Ges. Rotter

Gemeinsam mit:

Dr. Donath
" Reitz
" Nonnenmacher
" Lajus

313

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Tag
Name
Maßst.
Urheberrechtsschutz nach DIN 34
14.4.43. Ostrop

Steinkohleverflüssigungs-Öl.

(P1271 - Scholven)

Schaubild 1.

7846 W-Vorhydrierung

schwach

stark

Destillation

Vorhydrierbenzin -170°

Mittelöl >170°

6434-Benzinierung

6434-Benzin -170°

Destillation

30% Leichtbi.

70% Schwerbi.

85% Schwerbi.

15% Leichtbi.

DHD

DHD

DHD

1) 6434-Benzin/Überladg.

Mittelöl >170

6434-Benzinierung

6434-Benzin -170°

Destillation

15% Leichtbi.

85% Schwerbi.

DHD

Vorhy-Benzin -170°

70% Schwerbi.

30% Leichtbi.

DHD

DHD

2) Vorhydrier- u. 6434-Benzin/Überladg.

T 3

Tabelle 1

Eigenschaften der Vorhydrierbenzine

Vorhydrierungsgrad		schwach	stark
Datum		20.4.-1.5.42	2.5.-11.5., 21.+22.5., 24.5.-4.6.42
Betriebsstunden		113-345	373-1159
Druck	atü	250	250
Temperatur	°C	426	434
Durchsatz	kg/Ltr Kont.&Stäe.	1,0	0,5
Gas	cbm/kg Öl	4,0	4,0
CS_2	%	0,4	0,4
Benzinkonzentration im Anfall	%	19,0	17,8
" " " "			
bezogen auf gleichen Endpunkt 168°		19,0	20,0
Stabilisiertes Benzin:			
Gasbenzin	%	0,4	0,4
Verlust	%	0,1	0,1
Spez. Gew.	20°C	0,794	0,785
AP I/II	°C	35,5/43,9	39,2/44,5
Siedebeginn:	°C		94
% - 70°			
-100°		1,0	3,0
-150°		79,0	88,5
Siedeende:			
Zusammensetzung:			
Paraffine		12,5	14,5
Naphthene		77,0	78,5
Aromaten		10,0	6,5
Ungesättigte		0,5	1,0
C	%	86,15	86,00
H	%	13,78	14,01
Oktanzahlen: Research		63,5	63,5
Motor-Meth.		60,2	59,0 x)
Motor + 0,12 BTÄ		79,0	79,3

x) Berechnet auf Endpunkt 168°
O.Z. M.M. 58,2

Tabelle 2

Eigenschaften der B'-Mittelöle.

Vorhydrierungsgrad	Ausgangsprodukt	schwach	stark
Datum	Steinkohlesumpf-mittelöl Scholven	20.4.-1.5.42	2.5.-11.5., 26.5.-1.6.42
Betriebsstunden	P 1271 v.15.12.41	113-345	
Druck atü		250	250
Temperatur °C		426	434
Durchsatz kg/Ltr. Kont x Std.	-	1,0	0,5
Gas cbm/kg Öl		4,0	4,0
CS_2 %		0,4	0,4
% Mittelöl auf Einspritzung		78,4	76,4
% Benzin auf Einspr.		18,3	19,1
% Wasser " "	-	4,5	5,5
% Vergasung "		0,9	0,9
% Anfall/Einspritzung		102,1	101,9
Mittelöl:			
Spez.Gew. 20°C	0,972	0,888	0,874
Anilinpunkt °C	- 15	37	47
Phenole %	19,2	0,18	0,04
Stickstoff %	0,87	0,013	0,008
Jodzahl	28,0	-	-
Nach Wäsche mit NaOH und H_2SO_4			
Phenole	-	0,067	-
Basenzahl mg NH_3/Ltr	-	5,1	-
Siedebeginn °C	160	194	190
% - 200°C		1	2
- 250	42	47,5	58
- 325	95	-	-
Siedeende °C	325/98,0	315/98,5	315/98,5

Tabelle 2

6434-Benzinierung der 7646 W - B'Mittelöle aus Steinkohleverflüssigung

Vorhydrierungsgrad des B'M'Öls		schwach	stark
Benzinierungsbedingungen:			
Druck	atm	250	250
Temperatur	°C (mV)	369 (18,7)	353 (17,8)
Durchsatz	kg/Ltr/Std.	1,2	1,2
Gas : Öl	cbm/kg	2,0	2,0
Rückführverhältnis		65:35	70:30
CS_2-Zusatz	%	0,4	0,4
Abstreifer: Spez.Gew. / 20°C		0,783	0,790
Benzinkonzentration - 170°		52,0	55,0
Benzinleistung		0,54	0,59
Vergasung / Benzin + Verg.		ca 12,6 x)	ca 13,7 x)
Benzin - 170°:			
% Benzin stabilisiert		94,1	93,4
Spez.Gew. / 20°		0,751	0,748
AP I	°C	47,6	49,1
AP II	°C	52,2	52,0
C	%	85,64	85,55
H	%	14,41	14,46
Dampfdruck n. Reid atm/38°C		0,210	0,243
C_5	%	7,58 xx)	9,35 xx)
Siedekurve: Siedebeginn °C		57	55
	% - 70°	5,0	6,0
	- 100°	41,5	41,0
	- 150°	84,5	89,0
	- 170°	96,0	97,5
	Siedeende	171/98	173/98,8
	Verlust	1,3	0,8
Zusammensetzung: Paraffine		38,5	38,5
Naphthene		55,0	57,0
Aromaten		5,0	3,5
Ungesättigte		0,5	1,0
Klopfwerte: O.Z. Res.		71,0	-
" Mot.		67,4	69,0
" Mot. + 0,12 Pb		86,0	84,5

x) Die Vergasungswerte sind für beide Fälle wahrscheinlich gleich (ca. 13 %) zu setzen.

xx) ohne C_5 aus Gasbenzin.

Tabelle 4

6434-Benzin, schwach vorhydriert, Zerlegung in 70 % - und 85 %-Schwerbenzin und die dazugehörenden Leichtbenzine.

Produkt		Destillat 15%	Rückstand 85%	Destillat 30%	Rückstand 70%
Benzin	%	15,0	-	28,9	-
Rückstand	%	-	83,7	-	66,9
Verlust	%	1,3	-	4,2	-
Gasbenzin	%	19,5	-	13,7	-
stab. Bi	%	76,9	-	85,1	-
Verlust	%	3,6	-	1,2	-
spez.Gew.		0,651/15	0,767/15	0,686/15	0,778/15
Anilinp. I		-	+45,7	+53,6	+46,3
II		-	+50,9	+56,0	+51,7
ASTM Kurve		33	80	39	94
- 40		45,0	-	-	-
- 50		78,5	-	18,0	-
- 60		88,0	-	54,0	-
- 70		95,0	-	86,0	-
- 80		-	-	-	-
- 90		-	7,0	-	-
- 100		-	27,8	-	1,0
- 110		-	47,0	-	18,0
- 120		-	60,5	-	45,0
- 130		-	72,0	-	62,5
- 140		-	80,0	-	74,5
- 150		-	87,0	-	85,0
- 160		-	93,0	-	92,0
- 170		-	-	-	-
Endp. / %		82/98,0	170/98,5	79/98,0	170/98,8
Rückstand		0,8	1,0	0,6	1,2
Verlust		1,2	0,5	1,4	-
Paraffine		-	34,5	52,0	37,0
Naphthene		-	59,0	45,0	56,0
Aromaten		-	6,5	3,0	7,0
OZ Mot. geschätzt		83	-	79	-

Tabelle 5

6434-Benzin, stark vorhydriert, Zerlegung in 70%- und 85%-Schwerbenzin und die dazugehörenden Leichtbenzine

Produkt	Destillat 15%	Rückstand 85%	Destillat 30%	Rückstand 70%
Benzin %	15,1	-	30,0	-
Rückstand %	-	83,2	-	70,0
Verlust %	1,7	-	-	-
Gasbenzin %	28,0	-	13,9	-
stab. Benzin %	68,7	-	84,4	-
Verlust %	3,3	-	1,7	-
spez.Gew.	0,645/15	0,765/15	0,682/15	0,774/15
Anilinp. I	-	+47,2°	+55,2°	+47,7°
" II	-	+50,7°	+56,2°	+52,4°
ASTM Kurve	35°	77°	38°	98°
- 40	43,0	-	-	-
- 50	80,0	-	19,0	-
- 60	92,0	-	78,0	-
- 70	-	-	89,0	-
- 80	-	0,5	97,0	-
- 90	-	7,0	-	-
- 100	-	27,5	-	1,0
- 110	-	47,0	-	25,0
- 120	-	61,0	-	54,0
- 130	-	72,0	-	66,5
- 140	-	80,0	-	78,5
- 150	-	87,0	-	85,0
- 160	-	93,0	-	93,0
- 170	-	-	-	97,0
Endp. / %	68/97,5	172/98,5	81/98,0	177/98,5
Rückstand	1,0	1,3	1,0	1,3
Verlust	1,5	0,2	1,0	0,2
Paraffine	-	35,0	53,5	36,5
Naphthene	-	61,0	45,0	59,0
Aromaten	-	4,0	1,5	4,5
OZ. Mot. geschätzt	84	-	78	

Tabelle 6

Dehydrierbedingungen für die in Tabelle 6a angeführten Benzine

Kontakt 7935, Fas 418-497, Norm: Temperatur 85, Ausbeute 110, Spaltung 105.

DHD-Benzine aus: (ohne leichte Anteile)	Vorhydrier-benzin schwach	dto.	dto. stark	6434-Benzin 70% schwach	dto. stark	6434-Benzin 85% schwach	dto. stark
Druck atü	25	25	25	10 u. 25	10 u. 25	10 u. 25	10
Temperatur °C	493-510	476	493-510	510	493-510	510-518	493-510
Durchsatz kg/cbm/Std.	0,5	0,5	0,5	0,3-0,5	0,5	0,3-0,5	0,5-0,5
Gas:Öl cbm/kg/Std.	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Zuflußdauer der einzelnen Versuche / Stdn.	16-24	8	8-16	8	8	8-16	
Anfallprodukt:							
Aromaten Gew.%	76,5-80,0	72,0	70-78	57,5-65,5	57,5-65,5	60-61,5	47,5-60
% = 100°	9-12	4	5-13,5	5-12	5-12	22-30	19-29

Tabelle 68

DHD-I ine und Restbenzinqualitäten

DHD-Benzine ohne leichte Anteile aus	Vorhydr.Bi schwach	dto. schwach	dto. stark	6434-Bi 70% schwa	dto. stark	6434-Bi,85% schwach	dto. stark	Fertigbenzine; Mischungen aus:	Vorhydr.Bi + 6434-Bi (70%)	6434-Benzin (85%)
Gesamtprodukt:										
Spez.Gewicht/20°	0,836	0,833	0,835	0,81	0,804	0,802	0,781		0,787	0,770
AP. I/II	-28,7/49,0	-18,2/48,2	-22,6/49,2	-14,1/5 ,2	+ 1,7/55,6	- 6,5/56,3	+ 1,1/55,9		+ 3,2/53,9	+14,7/56,3
JZ.	2,3	2,5	2,6	-	3,7	-	3,0		3,4	3,8
Ddr. atm	0,099	0,115	0,120	-	0,131	-	0,222		-	0,347
Siedekurve:Beginn	76	79	82	71	79	68	67		57	57
% - 70°	-	-	-	-	-	0,5	0,5		2,5	9,0
- 100°	15	12	12	12	12,5	28,0	30,5		38,0	43,5
- 150°	85	84	83	85	80,0	81,5	82,5		92,0	92,0
- 170°	96	96,5	96	95	92,8	89,5	92,0		-	-
- 200°	-	-	-	97	-	95,0	-		-	-
Endpunkt	181/98	180/98,7	180/99	210/9	196/98,8	242/98,8	202/98,0		164/98,7	165/98,4
Rückstand	1,6	1,2	1,0	1,0	1,2	1,2	1,2		1,0	1,1
Verlust	0,4	0,1	-	1,0	-	-	0,8		0,3	0,5
Zusammensetzung:										
Paraffine	6,0	8,0	7,5	17,5	25,0	20,0	22,5		23,5	31,0
Naphthene	13,0	21,0	17,0	11,0	22,0	16,0	19,5		26,0	25,0
Aromaten	79,5	70,0	74,5	71,5	53,0	64,0	58,0		50,5	43,5
Unges.	1,5	1,0	1,0	-	-	-	-		-	0,5
C_5-Best. x)	0,6	-	-	2,3	0,6	0,5	0,75		5,6	1,0
Gasbi (bei Stab.)	0,6	0,5	0,9	1,8	0,4	1,4	0,3		1,2	1,2
Verlust(" ")	0,2	-	0,3	0,8	0,3	0,2	1,0		1,2	1,4
SO_2-Extraktion:										
Extrakt: %	80,0	70,8	74,0	71,5	51,5	63,0	59,5		60,7	44,3
Spez.Gew./20°	0,869	0,870	0,870	0,870	0,872	0,878	0,871		0,866	0,866
AP. I	- 55	-58	-57,4	-56	-55,7	-57,3	-54,7		-59,3	-59,1
Raffinat: %	19,4	27,5	25,0	27,5	48,0	35,0	39,5		47,5	54
(Restbenzin) Sp.Gew./20°	0,748	0,755	0,752	0,780	0,742	0,719	0,723		0,724	0,710
AP. I/II	47,5/49,5	46,6/48,6	45,8/50,0	57,3/58,7	53,2/55,7	58,7/56,5	54,5/56,7		52,7/54,6	55,1/56,3
Siedekurve:Beginn	69	81	74	51	72	49	62		58	46
% - 70°	-	-	-	4	-	7,5	3,0		10,5	25,5
- 100°	49,0	41	42,5	53,5	35,0	66,0	68,0		65,0	70,0
- 150°	95,0	96	94,5	95,5	92,8	92,0	95,0		94,0	96,0
- 170°	-	-	-	-	-	94,0	-		-	-
Endpunkt	159/98,5	158/99	160/98,8	159/98,0	168/98	186/97,5	156/97,5		165/98,3	156/97,8
Rückstand	1,2	1,0	1,0	1,3	1,2	1,5	1,0		1,2	1,1
Verlust	0,3	-	0,2	0,7	0,8	1,0	1,5		0,5	1,1
Zusammensetzung: Paraffine	34,5	27,0	29,5	61,5	51,0	53,5	54,5		43,0	55,0
Naphthene	65,5	70,0	65,0	36,5	46,0	43,0	43,0		50,0	42,5
Aromaten	2,0	2,5	5,0	2,0	3,0	3,5	2,5		2,0	2,0
Ungesätt.	1,0	0,5	0,5	-	-	-	-		-	0,5
Klopfwert: Mot	66,5	64,8	64,5	62,7	65,8	67,7	67,8		72,0	73,4
Mot + 0,12 BTA	-	85,8	84,6	86,5	85,0	89,6	87,8		90,0	92,0
Berechnete Mischung mit leichten Anteilen:	-	-	-					Überladung im Minimum	½ at über CV 2b	¾ at über CV 2b
Spez.Gew./20°				0,770	0,762	0,767	0,751			
% - 100°				43,9	41,6	42,6	45,3			
% Aromaten				46,7	35,9	49,4	45,7	Überladung im Minimum	1 at über CV 2b	1½ at über CV 2b
Restbenzin % - 100°				84,9	68,3	81,7	81,0	(berechnet auf		
% Naphthene				42,2	45,5	-	-	50 Vol% Arom.)	(21,5 at)	(23,0 at)
O.Z. Mot.				73,7	72,0	74,8	74,4			

Tabelle 7

Restbenzinuntersuchung

der Mischung der IID-Benzine aus Vorhydrierbenzinen, sch'ach und stark vorhydriert, desgl. 70%-Schwerbenzin/6434 und den zugehörenden Leichtbenzinen. (27:53:50)

Überladung: im Minimum 11/4 at (Nro. 7429 h)

SO_2-Extraktion: 3 x 100% SO_2, 1 x 100% Propan, Temp.: -78°C

Produkt	Gesamtprodukt	Raffinat (Restbi)	Restbenzin -100	Restbenzin > 100	Extrakt
Gewicht %		47,5	34,0	12,5	50,7 %
Spez.Gewicht	0,791/15	0,728/15	0,708/15	0,766/15	0,870/15
Anilinp. I	+ 3,2	+ 52,7	-	+ 52,1	
Anilinp. II	+ 53,9	+ 54,6	-	+ 56,5	- 59,3
Jodzahl (36394)	3,4				
Doktortest C_5	5,6				
ASTM. Kurve	57	58	52	110	
- 40 %	-	-	-	-	
- 50 "	-	-	-	-	
- 60 "	0,5	1,5	7,0	-	
- 70 "	2,5	10,5	38,0	-	
- 80 "	9,0	31,5	70,0	-	
- 90 "	22,5	51,0	89,0	-	
- 100 "	38,0	65,0	95,0	-	
- 110 "	51,5	75,5	-	-	
- 120 "	62,0	82,5	-	32,0	
- 130 "	73,0	88,0	-	58,0	
- 140 "	84,0	91,0	-	72,0	
- 150 "	92,0	94,0	-	86,0	
- 160 "	97,0	96,5	-	93,0	
Endp./%	164/98,7	165/98,5	107/97,5	172/98,0	
Rückstand	1,0	1,2	1,0	1,2	
Verlust	0,3	0,5	1,5	0,8	
Paraffine	23,5	48,0	-	52,5	
Naphthene	26,0	50,0	-	42,0	
Aromaten	50,5	2,0	-	5,5	
Klopfwerte	(7429 H)	(7456 H)	(7457 H)		
Res					
+ Pb					
Mot					
+ Pb					
Elementaranalyse	(3639 H) 88,01 / 12,09				
O_2-Bombentest	ohne Abfall				
Gumtest vor	3,3 mg				
" nach	4,8 "				
Cu-Schale	7,0 "				

Gesbi = 1,2 %
stab.Bi = 97,6 %
Verl. = 1,2 %
red.165° = 92,7 %
" 165° = 5,0
Verlust = 2,1

Tabelle 8

Restbenzinuntersuchung

der Mischung der DHD-Benzine aus 85%-Schwerbenzin, 6434 schwach und stark vorhydriert und den dazugehörenden Leichtbenzinen (51 : 49)

Überladung: im Minimum 11,0 at. (Nro. 7428 H)

SO_2-Extraktion: 3 x 100% SO_2, 1 x 100% Propan, Temp.: - 78°C

Produkt	Gesamtprodukt	Raffinat (Restbi)	Restbenzin -100	Restbenzin 100	Extrakt
Gewicht %		54,0	37,8	15,5	44,5
Spez.Gew.	0,774/15	0,714/15	0,696/15	0,760/15	0,870/15
Anilinp. I	+ 14,7	+ 55,1	+ 56,6	+ 53,2	- 59,1x)
Anilinp. II	+ 56,3	+ 56,8	+ 56,6	+ 58,2	
Jodzahl (3633 H)	3,8	-	-	-	
Doktortest O_5 (3633 H)	1,0	-	-	-	
Dampfdruck	0,347 atm				
ASTM. Kurve.	52	46°	47	109°	
- 50	-	0,5	1,0	-	
- 60	1,5	5,5	20,0	-	
- 70	9,0	25,5	48,0	-	
- 80	18,5	41,5	72,0	-	
- 90	30,5	56,5	90,0	-	
- 100	43,5	70,0	-	-	
- 110	57,0	79,0	-	-	
- 120	67,0	86,0	-	35,0	
- 130	77,0	89,5	-	63,0	
- 140	86,0	93,0	-	80,0	
- 150	92,0	96,0	-	89,0	
- 160	97,0	-	-	95,0	
Endp./%	163/98,4	156/97,8	101/97,0	164/98,5	
Rückstand	1,1	1,1	1,4	1,0	
Verlust	0,5	1,1	1,6	0,5	
Paraffine	31,0	55,0	56,0	57,0	
Naphthene	25,0	42,5	44,0	36,5	
Aromaten	43,5	2,0	-	6,0	
Ung. KW	0,5	0,5	-	0,5	
Klopfwerte	(7428 H)	(7454 H)	(7455)		
Res.					
+ Pb					
Mot					
+ Pb					
Elementaranalyse (3636 H)	87,32				
	12,66				
O_2-Bombentest	Abfall 9,6-8,8				
Gumtest vor	0,8 mg				
" nach	31,8/23,7				
Cu-Schale	1,8 mg				

Gasbi	= 1,2 %
stab. Bi	= 97,4 %
Verlust	= 1,4 %
- 165	= 92,6 %
165	= 5,0 %
Verlust	= 2,4 %

32

Vorhydrierdruck

Vorhydr.-Grad ← schwach

Temperatur

mV
Temp. 23 22 21 20

kg/l
Durch-satz 1,5 1,0 0,5 0

Durchsatz

% 30 20 10 0
Benzin im Anfall

Benzin im Anfall

°C 60 50 40 30 20
AP. °C
101%

AP - 5-Mittel

0,870 0,860 0,850 0,840 0,830 0,820
Spez. Gew. d. Anfalls

Spez. Gew. Anfall

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 1. 2. 3. 4.
Betriebstage (1942)

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

I.G. Farbenin
Ludw

bedingungen und Eigenschaften).

Schaubild 2

stark

6 7 8 9 10 11 26. 27. 28. 29. 30. 31. 1.6. 2. 3. 4.

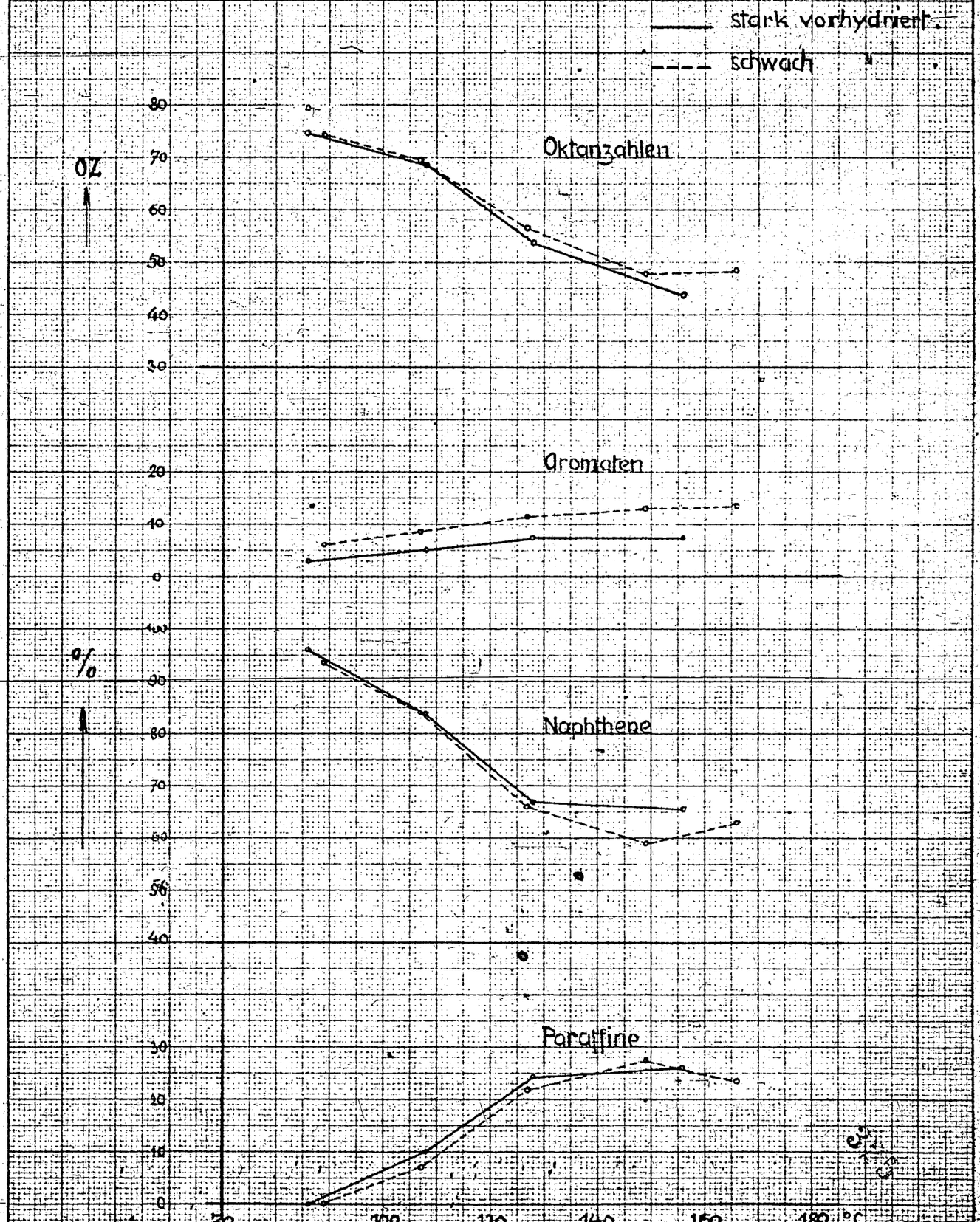
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.
Ludwigshafen a. Rhein.

Ritter, 19.12.42

Schaubild 3

Vorhydrierbenzine.

(Oktanzahlen und Zusammensetzung der Fraktionen)



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

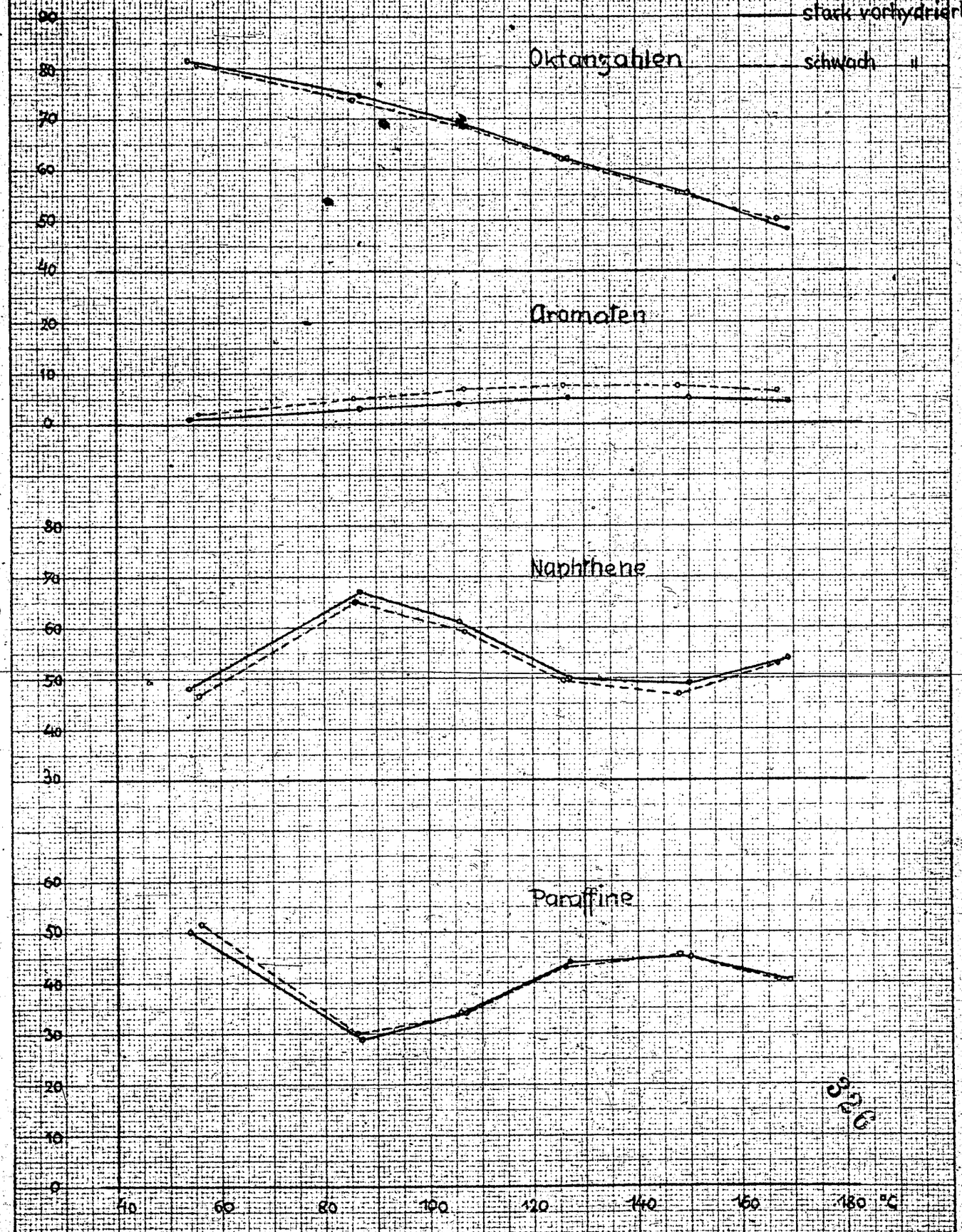
5.4.43. Rotter

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

Schaubild 4.

6434 - Benzine.

(Oktanzahlen und Zusammensetzung der Fraktionen.)



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

→ Fraktionen.

5.3.43 Rotter

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

27. Mai 1943 Pa/Eb

Spaltung und Isomerisierung von Iso-Oktan und Normal-Heptan über Kat. 5058.

Bemerkung zu Vortrag Frankfurt Bild 11
(Tabelle „Reaktionen an WS_2 mit Änderung des C-Gerüstes").

Die Spaltung des Normal-Heptans und des Isooktans verläuft bei steigender Temperatur unter gleichzeitiger zunehmender Isomerisierung. Die Neubildungen von Verzweigungen gibt sich bei Heptan in einem Ansteigen der Oktanzahl von 0 auf 37 in der C_7-Fraktion zu erkennen, während beim Isooktan die C_8 des Anfalls weniger verzweigt ist als das Einfüllprodukt, wie das Absinken der O.Z. von 98 auf 83 zeigt.

Auffallenderweise enthält die C_4-Fraktion der Vergasung sowohl bei Isooktan wie beim Normalheptan mehr Iso-Butan als dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Bei der Spaltung von Isooktan zwischen 17,5, 19,5 und 21,5 MV d.s. 348, 382 und 417°C wurden 77, 27 und 69 % Iso-Butan gefunden. Bei der Spaltung von Normal-Heptan bei 21,5 MV = 417° wurden 76 % und bei 19,5 = 382° 50 % Iso-Butan in der C_4-Fraktion der Vergasung gefunden.

Die Gesamtvergasung war bei Isooktan bei 19,5 MV 32 % beim Normalheptan bei der gleichen Temperatur 7 %.

Einige charakteristische Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Kk Temp.		Normal-Heptan					Iso - Oktan				
MV	°C	% C_5+C_6	% C_4 im Gas	% Iso C_4 im C_4	O.Z. Motor Gesamt	O.Z. Motor C_7 Prakt.	% C_5 bis C_7	% C_4 im Gas	% Iso C_4 im C_4	O.Z. Motor Gesamt	O.Z. Motor C_8 Prakt.
[illegible]	331						6			95	97,5
17,5	348						9	59	77	93	94
19,5	383	3	18	50			23	71	77	89	91
20,5	400	6			28	25	32			85,5	
21,5	417	12	54	76			41	58	69	82	
22,5	434	27			34,5	37					
Einspr. Produkt		2	-	-	0	0	5	-	-	94,5	96

Die hohen Iso-C_4H_{10}-Werte in der Vergasung der Normal-Heptan Versuche bedürfen zwar doch einer Nachprüfung. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass bei einer Wiederholung der Versuche andere Werte erhalten werden, weil bei jeder der Analysen jeweils sowohl im Ofengas wie im Produktgas und dem im Produkt gelösten Gas Iso-C_4-Werte der gleichen Grössenordnung gefunden wurden.

gez. Peters
" Trofimow

21/28

Hochdruckversuche
Lu 558

27. Mai 1943 Do/ u

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Zur Arbeit

"Die Wirkung des Schwefels bei der katalytischen Hochdruck-hydrierung".

Fuchs & Brendlein, Angew. Chem. 52, 49-68, 1939.

Es wird zunächst die Schweflung der Katalysatoren beschrieben und zwar werden MoO_3, Fe_2O_3, Fe_2O_3 MgO, Fe_2O_3 Al_2O_3 bei 380° und Atm.-Druck 12 Stunden mit H_2S geschwefelt.

Die Verfasser stellen fest, daß die so erzeugten Kontakte bei einer nachherigen Reduktion mit Wasserstoff und Wasserdampf bei 450° sich verschieden verhalten und zwar gibt der Molybdän-Kontakt keinen Schwefel ab, während die Eisen-Kontakte Schwefel abgeben.

Hierzu ist zu bemerken, daß keiner der Kontakte nach den angegebenen Analysen durchgeschwefelt war, sondern immer noch sehr erhebliche Mengen Sauerstoff enthielt. Die Kontakte können also nach unseren Erfahrungen keine für uns normale Aktivität haben. Daß im Falle des Molybdän-Katalysators keine Abnahme des Schwefelgehaltes bei der Reduktion eintritt, ist selbstverständlich, da nur weniger Schwefel vorhanden ist, als dem vierwertigen Molybdän entspricht, und die Sauerstoff- und Schwefelmenge zusammen etwa auf vierwertiges Molybdän stimmt. Bei den Eisenkontakten ist ein höherer Schwefelgehalt, als der FeS-Stufe entspricht vorhanden und dieser wird bei der Reduktion mit Wasserstoff auf den dem FeS entsprechenden Wert verringert. In Gegenwart von MgO und Al_2O_3 sinkt der Schwefelgehalt sogar etwas unter das Verhältnis FeS.

Mit diesen keine einheitlichen Sulfide darstellenden Katalysatoren werden bei 200 atm Versuche zur Reduktion von Hexanol und zur Aufhydrierung von Benzol durchgeführt.

Für die Reduktion von Hexanol werden Temperaturen von 434-440° gebraucht, Durchsätze werden nicht angegeben. Hierbei tritt bei Mo eine Reduktion von 89,2 % des Hexanols ein, bei dem besten Eisen-Aluminium-Kontakt von 97,6 %, wobei in Gegenwart von 3 % CS_2 gearbeitet wurde.[1] Bei den Versuchen trat Abklingen schon nach Stunden ein, das durch Zusatz von Schwefel selbst in Mengen bis zu 17 % CS_2 nur verzögert wurde.

Diesen Ergebnissen sei gegenübergestellt, daß z.B. die höheren Alkohole des Isobutylöls mit einem sachgemäß hergestellten Molybdän-Sulfid-Katalysator (7846 = Al_2O_3 MoS_2 NiS) schon bei 390°, 200 atm und Durchsatz 1 zu über 99,5%[2] reduziert werden. Hierbei war ein Schwefelzusatz ohne Effekt, Kontaktabklingen trat nicht ein.

Fuchs und Brendlein stellen weiter fest, daß mit dem Fe_2O_3-Al_2O_3-Katalysator selbst bei 300 atm Druck Benzol in Gegenwart von Wasser nur zu etwa 15 % in Cyclohexan umgewandelt wurde, ohne Wasserzusatz aber in Gegenwart von 5 % Schwefelkohlenstoff wurde Benzol bei 460° zu 46,5 bis 65 % in Cyclohexan umgewandelt.

1) Ohne CS_2 war die Reduktion etwas kleiner und zwar 83,6 % bezw. 86,2 %

Demgegenüber verlief bei uns die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan mit Kontakt 7846 W (Al_2O_3, WS_2 NiS) schon bei 250 atm Wasserstoffdruck und 300 bis höchstens 360° und Durchsatz 0,5 - 1,0 zu über 99,5%igem Cyclohexan.

Beim Arbeiten mit unseren Sulfid-Kontakten ist demnach ein Schwefelzusatz nicht erforderlich bezw. in einer Menge von höchstens 0,5 % erwünscht. Demgegenüber behauptet Varga, daß die optimale Schwefelwirkung bei einem Schwefelzusatz von 1 - 15 % eintritt. Auf Grund der besprochenen Arbeit kann die Forderung von Varga vorteilhaft für nicht einwandfrei hergestellte Sulfid-Katalysatoren sein.

Zusammenfassend ergibt sich, daß Fuchs und Brendlein mit Sulfid-Katalysatoren, die noch sehr viel Sauerstoff enthielten, gearbeitet haben. Die Aktivität dieser Katalysatoren ist weit kleiner als die unserer reinen Sulfid-Katalysatoren. Außerdem zeigen diese Katalysatoren selbst in Gegenwart von großen Mengen Schwefel ein Abklingen, das reine, sachgemäß hergestellte Sulfide nicht zeigen.

gez. Donath

Hochdruckversuche
Lu 558

27. 5. 1943. v.F/Pf.

(12)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Vortrag Frankfurt.

Zur analytischen Bewertung des Wolframsulfidkatalysators.

Die in der Tabelle 1 angeführte Zusammensetzung des ausgebrauchten Kontaktes 5058 zeigt, dass der normale ausgebrauchte Kontakt 2,5 - 3,5 % C neben ca. 0,5 % H enthält. Auf die reine organische Substanz berechnet, würde die Zusammensetzung 83,5 % C und 16,5 % H bis 87,8 % C und 12,2 % H betragen. Nur die eine Probe von Scholven vom [illegible] zeigte auffallend [illegible] C-Gehalt unter 1 %.

Das Molverhältnis S/W liegt meistens in der Gegend von 1,95, wobei die Schwankungen dieses Verhältnisses bei einer und derselben Probe bei verschiedenen Laboratorien gewöhnlich bis zu 0,05 betragen können. Nur in einem Fall von Gelsenberg vom 11.6.42 ergab der Ausbau in allen/einen über 2,00 liegenden Wert und somit ein Überschuß an S über den theoretischen Wert für WS_2.

In der Tabelle 2 sind die Werte für frisches technisches WS_2 aus der letzten Produktionszeit zusammengestellt. Auch treten für das Molverhältnis oft die Zahlen unter 2,00 auf. Im allgemeinen liegen die Zahlen aber näher an 2,00 und öfters über 2,00.

gez. v. Füner

2 Tabellen.

Tabelle 1.

Technisch ausgebrauchter 5058.

Ausbau von	Analyt. Labor Lu 510					Analyt. Labor Op 94					Analyt. Labor Lu 558				
	% C	% H	% W	% S	Mol-verh. S/W	% C	% H	% W	% S	Mol-verh. S/W	% C	% H	% W	% S	Mol-verh. S/W
Gelsenberg v. 5.4.43	2,44	0,5	70,4	24,2	1,98	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gelsenberg v. 4.4.43	3,5	0,5	68,7	23,2	1,95	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Gelsenberg v. 6.4.43	1,3	0,5	71,0	23,8	1,93	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Leuna v. 18.3.43	--	--	--	--	--	2,95	0,34	66,21	23,16	2,01	--	--	--	--	--
Pölitz v. 19.3.43	--	--	--	--	--	0,45	0,16	70,91	11,05	0,9	--	--	--	--	--
Gelsenberg v. 1.4.43	2,5	0,5	68,8	23,2	1,94	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Pölitz v. 1.10.42	2,64	0,5	70,7	23,3	1,90	2,8	0,25	70,28	24,1	1,97	--	--	--	--	--
Leuna/Zeitz v.28.2.43	3,4	0,47	69,1	23,7	1,97	--	--	69,1	23,8	1,98	--	--	--	--	--
Scholven v.24.12.42	3,39	0,5	71,7	23,0	1,84	3,03	0,25	70,68	23,8	1,94	1,75	0,15	72,0	24,5	1,97
Leuna v.16. 1.43	2,3	0,5	70,6	23,8	1,94	2,4	0,3	70,0	24,2	1,98	1,74	0,1	70,8	24,2	1,97
Scholven v. 13. 7.42	0,9	0,2	73,4	24,6	1,93	1,15	0,4	72,28	24,3	1,94	0,9	0,15	70,0	26,4	2,16
Gelsenberg v. 11. 6.42	2,7	0,5	68,3	24,7	2,07	2,7	0,3	69,9	24,4	2,01	2,6	0,25	68,0	23,8	2,01
Gelsenberg v. 9.10.41	2,3	0,5	69,7	24,4	2,01	2,1	0,3	69,9	23,7	1,96	--	--	--	--	--

I c 3 1

Tabelle 2.

5058 - ungebraucht (Schwalzpulver)
Betriebsproben.

	% W	% S	Molverhältnis S/W
27. 4. 43	72,0	24,8	1,98
29. 3. 43	71,9	23,4	1,88
2. 3. 43	70,6	26,5	2,16
19. 2. 43	69,3	25,7	2,13
25. 1. 43	70,8	24,6	2,00
25.11. 42	71,2	23,3	1,88
9. 9. 42	68,8	24,4	2,04
19. 8. 42	70,6	23,9	1,95
Probe aus der Laborherstellung			
27. 4. 43	70,95	24,4	1,98
26. 5. 43			
WS_2 theoretisch	74,2	25,8	2,00

Leuna Werke, den 17.Feb.1942.
Kö.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Besprechungsbericht.

Ort : Ludwigshafen, Hochdruckversuche

Datum: 13. und 14. Februar 1942.

Betr.: DHD.

Anwesend die Herren: Dr. Simon, Dr.Donath, Dr. Süßenguth, Hochdruckversuche Lu.

Dr.Anthes und andere Herren der Kontaktabteilung, Hochdruckversuche Lu.

Dr.Hanisch und andere Herren der Kontaktfabrik Me.

Dr. Deiters Hydrierung Leuna.

Als Ergänzung hierzu folgt ein Bericht der Kontaktfabrik Leuna über Einzelheiten der Kontaktbesprechung.

1.) Kontaktfragen.

Es wurde über die Anwendungsmöglichkeiten der Sulfat- und der Aluminat-Tonerde (Stöwener-Oppau) und die Beschaffung der Rohprodukte gesprochen. Die Tonerde aus Sulfat ist anscheinend für den DHD-Kontakt nicht geeignet. Sie bietet den Vorteil, dass sie im Gegensatz zu den anderen Tonerden gut gepillt werden kann, z.B. bei der Herstellung des Kontaktes 7846 dessen Träger gepillt und dann getränkt wird. Die Stöwersche Aluminaterde lässt sich nicht zu einem haltbaren Kontakt pillen.

Die Brauchbarkeit des von Leuna als Waggon-Durchschnittsprobe gelieferten HF-Kontaktes wurde von Dr. Donath bestätigt. Da in Leuna inzwischen festgestellt wurde, dass der aus der kleinkörnigen Ausgangstonerde hergestellte Kontakt dieselbe Qualität wie die Waggonprobe aufweist (grossstückig), will sich Dr.Donath mit der Untersuchung der Waggonprobe begnügen.

Um die von der Hydrierung Leuna gewünschte Brauchbarkeitserklärung des in Leuna hergestellten Kontaktes termingerecht abgeben zu können, will Dr. Donath einen neuen Weg der Untersuchung einschlagen. Wie sowohl die Herren von Ludwigshafen als auch die von Leuna bestätigen, gelingt es nicht, qualitativ gleichartige Chargen herzustellen. Man hilft sich für DHD so, dass man die verschiedenen Partien ihrer Aktivität entsprechend auf die Öfen verteilt. In den Öfen I und II genügt für die leicht durchzuführende Dehydrierung der Naphthene ein Kontakt mittlerer Güte. Die Öfen III und IV, in denen die Cyklisierung und die Isomerisierung von statten gehen, brauchen den aktivsten Kontakt. Der schlechteste Kontakt kann für die Ausführung der Raffinations-Reaktion in den V. Ofen eingebaut werden. Da nun für die Cyklisierung ein bestimmter Anteil der Verweilzeit nötig ist, fordert Dr. Donath ausser einer bestimmten Durchschnittsgüte einen dementsprechenden Prozentsatz an hochaktivem Kontakt. Dabei ist zu beachten, dass aus der Produktion der Kontaktfabrik nicht nur der Spitzenkontakt herausgesucht werden kann, sondern es muss auch der gesamte übrige Anfall vom DHD mit aufgenommen werden.

1924 Me

Es wurde demnach abgesprochen, dass Dr. Donath einige Stichproben guter, mittlerer und schlechter Qualität erhält, die aus allen bisher untersuchten Chargen auszuwählen sind. Zu diesem Zweck wurde auf Grund der von der Organischen Abteilung vorgelegten Untersuchungsresultate für die Auswahl dieser Stichproben eine Unterteilung in die 3 Qualitätsgruppen vorgenommen.

Dr. Donath glaubt die Entscheidung bis zum Juni fällen zu können, macht jedoch die Einschränkung, dass er sich auf Grund der oben erläuterten Verhältnisse nie auf eine eindeutige „Garantie" festlegen kann, sondern dass es ihm lediglich möglich ist, Vergleiche mit der Qualität des Ludwigshafener Kontaktes zu ziehen und daraus eine Empfehlung herzuleiten.

2.) Kontrolle des Kontaktabklingens mit Hilfe der Temperaturdifferenz.

Dr. Donath und Dr. Süssenguth sind der Ansicht, dass eine einwandfreie Kontrolle der Kontaktaktivität durch die Summe der Temperaturdifferenzen aller Öfen sehr wohl möglich ist. Aus den Unterlagen über den Temperaturverlauf zweier Versuche (Blatt 1 und 2)+) die Dr. Donath zur Prüfung dieser Frage vorlegte, konnten keine Schlüsse gezogen werden, da in beiden Fällen der Kontakt nicht bis zur Erschöpfung ausgenutzt war und die Temperaturdifferenz sich infolgedessen nicht wesentlich ändern konnte.

Zur Erlangung brauchbarer Unterlagen wurden Zahlen herausgesucht, die bei einem Versuch mit möglichst langer Betriebsdauer gewonnen worden waren.

Zahl der Betriebsstunden.	Summe WE	WE Ofen 1
11	-51	-20
30	-64	- 8
52	-33	- 4

Bei der 11.Stunde hatten sich vermutlich noch nicht die richtigen Betriebsbedingungen eingestellt. Für eine Auswertung wäre daher ein Mittelwert der Ergebnisse aus der 11. und aus der 30. Stunde zu wählen.

Aus diesen Resultaten geht folgendes hervor:

1.) Die Abnahme der negativen Wärmetönung und damit des Temperaturabfalls in den Öfen ist so stark, dass die Temperaturdifferenz vorteilhaft als Mass für die Kontaktaktivität angewandt werden kann.

2.) Der in einem Ofen gemessene Wärmeverbrauch verändert sich nicht proportional zur Wärmetönung der gesamten Kammer, da zur Zurückdrängung der zunehmenden Vergasung die Verteilung der Reaktion auf die einzelnen Öfen mit sinkender Kontaktaktivität verändert werden muss.

Als weiteres Beispiel wurde die Abnahme der Wärmetönung bei einem anderen Versuch mitgeteilt:

Betriebsstunden	Summe WE
11	-58
40	-32

+) Die Anlagen 1-3 liegen als Original in der H.F.-Mappe (Zentralbüro).

Auf Grund dieser Befunde wurde folgendes verabredet: Ludwigshafen erklärt sich bereit, die Temperaturdifferenz-Messung an der 27 000 to-Anlage auszuprobieren. Da es jedoch sinnlos wäre, nur einen Ofen zu kontrollieren, soll DI. Weis alle 4 Öfen mit derartigen Widerstandselementen ausstatten. Die Messgeräte stellt Ludwigshafen zur Verfügung. Da Ludwigshafen noch keine Erfahrungen mit dem Einbau derartiger Elemente hat, liefert DI. Weis absofort (in der angegebenen Reihenfolge):

1.) 1 Widerstandselement
2.) Beschreibung bzw. Vorschriften über die Messanordnung und die bisher gesammelten Erfahrungen,
3.) eine Ausstattung für alle 4 Öfen.

Ludwigshafen wird bezüglich der Einzelheiten (z.B. die Art des Einbaus) mit DI. Weis Fühlung halten. Da Dr. Süssenguth Wert darauf legt, dass er für die Differenz-Widerstandselemente keine seiner normalen Ofenelemente (absolute Messung) aufzugeben braucht, wurden als Meßstellen die Verbindungsleitungen kurz vor und hinter den Öfen in Aussicht genommen. Es handelt sich hierbei um eingeführte Eck-Thermorohre, deren Elemente, wie aus den Angaben in den Ofenbüchern zu ersehen war, gegenüber den Elementen im Eingang und Ausgang des Ofens keine abweichenden Temperaturen angeben.

Um einen Begriff von den tatsächlichen Betriebstemperaturen zu vermitteln, wurden aus dem Ofenbuch Daten von den verschiedenen Stadien der oben besprochenen Spaltperiode ausgesucht. (Die ersten Angaben wurden der 8.Betriebsstunde entnommen, da der Anilinpunkt erst auf einen einigermassen konstanten Wert eingestellt sein musste). Bei dem Versuch, der mit Erdölbenzin gefahren wurde, betrugen die Belastung 0,4 kg pro ltr. der Gaseingang 1,0 m^3/kg und der Saugdruck 30 Atm.

Stunden	Ofen	T ein	T aus	Diff.	Summe d.Diff.	Gasdichte
8	I	26,0	25,0	1,0	3,1	0,50
	II	26,7	25,7	1,0		
	III	27,2	26,6	0,6		
	IV	27,6	27,2	0,5		
30	I	26,0	25,4	0,6	3,3	0,59
	II	27,0	26,2	0,8		
	III	27,8	26,6	1,2		
	IV	28,0	27,3	0,7		
59	I	26,1	25,6	0,5	2,8	0,62
	II	27,7	27,2	0,5		
	III	28,0	27,2	0,8		
	IV	28,0	27,0	1,0		

Die Temperaturen des IV. Ofens wurden nicht gleichmässig mit den übrigen Temperaturen zusammen gesteigert, da eine gewisse Grenze nicht überschritten werden sollte. Infolgedessen musste gegen Ende der Periode die Leistung des III.Ofens erhöht werden. Die Temperatur des I.Ofens lässt man ebenfalls nicht so stark ansteigen, da in diesem Ofen mit einer Temperatursteigerung die stärkste Zunahme der Vergasung verbunden ist. Überhaupt hängt die Ausbeute davon ab, wie während der verschiedenen Stadien die Reaktion auf die einzelnen Öfen verteilt wird.

Zu den Dichte-Angaben ist zu bemerken, dass nur die relative Veränderung zu werten ist. Die absoluten Zahlen sind auf Grund gewisser technischer Fehler der Anlage zu hoch. Nach einer Überholung der Anlage (unter anderem waren die Regeneratoren undicht) betrugen beispielsweise bei dem Versuch am 13.2. die Gasdichten in der 8. Stunde 0,45 und in der 30. Stunde 0,52.

Nach Aussage von Dr. Süssenguth verlaufen die Änderungen von Gasdichte und Wärmetönung parallel.

Die Zunahme der Gasdichte ist aus dem Dichtediagramm (Anlage 3) zu ersehen. Die Spaltperiode wurde um 10 Uhr abgebrochen, der darauffolgende Anstieg der Dichte hängt mit dem Trockenfahren zusammen. Als obere Grenze war die Dichte 0,62 festgelegt worden. Die starken Schwankungen der absoluten Dichte sind auf betriebliche Änderungen zurückzuführen (Einspritzmenge, Temperatur usw). Die zeitweise angezeigte Dichtedifferenz kann nach Ansicht von Dr.Süssenguth nicht reell sein; sie ist vermutlich auf Kondensation in den kalten Teilen der Meßleitung zurückzuführen.

Jedenfalls wurde unsere Ansicht bestätigt, dass für die Bauweise Leuna ein Fahren nach der Gasdichte nicht in Frage kommt. Allerdings begeben wir uns damit auch der Möglichkeit, jederzeit während des Betriebes eine Zwischenbilanz auf Grund der Benzin- und Überschussgasmengen und der Gasdichte zu machen. Eine Kontrolle der Ausbeuten am Abstreiferanfall einer jeden Kammer,wie sie in Ludwigshafen ausgeführt wird, ist in Leuna unmöglich; sie dürfte allerdings auch reichlich ungenau sein.

Auch die übrigen als Ersatz für die Gasdichte in Frage kommenden Analysen z.B.die Untersuchung auf Gasbenzingehalt oder auf Krackprodukte sind nach Ansicht von Dr. Donath nicht brauchbar. Das im Abstreifer enthaltene Gasbenzin ist von so vielen Betriebsbedingungen z.B. der Art der Standhaltung und der Temperatur abhängig, dass es kein einwandfreies Kriterium darstellt. Ebenfalls sind die Analysen des Benzins vor dem Raffinationsofen mit Jod oder Schwefelsäure einer Anzahl anderer Einflüsse unterworfen. Allerdings dürften diese Methoden auch schon wegen ihrer Unzuverlässigkeit nicht in Betracht gezogen werden.

Zur weiteren Prüfung der Frage der Temperaturdifferenzmessung wird Dr. Süssenguth versuchen, Unterlagen über Gasdichte, Dichtedifferenz und Temperaturdifferenz von Perioden zu finden, bei denen der Kontakt in möglichst hohem Masse bis zur Erschöpfung gefahren wurde.

3.) Ausbrennen.

Dr. Süssenguth teilte mit, dass man wieder dazu übergegangen ist, die Öfen gründlicher auszubrennen, und zwar bis zu einem Sauerstoffgehalt von 0,4 % im durchschlagenden Gas. Er hält es daher auch für ratsam, an jedem Ofenausgang ein Sauerstoffmessgerät anzubringen. Anlass zu dem verschärften Brennen gab eine Beobachtung, die kürzlich gelegentlich eines Ausbaues vom Ofen I (wegen erhöhter Druckdifferenz) gemacht wurde.

Der Kontakt war, obgleich die Regeneration ordnungsgemäss durchgeführt worden war, auf der Oberfläche schwarz. Daraus aber, dass die Kontaktstücke im Inneren eine hellere Farbe aufwiesen, ging hervor, dass sich der Niederschlag erst zum Schluss der Brennperiode gebildet hatte. Die Erklärung wird darin gesucht, dass die

-5-

durch das Ausbrennen der letzten Öfen erzeugte hohe Regenerationstemperatur ein nachträgliches Ausdampfen hochsiedender Anteile aus der Regeneratorisolierung bewirkte, die dann im Ofen gekrackt wurden. In Pölitz machte man bereits ähnliche Beobachtungen an ausgebautem Kontakt. Der Fall ist noch als ungeklärt zu betrachten und es ist noch nicht bewiesen, dass das verlängerte Ausbrennen diesen Übelstand vermeidet. Über die Aktivität des auf der Oberfläche verschmutzten Kontaktes wurden keine Angaben gemacht.

4.) Siedebereich der Einspritzfraktion.

Für die Herstellung von DHD-Benzin als Flugbenzin ist mit einem Spielraum im Siedebeginn von 70 - 100° und im Siedeende bis 185° zu rechnen. Vorläufig steht allerdings die Einstellung eines derartig hohen Endpunktes nicht zur Diskussion. Sollte in Friedenszeiten der Fall eintreten, dass ein Teil des Schwerbenzins zur Verbesserung von Autobenzin dehydriert wird, so käme evtl. eine Erhöhung bis 200° in Frage.

5.) Schwefelverbindungen im Abstreifer.

Für die MTA Leuna wurde die Auskunft erteilt, dass es sich nicht empfiehlt, in die Ventile des Abstreiferweges Bronzeteile einzubauen. Die Korrosionsgefahr ist allerdings sehr gering, da das Benzin normalerweise frei von Schwefelwasserstoff ist, jedoch ist immer mit der Möglichkeit zu rechnen, dass gelegentlich Schwefelwasserstoff durch die Kontaktöfen hindurchschlägt. Unter normalen Verhältnissen bleibt sämtlicher Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff im Kontakt hängen und geht beim Ausbrennen als Schwefeldioxyd über Dach. Aus diesem Grunde wird auch empfohlen, das Wasser für die Spülung der Regeneratoren und des Kühlers nicht aus der gemeinsamen Wasserleitung zu entnehmen, da zur Beseitigung der Korrosionsgefahr evtl. Sodawasser zugesetzt werden muss.

6.) Zur Auslegung der Anlage Leuna.

Die der Auslegung Leuna zu Grunde gelegten Zahlen wurden noch einmal durchgesprochen. Dabei wurde von den Ludwigshafener Herren auf folgende Punkte hingewiesen.

a.) Die Spülzeiten und damit die Regenerationsperioden sind in Pölitz länger geworden, als vorgesehen war. Z.B. beträgt bei einer Spaltperiode von 36 Stunden die Regenerationsperiode nicht 12 sondern 15 Stunden. Da jedoch bei den uns angegebenen Zeiten der Kontakt nie bis zur Erschöpfung behandelt worden war, ist mit einer Verlängerung der Spaltperiode zu rechnen. Infolgedessen ist selbst unter den veränderten Umständen anzunehmen, dass das Verhältnis 3 : 1 seine Gültigkeit behält. (In Pölitz wurden die Perioden wegen Produktmangels nie bis zur Erschöpfung des Kontaktes durchgeführt.)

b.) Kaltgasbedarf

Beim Spalten: Kaltgasmenge sehr gering. Die erforderliche Kaltgasmenge hängt von der Regulierbarkeit des Vorheizers ab, d.h., wenn die einzelnen Vorheizer gut und unabhängig voneinander reguliert werden können (das ist in Pölitz und Ludwigshafen nicht der Fall!), ist kein Kaltgas zum Abstimmen der Ofeneingangstemperaturen nötig. Ludwigshafen stellt beispielsweise die Eingangstemperatur des I.Ofens durch Kaltgaszugabe zwischen Vorheizer und Ofen I ein. Ein gewisser Verbrauch (etwa 10 %) ist zur Einstellung der Temperatur des Raffinationsofens zu erwarten, jedoch hängt das davon ab, wie weit die Regulierbarkeit mit Hilfe des heissen Umganges möglich ist. Da mit

einer geringen positiven Wärmetönung im IV. Ofen zu rechnen ist, schlug Dr. Donath vor, für die mittlere Höhe dieses Ofens eine zusätzliche Kaltgaseinführung vorzusehen. Auf diese Weise kann eine Produktschädigung durch den Temperaturanstieg vermieden werden. Die exotherme Wärme macht sich besonders bei grossen Durchsätzen bemerkbar. Es ist festzustellen, ob die spätere Einführung eines derartigen Kaltgasrohres Schwierigkeiten bereitet.

Beim Brennen: Im wesentlichen ist eine Zuführung von Kaltgas hinter den Öfen IV und V erforderlich, da beim Ausbrennen dieser Öfen infolge des sehr steilen Anstieges der Temperatur die Regeneratorstopfbüchsen (trotz der Kompensatoren!) undicht werden. Der Kaltgasbedarf erstreckt sich auf ungefähr 20 % der insgesamt durchgesetzten Gasmenge.

c. Belastung.

Wir haben die von Ludwigshafen geforderte Belastung = 0,4 kg pro Liter auf Grund der Notverordnung und der zusätzlichen Verarbeitung von 6434-Benzin um 0,015 kg pro Liter überschritten. Die Bestrebungen gehen darauf hinaus, durch Verringerung der Belastung die Temperatur und damit die Vergasung herabzusetzen. Dr. Donath ging z.B. bei seinen Versuchen von 0,4 auf 0,35 kg pro Liter zurück. Er ist der Ansicht, dass sich der hierdruch notwendig gemachte Einbau eines zusätzlichen Reaktionsofens durch die verbesserte Ausbeute bezahlt macht. Auch für Leuna wird daher empfohlen, einen 5. Reaktionsofen vorzusehen.

d. Auslegung der Maschinen.

Für den Fall einer Senkung des Betriebsdruckes auf 40 Atm (vor dem Raffinationsofen) würde die pro kg eingesetzte Gasmenge auf 1,8 cbm herabsinken und für 30 Atm auf 1,35 cbm. Dr. Donath hält diese Gasmengen für beide Fälle noch für genügend. Es ist von der MTA. Leuna festzustellen, ob Gefahr besteht, dass die Umlaufpumpen bei der Verminderung des Druckes heiss werden.

e. Dauerstandsfestigkeit.

Die Ludwigshafener Auslegung basiert bezüglich der Dauerstandsfestigkeit auf einer Temperatur von 570° während des Ausbrennens.

f. Schüttgewicht des Kontaktes.

Das Schüttgewicht ist je nach der Herstellung und dem Ausgangsprodukt starken Veränderungen unterworfen. Es kann z.B. bei Anwendung von Sulfattonerde auf 0,45 absinken.

gez. Deiters.

Verteiler:

Dir.Dr.Schunck/ Dr. Becker
Dr.Simon/Dr.Donath/Dr.Süssenguth, Lu.
OI. Cron / DI.Schwab
Dr.Hanisch/Kontaktfabrik
Dr. Hörold / DI. Weis
DI. Wenzel / DI. Thomßen
Dr. Kuppinger/Dr.Schick/Dr.Deiters
Akten Z.B.

333

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

24.Febr.1942 Ro/Eb.

Vergleich der Spaltwirkung von natürlichen Bleicherden und synthetischen Silicaten bei 250 und 600 atm.
(Kracken - Hydrieren. 4. Mitteilung).

74

Zusammenfassung.

Ein Vergleich der Wirksamkeit verschiedener Kontakte - natürlicher Bleicherden (Terrana) und synthetischer Al-Silicate - mit und ohne HF ergab sowohl bei 250 wie auch bei 600 atm eine klare Überlegenheit der HF-behandelten Terrana (6109) gegenüber allen anderen geprüften Kontakten:

Die Spaltwirkung dieses Kontaktes ist wesentlich besser als die der übrigen Kontakte, ebenso ist die Vergasung (V/Bi + V) bei 6109 im allgemeinen nicht so hoch.

Gesamt-C_4 und i-C_4-Gehalt liegen (nach wenigen Vergleichswerten) bei 6109 am günstigsten.

Die Oktanzahlkurven der 20°- Benzinfraktionen, liegen sowohl bei Steinkohleverflüssigung wie auch bei paraffinischem Ersatzmittelöl ziemlich nahe beisammen. Die Unterschiede sind größtenteils durch den verschiedenen Aromatengehalt zu erklären. Im Ganzen zeigt sich eine gewisse Überlegenheit der 6109-Benzine.

Leichtes Abklingen zeigte 6109 nur bei dem Versuch mit Bruchsaler Gasöl bei 250 atm. Sonst wurde weder bei diesem noch bei den anderen Kontakten während der Versuchsdauer Abklingen beobachtet.

Als besonders charakteristischen Unterschied zwischen HF-behandelter und nicht behandelter Terrana kann man die starke Erhöhung der Spaltwirkung durch HF-Behandlung ansehen. Diese Erscheinung tritt bei synthetischen Al-Silicat nicht auf. Es scheint im Gegenteil durch die Fällung des Kontaktes in HF-Gegenwart eine Verminderung der Spaltwirkung einzutreten.

Dagegen ist sowohl bei 6109 wie auch bei 8659 (6752 + HF) eine gewisse Überlegenheit in der Höhe der Oktanzahl gegenüber den nicht HF-behandelten Kontakten zu beobachten.

19992

339

Bei den Versuchen fiel als charakteristische Produkteigenschaft für Steinkohleverflüssigung ein Maximum im Aromatengehalt in der Fraktion 140 - 160° (mit allen Kontakten und bei 250 und 600 atm) auf, das bei Bruchsaler Mittelöl nicht vorhanden ist.

Die folgenden Tabellen geben einen kurzen Auszug der wichtigsten Versuchsergebnisse.

Kontakt	Mittelöl aus Bruchsaler Erdöl					
	250 at			600 at		
	Fraktionen 140-160			Fraktionen 140-160		
	Leistg.	Arom.	OZ	Leistg.	Arom.	OZ
6108	-	-	-	0,30	15	43
6109	0,65	22	58	0,49	20	49
6752	0,24	19	67	0,23	20	46
6752HF	-	-	-	0,20	15	40
6792	0,10	18	58 (?)	0,25	18	41

Kontakt	Steinkohleverflüssigungs-Mittelöl					
	250 at			600 at		
	Fraktionen 140-160			Fraktionen 140-160		
	Leistg.	Arom.	OZ	Leistg.	Arom.	OZ
6108	-	-	-	0,16	24	67
6109	-	-	-	0,41	15	65
6752	0,14	31	68	0,16	22	65
6752HF	-	-	-	-	-	-
6792	0,17	35	72	0,19	25	69

Gemeinsam mit:
Dr. Peters
" Grassl
" Günther
" Trofimow
" Fürst

gez. Rotter

Folgende Kontakte wurden unter Benzinierungsbedingungen mit Mittelöl aus Bruchsaler Erdöl und Steinkohleverflüssigungsmittelöl bei 250 und 600 at auf ihre Spaltwirkung geprüft:

6108 Terrana
6109 Terrana, HF-behandelt
6792 synthet. Terrana
6752 synthet. Al-Silicat
8659 synthet. Al-Silicat, HF-behandelt.

Die Versuche wurden in geradem Durchgang gefahren.

Druck: 250 und 600 at.
Temperatur: 21,7 - 25,5 mV (420-484°C) x)
Durchsatz: 0,8 - 2,0 kg/Ltr. Kontakt u. Stunde
Gas: 2,5 m³/kg Einspritzung und Stunde
Öfen: 50, 100 und 200 ccm
Ohne CS_2-Zusatz

Einfüllprodukte:

Produkt:	Spez. Gew. /20°	AP. °C	% N	Siedegrenzen °C
P 1494/8376-B-M°öl >175° v. 15.10.41 v. Ka 501 Steinkohleverfl.-B-M°öl	0,878	49,5	0,004	203/325
P 1203 v. 3.11.41 M°öl aus Bruchsaler Erdöl	0,809	67,5	0,012	165/325

<u>Mittelöl aus Bruchsaler Gasöl: 250 at: (Tabelle I, Diagramm II)</u>.

Die Oktanzahlenkurven der <u>80°-Benzinfraktionen</u>, erhalten mit den Kontakten 6109 und 6792 (6752 unvollständig), zeigen keine charakteristischen Eigenschaften. Dem jeweiligen höheren Aromatengehalt entsprechend, überschneiden sich die Oktanzahlenkurven. Es ist zu erwarten, daß die Gesamt-Restbenzine der beiden Kontakte annähernd gleich gut sind.

Diese Vermutung bestätigt sich, wenn man die Oktanzahlen der <u>Gesamtbenzine</u> (60% bis 100° siedende Anteile) aromatenfrei rech-

x) Diagramm I

net (Erfahrungs-Mischoktanzahlwert für Aromaten in Benzinen = 160°, nach Dr. Donath: 93,5). Das Gesamtbenzin mit Kontakt 6752 ist unter siedegerecht und nicht vergleichbar.

Auffallend bei den Gesamtbenzinen der Kontakte 6792 und 6752 ist die hohe Brom- bzw. Jodzahl, die bei den 600-at-Versuchen jedoch nicht mehr auftritt.

Hier liegt die Spaltleistung bei 6109 mit 0,65 bei 21,7 mV weit über jener von 6792 (ca 0,12 bei 24 mV) und 6752 (0,24 bei 25,5 mV).

Mittelöl aus Bruchsaler Gasöl: 600 at.

Aus den Oktanzahlkurven der 20°-Benzinfraktionen, erhalten mit den Kontakten 6108, 6109, 6752, 8659 (= 6752HF) und 6792 hebt sich besonders die Kurve von 6109 hervor. Sie liegt trotz niederen Aromatengehaltes in den Fraktionen bis 140° über den anderen Oktanzahlkurven. (Besondere Zusammenstellung, Vergleich mit 6752: 5. Mitteilung). Die übrigen Oktanzahlkurven liegen, zum Teil in Abhängigkeit vom Aromatengehalt der einzelnen Fraktionen, unter den erwähnten Kurven.

Die Gesamtbenzine (bis 155°) lassen wegen zu verschiedenem Siedeverhaltens keinen Vergleich der Oktanzahlen zu: für 6109 und 6792 läßt sich jedoch feststellen, daß 6109 bei 56 % bis 100° siedender Anteile und nur 11 % Aromaten mit Oktanzahl 70 wesentlich günstiger liegt als 6792 mit 60 % -100° und 17 % Aromaten (O.Z.65). Dies ist zum Teil auf den höheren Naphthengehalt des 6109-Benzins zurückzuführen.

Die Spaltleistung liegt auch hier bei 6109 wesentlich günstiger als bei den übrigen Kontakten.

Steinkohleverflüssigungs-B-Mittelöl, 250 at (Tabelle XI, Diagr. II).

Die Oktanzahlkurve der mit dem Kontakt 6792 erhaltenen 20°-Benzinfraktionen liegt zum Teil etwas höher als die der mit 6752 erhaltenen Fraktionen. Wie jedoch die Aromatenkurven zeigen, ist dieser Unterschied fast ausschließlich auf den höheren Aromatengehalt der 6792-Fraktion zurückzuführen. (Arbeitstemperaturen, Diagr. I). Bei gleichem Aromatengehalt dürften sich die Oktanzahlkurven decken. Die Spaltleistung von 6752 ist trotz niederer Temperatur (1/2 mV) etwas besser.

Das mit 6752 erhaltene Gesamtbenzin (60 % bis 100° siedende Anteile) hat trotz bedeutend niederen Aromatengehaltes bei annähernd

met (Erfahrungs-Mischoktanzahlwert für Aromaten in Benzinen - 160°, nach Dr. Donath: 98,5). Das Gesamtbenzin mit Kontakt 6752 ist unter siedegerecht und nicht vergleichbar.

Auffallend bei den Gesamtbenzinen der Kontakte 6792 und 6752 ist die hohe Brom- bzw. Jodzahl, die bei den 600-at- Versuchen jedoch nicht mehr auftritt.

Hier liegt die Spaltleistung bei 6109 mit 0,65 bei 21,7 mV weit über jener von 6792 (ca 0,12 bei 24 mV) und 6752 (0,24 bei 25,5 mV).

Mittelöl aus Bruchsaler Gasöl: 600 at.

Aus den Oktanzahlkurven der 20°-Benzinfraktionen, erhalten mit den Kontakten 6108, 6109, 6752, 8659 (= 6752HF) und 6792 hebt sich besonders die Kurve von 6109 hervor. Sie liegt trotz niederaten Aromatengehaltes in den Fraktionen bis 140° über den anderen Oktanzahlkurven. (Besondere Zusammenstellung, Vergleich mit 6752: 5. Mitteilung). Die übrigen Oktanzahlkurven liegen, zum Teil in Abhängigkeit vom Aromatengehalt der einzelnen Fraktionen, unter den erwähnten Kurven.

Die Gesamtbenzine (bis 155°) lassen wegen zu verschiedenen Siedeverhaltens keinen Vergleich der Oktanzahlen zu: für 6109 und 6792 läßt sich jedoch feststellen, daß 6109 bei 56 % bis 100° siedender Anteile und nur 11 % Aromaten mit Oktanzahl 70 wesentlich günstiger liegt als 6792 mit 60 % -100° und 17 % Aromaten (O.Z.65). Dies ist zum Teil auf den höheren Naphthengehalt des 6109-Benzins zurückzuführen.

Die Spaltleistung liegt auch hier bei 6109 wesentlich günstiger als bei den übrigen Kontakten.

Steinkohleverflüssigungs-B-Mittelöl, 250 at (Tabelle XI, Diagr. II).

Die Oktanzahlkurve der mit dem Kontakt 6792 erhaltenen 20°-Benzinfraktionen liegt zum Teil etwas höher als die der mit 6752 erhaltenen Fraktionen. Wie jedoch die Aromatenkurven zeigen, ist dieser Unterschied fast ausschließlich auf den höheren Aromatengehalt der 6792-Fraktionen zurückzuführen. (Arbeitstemperaturen, Diagr. I). Bei gleichem Aromatengehalt dürften sich die Oktanzahlkurven decken. Die Spaltleistung von 6752 ist trotz niederer Temperatur (1/2 mV) etwas besser.

Das mit 6752 erhaltene Gesamtbenzin (60 % bis 100° siedende Anteile) hat trotz bedeutend niederen Aromatengehaltes bei annähernd

gleichem Siedeverlauf wie das 6792-Benzin eine etwas höhere Oktanzahl (Tabelle II).

Steinkohleverflüssigungs-B-Mittelöl, 600 at.

Beim Vergleich der Oktanzahlen der 20°-Benzinfraktionen mit den Kontakten 6108, 6109, 6792 und 6752 (Diagramm III) ist zu erkennen, daß wieder Kontakt 6792 infolge seines höheren Aromatengehaltes in fast allen Fraktionen 1/2 ▽ 2 Oktanzahlen über den übrigen Kurven liegt. Die Oktanzahl-Kurven der Kontakte 6108, 6109 und 6752 decken einander fast, erst in der Fraktion 180-200° treten größere Unterschiede (Oktanzahler) auf. Berücksichtigt man die Aromatenkurven, dann ist für Kontakt 6109, dessen Benzinfraktionen die geringsten Aromatenkonzentrationen aufweisen, die günstigste Restbenzin-[illegible]anzahlen-Kurve zu erwarten.

Auffallend ist für Steinkohleverflüssigung das Auftreten eines Aromatenmaximums in der Fraktion 150 - 160° mit allen erwähnten Kontakten sowohl bei 250 als auch bei 600 at.

Die Gesamtbenzine (60 % - 100°) zeigen fast durchwegs die gleiche Oktanzahl (75). Auch hier zeigt das Benzin mit Kontakt 6109 bei geringste Aromatenkonzentration und nur 57 % bis 100° siedender Anteile einen gewissen Vorteil in der Oktanzahl.

Die Spaltleistung liegt bei Kontakt 6109 bei ca 24,5 mV mit 0,41 weit über den Leistungen der anderen Kontakte (0,16, 0,19, 0,16) bei annähernd der gleichen Temperatur.

Nach den vorhandenen Werten über C_4-Gehalt in der Vergasung und i-C_4 im Gesamt-C_4 läßt sich sagen, daß 6109 sowohl bei 250 als auch bei 600 at mehr Gesamt-C_4 als die anderen Kontakte gibt.

Leichtes Abklingen des Kontaktes 6109 konnte nur in einem Falle beobachtet werden. (Bruchsaler Mittelöl, 250 at). Die übrigen Kontakte zeigten während der Versuchsdauer (von 3-14 Tagen) keine Anzeichen von Abklingen.

Tabelle I.

Benzinierung von Bruchsaler Gasöl mit verschiedenen Kontakten (Träger ohne Zusätze) bei 250 und 600 at.

Druck	250 at				600 at				
Kontakt Zusammensetzung	6108 Terrana	6109 Terrana HF	6792 synth. Terrana	6752 synth. Al-Silicat	6108 Terrana	6109 Terrana HF	6792 synth. Terrana	6752 synth. Al-Silicat	8659 6752 + HF.
Temperatur MV/°C	nicht ausgeführt	21,7/420	ca 24/ca 460	25,5/484	23,5/450	23,5/442	23/477	25/468	24,5/468
Ofen/Ofenblatt	--	2/4427	21/4380	5/4397	328/4429	327/4405	329/4381	328/4391	323/4449
Spez. Gew. des Anfalls	--	0,750	0,796	0,786	0,782	0,754	0,780	0,782	0,798
% Benzin bis	--	37/154	11/133	26/162	16/157	38/155	18/144	27/156	10/155
Leistung (C_4-frei	--	0,65	0,10	0,24	0,39	0,49	0,25	0,23	0,20
%V Benzin + V	--	32	ca 30	ca 35	13,5(?)	23	32	32	-
Gesamt-C_4 im Gas/ i-C_4 im Gesamt-C_4	--	72/72	-/-	-/-	-/-	83/69	41/53	46/58	-/-
Benzin Spez. Gew.	--	0,707	0,707	0,720	0,736	0,712	0,705	0,723	0,725
Anilinpunkt I/II	--	55/64	49/62	48/64	52/62	54/63	51/66	49/62	51/62
% - 70°C	--	26	21	7	3	17	17	6	2
% -100°C	--	60	61	40	29	56	60	43	35
% Paraffine	--	68	60	62	63	66	70	60	61
" Naphthene	--	19	21	15	23	22	12	23	24
" Aromaten	--	11	17	19	13	11	17	15	13
" Ungesättigte	--	2	2	4	1	1	1	2	2
Bromzahl	--	0,3	Jod-Zahl 40	30	0,5	2	-	3	7
Oktan-Zahl Motor/ Motor 0,12	--	72/91,5	73/90	60/7[illegible]	60/81	70/89,5	65/87,5	64/84,5	64,5/-
Fraktion 75/100									
Anilinpunkt I/II	--	54/60	49/61	46/6[illegible]	49/59	52/59	49/58	47/57	47/58
% Paraffine	--	63	57	52	55	57	52	49	49
%Naphthene	--	29	26	26	31	33	36	36	35
"Aromaten	--	8	14	17	12	9	12	13	13
"Ungesättigte	--	0	3	5	2	1	0	2	3
Oktanzahl Motor/ Motor 0,12	--	74,5/-	75,5/-	68/[illegible]	73/-	72,5/-	65,5/85	70,5/-	72/-
Fraktion 140/160									
Anilinpunkt I/II	--	45/66	49/66	50/6[illegible]	54/66	48/66	51/66	48/65	53/66
% Paraffine	--	66	69	67	75	68	70	67	71
Naphthene	--	12	12	13	9	12	11	12	12
Aromaten	--	22	19	18	15	20	18	20	15
Ungesättigte	--	0	0	2	1	0	1	1	"
Oktanzahl Motor/ Motor 0,12	--	51 [illegible]/-	46,5/-	(?)58,5 [illegible]	42,5/71,5	49/-	40,5/70,5	45,5/73,5	40/-
Restbenzin Oktanzahl Motor/Meth//0,12	--	25,0/-	-/-	33,0 [illegible]		35,5/70,5	25,0/690		-/-

244

Tabelle II.

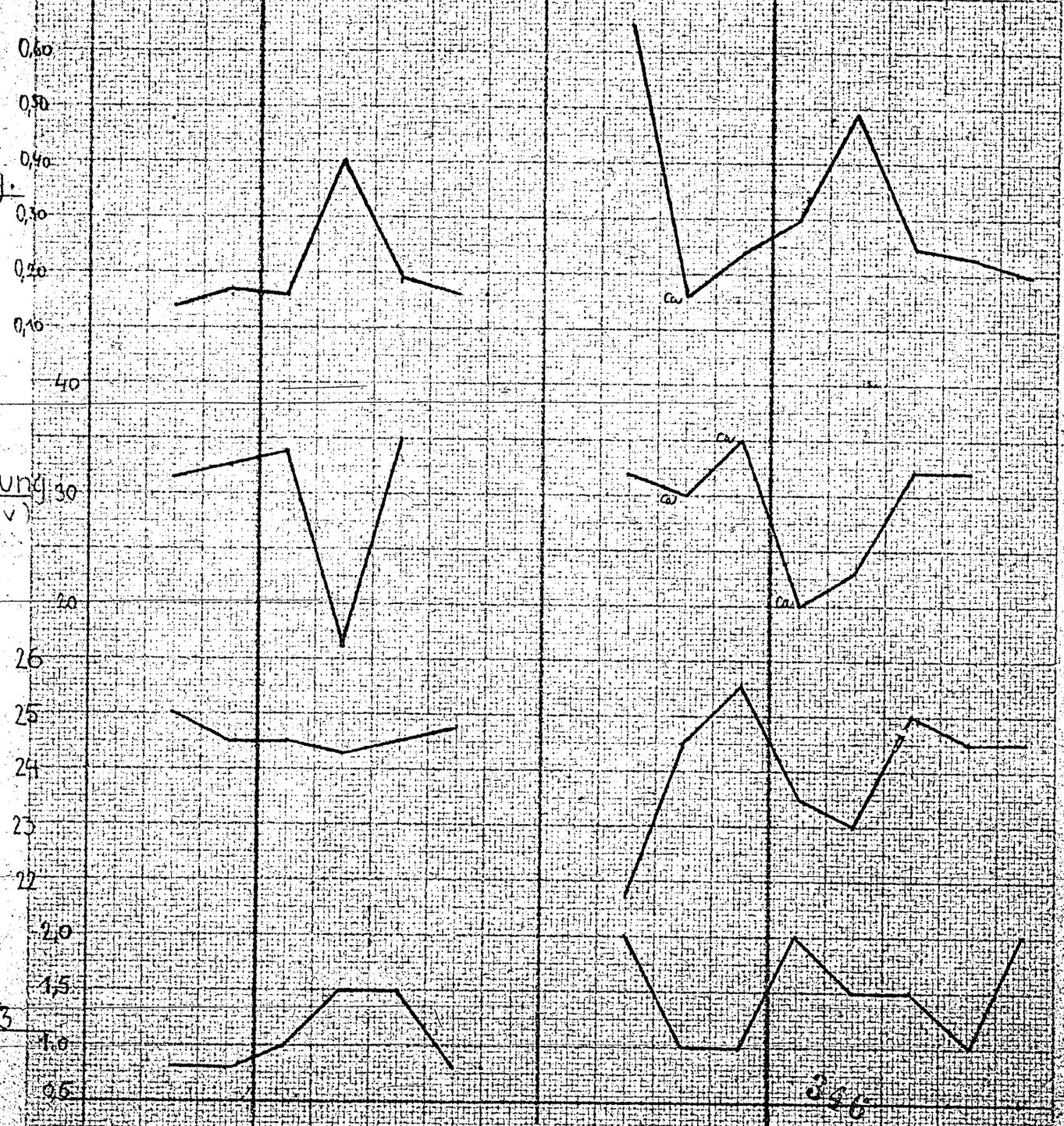
Benzinierung von Steinkohle-Verfl.-B'Mittelöl mit verschiedenen Kontakten (Trägern ohne Zusätze) bei 250 und 600 at.

Druck	250 at			600 at			
Kontakt Zusammensetzung	6108 u. 6109	6792 synthet. Terrana	6752 synth. Al-Silicat	6108 Terrana	6109 Terrana+1% HF	6792 synth. Terrana	6752 synth.-Al-Silicat
Temperatur nV/°C Ofen / Ofenblatt	nicht ausgeführt.	24-26/460-494 15/4377	24-25/460-476 15/4356	23-26/442-494 327/4362	24-24,5/460-476 323/4365	24-25/460-476 330/4373	24,5-25/468-476 329/4358
Sp.Gew. d. Anfalls		0,842	0,834	0,840	0,809	0,838	0,822
% Benzin bis Leistung C_4 frei	--	19/142 0,14 Du 0,8	25/140 0,17 Du 0,8	18/140 0,16 Du 1	31/145 0,41 Du 1,5	15/135 0,19 Du 1,5	22/140 0,16 Du 0,8
% V/Benzin + V		31,4	--	ca 34	16,3	ca 35	--
Gesamt C_4 im Gas/ i-C_4 im Gesamt C_4	--	38/52	-/-	-/-	-/-	ca 25/35	-/-
Benzin: Spez.Gew.	--	0,750	0,725	0,746	0,732	0,741	0,736
Anilinpunkt I/II		35/58	37/49	40/50	46/53	40/51	44/51
% - 70°		4	9	3	4	3	4
% - 100°		60	51	61	57	60	61
Paraffine	--	43	26	19	38	32	34
Naphthene		28	38	58	53	53	56
Aromaten		27	15	12	8	14	9
Ungesättigte		3	1	1	1	1	1
Jod-Zahl		45	25	13	17	17	9
Oktan-Zahl Motor-methode/0,12	--	73,5/88	74/90	74/91	75/91,5	75/90,5	75/93
Fraktion 75-100°							
Anilinpunkt I/I	--	34/47	37/ca 47	39/47	45/49	40/48	42/49
Aromaten		15	ca 13	12	3	9	8
Oktan-Zahl Motor-Meth./0,12		76/90	75,5/-	76,5/91,5	75,5/-	76,5/90,5	76/90
Fraktion 140-160°							
Anilinpunkt I/I	--	21/53	25/ca 53	33/53	41/54	31/53	36/54
Aromaten		35	ca 31	24	15	25	22
Oktan-Zahl Motor-Meth./0,12		72/-	68/-	66,5/-	65,0/-	68,5/83,5	65,0/-

Diagr. I

Steinkohleverfl. - Mél. Mél aus Bruchsal - Öl -

Produkt	250 at		600 at				250 at			600 at				
Druck														
Kontakt.	6792	6752	6108	6109	6792	6752	6109	6792	6752	6108	6109	6792	6752	6752 HF



326

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Rotter, 20.2.42.

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

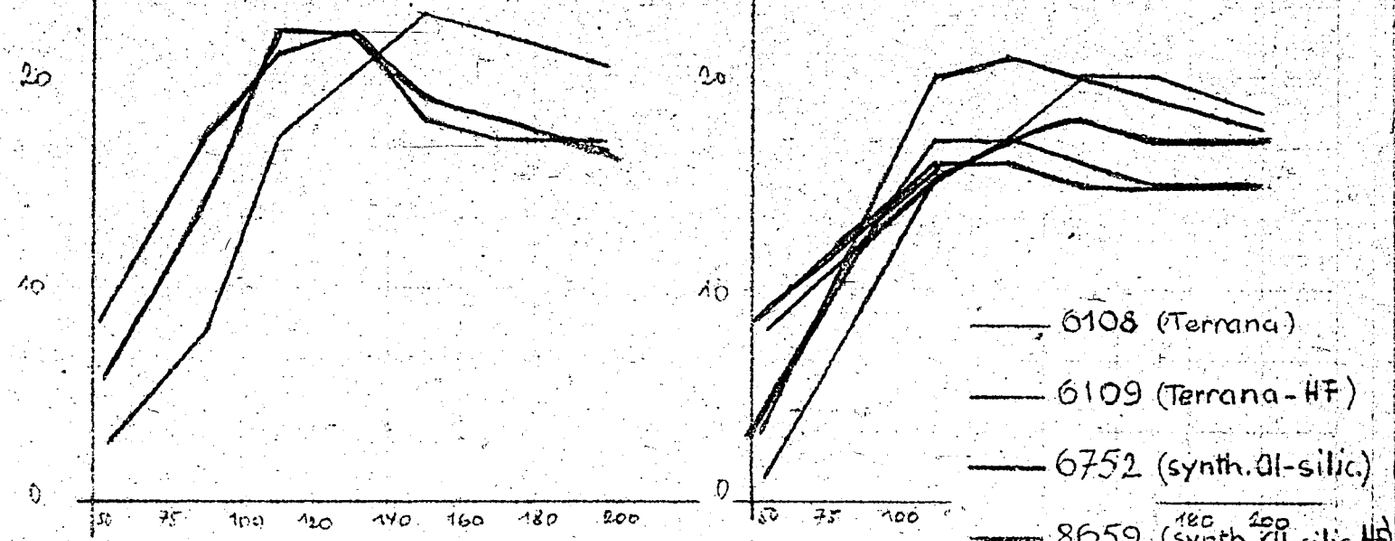
Diagramm I

Mid aus Bruchsal-Öl.

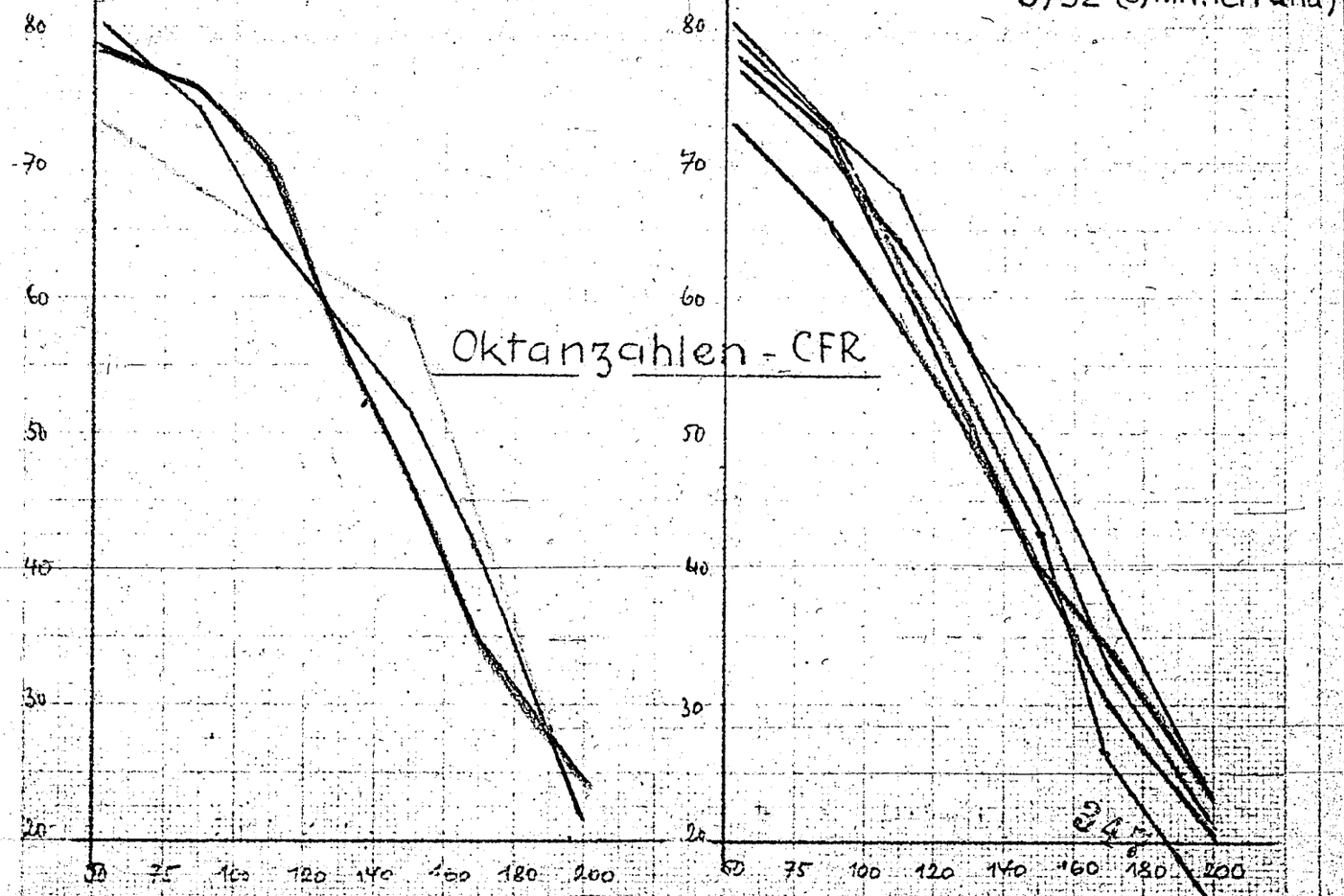
250 at.

600 at

Aromaten



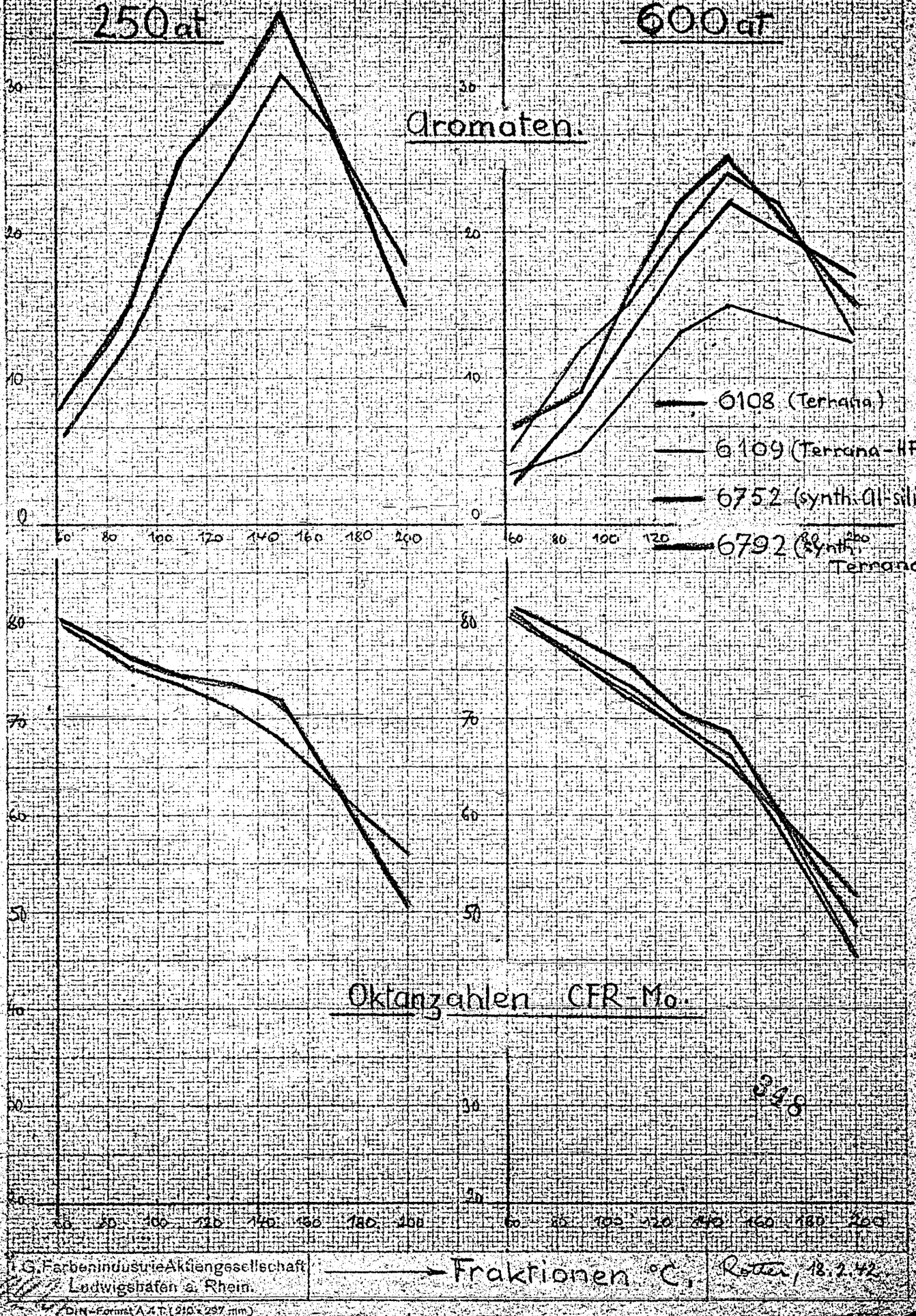
Oktanzahlen - CFR



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Rotter, 17.2.42.

Diagramm II. Steinkohleverfl. - Mol.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Roter, 18.2.42

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

26. 2. 1942. Tro/Fr.

75

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Aromatisierung von entphenoliertem Steinkohleverflüssigungsmittelöl (P 1271 Scholven) über Kontakt 7019.

Zusammenfassung.

Im Gegensatz zu einem früheren Kleinversuch (15 906 i / Gth. v. 1.2.1940), bei dem kein deutlicher Unterschied zwischen der Verarbeitung von phenolhaltigem und entphenoliertem Steinkohleverflüssigungsmittelöl beobachtet wurde, wurden in einem neuen Versuch folgende Ergebnisse erzielt:

	P 1271		
	phenolhaltig	entphenoliert	
160° Benzin			
Konzentration	30	23	22
Leistung	0,26	0,21	0,20
% Vergas./Bi + V	26,2	35	36,5
C_4 in Vergasung	29	31	—
iso C_4 in C_4	24	13	—
Spez. Gewicht	0,797	0,776	0,772
Anilinpunkt I/II	+ 1 / 48	+ 9 / 50	+ 9 / 49
% - 100	32	37	34
Gew.% Aromaten	53	42	42
O.Z. Mot. (I.G.-Mot.)	78,5	75,5	76,9
Restbenzin % - 100	41,5	—	55
O.Z. Mot.-Meth.	66	—	65

Die Versuchdaten zeigen, daß die Phenolentfernung von großem Einfluß auf die Arimatisierung mit Kontakt 7019 ist.

Die 160°-Benzinleistung ist um 30 % zurückgegangen (0,26 — 0,20), gleichzeitig ist die Vergasung erheblich angestiegen (26% — 35%), jedoch zeigt die Zusammensetzung der Vergasung, abgesehen von dem etwas niedrigerem iso-Butangehalt, keine Unterschiede. Der Aromaten-

79983

gehalt im Benzin ist um 11 % gesunken (53 % — 42 %) und im Zusammenhang mit der Aromatenaufnahme zeigt die Oktanzahl vom Benzin eine Abnahme um einige Punkte (76,5 — 76), während in Restbenzinoktanzahlen keine Differenz festzustellen ist. Dieses zeigt, daß beim Fahren mit phenolhaltigem Mittelöl die Phenole einen wesentlichen Anteil an der Aromatenbildung und der Spaltleistung haben.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse scheidet entphenoliertes Steinkohleverflüssigungsmittelöl als Einspritzprodukt für die technische 7019-Aromatisierung zur GV_2b-Produktion aus.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
Dr. Grasl
Dr. Günther
Dr. Rotter
Dr. v. Pilner
Dr. Fürst
Dr. Meier
Dr. Dehn
D'Ch. Lajus.

gez. Trofimow

Der Versuchsbericht.

Der Versuch wurde bei 250 atm und 500°C mit Durchsatz 1,0 mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven (P 1271) und 7019 - Rückführung aus einem vorhergehendem 7019-Versuch im Verhältnis 1:1 mit 0,5 % Schwefelkohlenstoffzusatz angefahren und nach 190 Stunden auf eigene Rückführung umgestellt. Nach der 300. Betriebsstunde erfolgte die Umstellung auf das entphenolierte Einfüllprodukt; der Versuch wurde ohne Rückführung im geraden Durchgang gefahren. Nach der 673. Stunde wurde die Temperatur um 10° erhöht. Zum Schluß wurde noch 3 Tage mit dem phenolhaltigen Produkt gefahren und festgestellt, daß der Kontakt an seiner Aktivität keine Einbuße erlitten hat.

Das Anfallprodukt war während des ganzen Versuchsverlaufes farblos.

Der Versuchsverlauf ist in der Abb. 1 dargestellt.

Die wichtigsten Versuchsergebnisse aus den einzelnen Versuchsergebnissen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt. Es ist zu bemerken, daß das Benzin aus dem entphenolierten Mittelöl weniger Aromaten enthält, und daher ein wesentlich niedrigeres spezifisches Gewicht aufweist, als das normale 7019-Benzin, und einige Prozent mehr Anteile bis 100°C hat.

In Tabelle 2 sind die Restbenzineigenschaften zusammengestellt. Das Restbenzin aus dem entphenolierten Produkt hat trotz 55 % bis 100° siedenden Anteilen keine höhere Oktanzahl als das gewöhnliche 7019-Restbenzin mit 42 % bis 100° siedenden Anteilen; das erwähnte Gesamt-Restbenzin enthält 32 % Paraffine gegenüber 26 % im gewöhnlichen 7019-Restbenzin. Bei vorheriger Entfernung der Phenole aus dem Steinkohleverflüssigungsmittelöl wird also der bis 100° siedende Anteil des Restbenzins zwar vergrößert, der über 100° siedende Anteil ist aber viel weniger klopffest.

Die Aromatenverteilung in den Benzinen wird durch die Abb. 2 veranschaulicht, während die Abb. 3 die Siedekurven der Abstreifer wiedergibt. Durch die Entphenolierung ist der Gesamtabstreifer wesentlich ärmer an niedrigsiedenden (bis 160°) und reicher an höher siedenden Anteilen als der Abstreifer aus phenolhaltigem Mittelöl;

die Anilinpunktskurve liegt in dem Bereich bis 160° wesentlich höher als beim normalen 7019-Abstreifer, während die Anilinpunktskurven der Mittelölfraktion fast übereinstimmen.

Tabelle 1.

Einspritz-Produkt	P 1271 vom 6.10.41	P 1271 entphenoliert vom 7.11.41	
Spez. Gewicht	0,968	0,954	
Anilinpunkt	- 18	- 15	
Siedegrenzen	175 / 327	191 / 335	
Phenolgehalt	18	0,23	
Kontakt	7019 W Pö 5 + 6, Fad 15-60		
Druck atü	250		
Temperatur MV	26,5		
Durchsatz	1,0		
Gas : Öl	2,0		
Spez. Gewicht	0,860	0,868	0,874
Benzinkonzentration	30	23	22
Leistung	0,26	0,21	0,20
% Vergasung / B + V	26,2	35,0	36,5
Gew.% C_4 im Gas	29	31	---
% i C_4 im Gesamt-C_4	24	13	---
Benzin spez. Gewicht	0,797	0,776	0,772
Anilinpunkt I/II	+ 1/48	+ 9/50	+ 9/49
Siedebeginn	39	34	33
% - 70	6	11	10
% - 100	32	37	34
% - 150	92	91	90
% - 160	97	94	95
Endpunkt	167	170	165
Zusammensetzung			
Paraffine	12	19	17
Naphthene	33	37	39
Aromaten	53	42	42
Ungesättigte	2	2	2
O.Z. Mot.	78,5	75,5	76,5
Mot. + 0,12 Blei	89,5	90,0	89,5
Mittelöl spez. Gewicht	0,890	0,906	0,906
Anilinpunkt	- 11	- 3	- 20
Endpunkt	298	308	316
Ofen / Datum	18 / 24.11.41	18 / 30.11.41	18 / 6.12.41
Betriebsstunden	290	430	630
Ofenblatt	4384a	4384b	4384b

Tabelle 2.

Reaktionsprodukte bis 165°.

Kontakt 7019 W Pd

Produkt	P 1271 + Ru	P 1271 entphenolisiert
Benzinkonzentration bis 165°	30	22
Benzinleistung	0,26	0,20
Gew.% Aromaten im Benzin	54,5	44
% - 100° im Benzin	32	43
Anilinpunkt R-M°U	- 11	- 10
% Raffinat im Benzin	45,5	56
Spez. Gewicht	0,738	0,734
Anilinpunkt I/II	45,5/47,7	48,2/49,7
Siedebeginn °C	45	35
% - 70°	9	16,5
% - 100°	41,5	55,0
% - 120°	71,5	78,5
% - 150°	91,5	92,5
% - 160°	95,0	94,0
Endpunkt	167	180,0
% Paraffine + Olefine	26	32,5
% Naphthene + Aromaten	74	67,5
Oktanzahlen:		
Motor-Methode	66	65
" " + 0,12 Pb	—	82
Ofen	18 / 4384 a	18 / 4384 b
Datum	24.11.41	8.12.41

P 127-1 + Rü 1:1

Abb. 1.

% Aromaten im Bi (Gew %)

A.P.B.-Mi.-82

160°-Bi-Leistg

% 100 m 160° Bi

P 127-1 entphenolisiert, ohne Rü

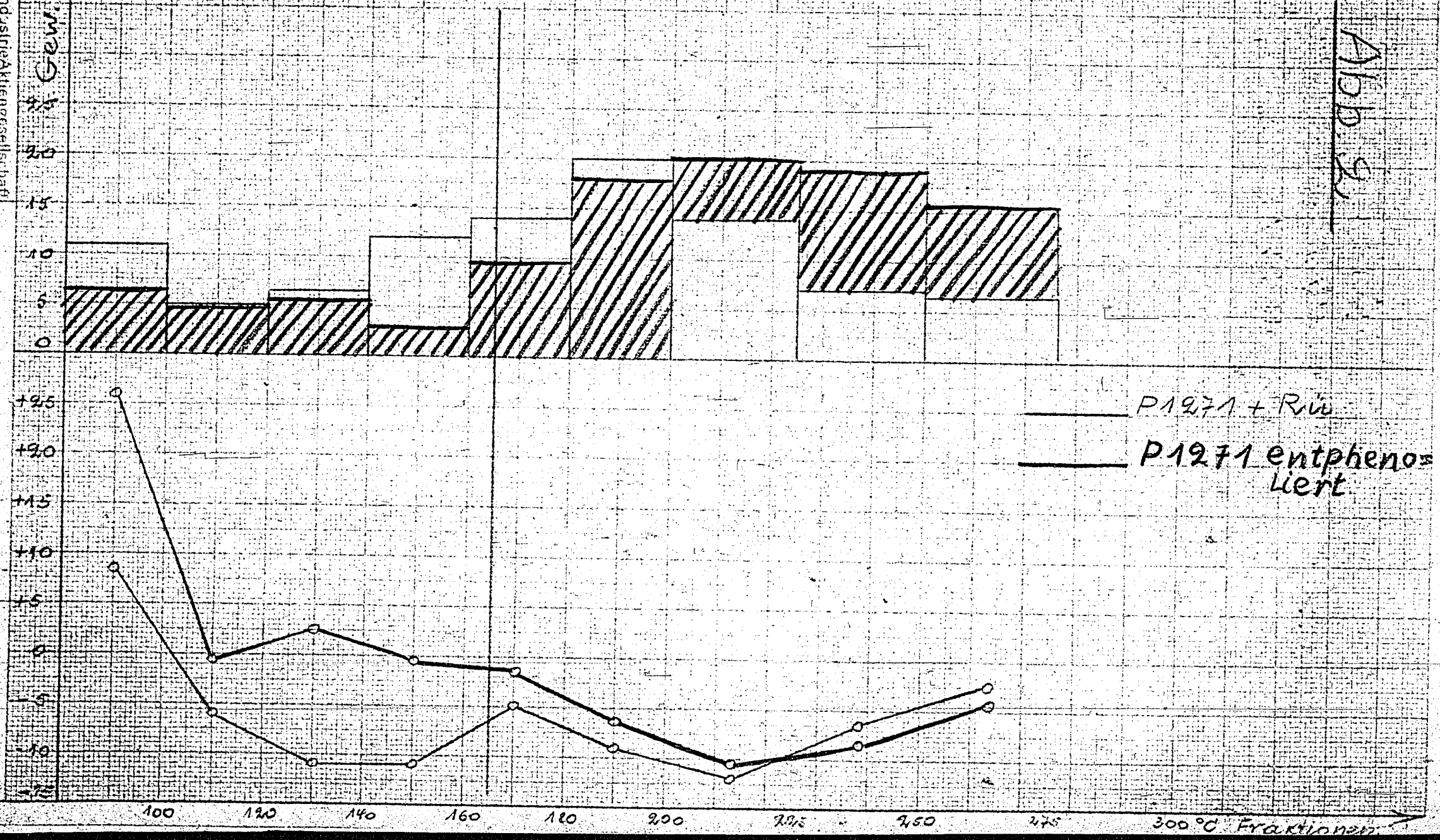
P 127-1 + Rü 1:1

2+MV

Betriebstage

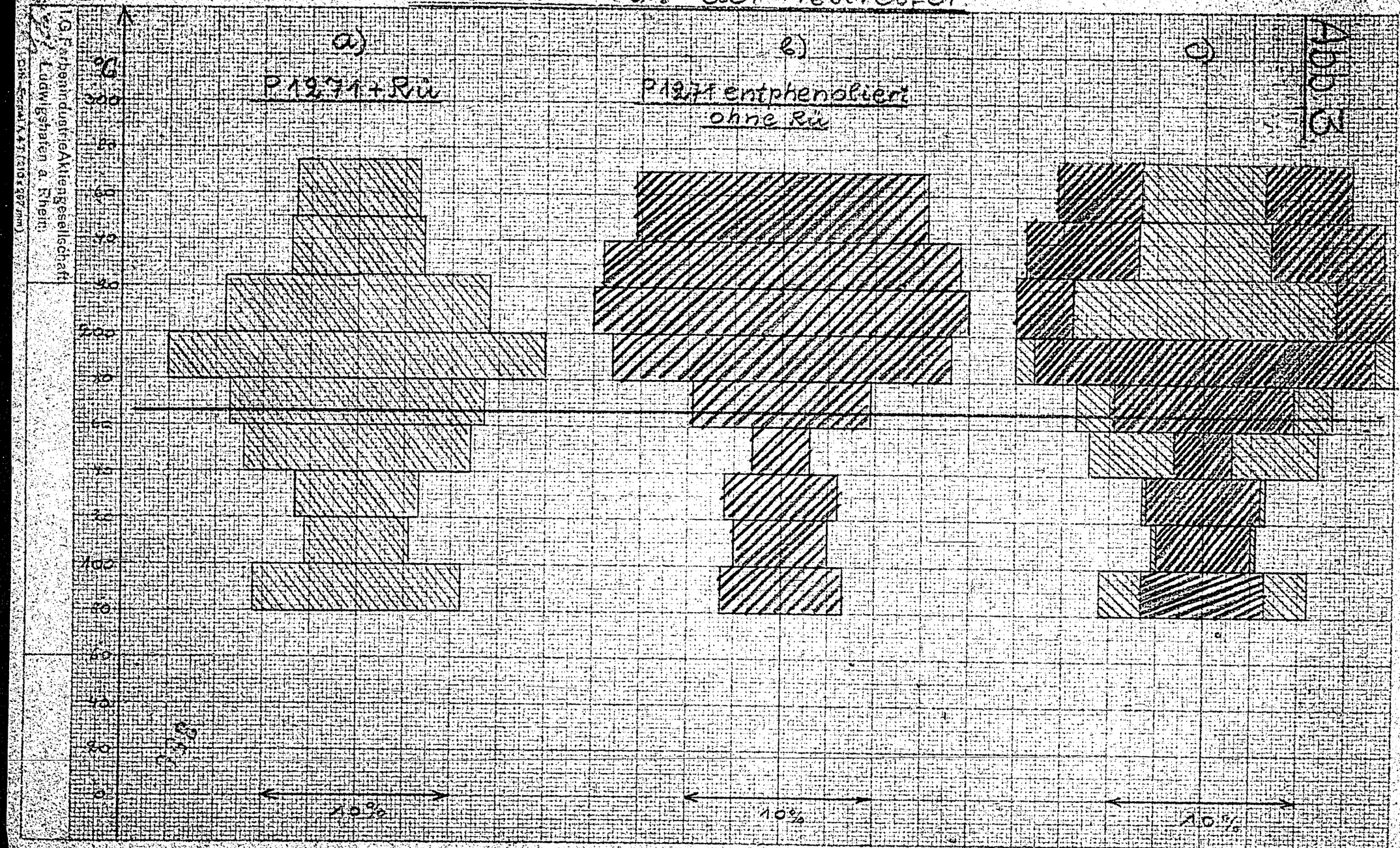
Anilinpunkte der Fraktionen

Abb. 5



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

Siedekurven der Abstreifer



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Hochdruckversuche
Lu 558

5. März 1942 Tro/Ki

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Prüfung von auf verschiedene Weise hergestellten 7019 Chargen.

In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten Versuchsergebnisse einer Anzahl von labormäßig in verschiedener Weise hergestellten 7019 Chargen zusammengefaßt. Bei der Herstellung wurde die Schweldauer und die Schweltemperatur des Trägers im Bereich von 4 - 8 Stunden und 10 - 15 MV variiert, wobei die günstigsten Ergebnisse mit einer Charge, deren Träger bei 15 MV 4 Stunden geschwelt war, erzielt wurden. Bei einer Durchschnittsleistung von 0,25 und 22,4 % Vergasung wurde ein Benzin mit 52 % Aromaten und 30 % bis 100° siedenden Anteilen erhalten. (J.No. 4711).

Dagegen lieferte eine im Betrieb hergestellte Charge, J.No. 4680/Träger auf Schüttgewicht 0,5 nachaktiviert) ein Benzin mit 53 % Aromaten. Die 165° Benzinleistung war mit 0,29 gut, die Vergasung betrug 25 %.

gez. Trofimow
gez. v. Füner

Gemeinsam mit:

Dr. Peters Dr. Fürst
Dr. Grassl Dr. Meier
Dr. Günther Dr. Dehn
Dr. Rotter

357

2 1011 K

Tabelle

Einsprits-Produkt	Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven P 1271.-						
Spez.Gewicht	0,970					0,972	
Anilinpunkt	- 10					- 15	
Siedegrenzen	140/335					160/320	
Phenolgehalt	18,5 %					18,2 %	
Journal-Nr.	4680	4586	4643	4641	4642	4710	4711
Druck Atü	250	250	250	250	250	250	250
Temperatur	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Gas : Öl	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Spez.Gewicht	0,860	0,856	0,878	0,882	0,880	0,878	0,868
Benzinkonzentration	33	30	22	20	20	23	27
Leistung	0,29	0,27	0,20	0,18	0,19	0,21	0,25
% Vergasung/B+V	25	23	-	29	30,4	-	0,25
Benzin spez.Gewicht	0,798	0,800	0,795	0,795	0,795	0,798	0,800
Anilinpunkt I/II	0/48	-1/47	4/47	-1/48	+3/47	0/47	0/48
Siedebeginn	40	42	40	50	33	39	46
% - 70	5	5	5	5	6	6	5
% - 100	26	29	33	40	29	27	29
% - 150	90	95	90	94	89	89	90
% - 160	94	96	93	96	93	92	94
Endpunkt	168	168	170	171	173	169	165
Zusammensetzung							
Paraffine	12	12	12	12	11	12	11
Naphthene	33	35	38	33	38	36	35
Aromaten	53	52	49	53	30	51	52
Ungesättigte	2	1	1	1	1	1	2
O.Z. Mot.-Meth.	79	78	-	76	77	76	75
Mot.-Meth.+0,12 Pb	90	89	-	90	89	-	87
Mittelöl spez.Gewicht	0,894	0,885	0,905	0,904	0,908	0,906	0,898
Anilinpunkt	-10	-8	-8	-11	-10	-9	-9
Endpunkt	303	299	-	320	330	-	306
Ofen	14/327	16	16	18	20	15	16
Betriebsstunden	400/150	150	100	250	270	100	150
Ofenblatt	4441/4460	4419	4454	4450	4446	4495	4487
Bemerkungen	Durchschn.-Probe d. Trägers i.Betr.s Mittelgew.0,5 reduziert i.Betr. gezählt	I.Aktiv. 8 Std. ofen halb kontinuierl. gefahren.	geschw	4 Std. b.10 MV ge-schwelt	4 Std. b.13 MV ge-schwelt	8 Std. b.13 MV ge-schwelt	4 Std. b.15 MV ge-schwelt

Hochdruckversuche 2. März 1942 Ro/Z
Lu 558

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Vergleich der Benzinierung mit natürlicher Bleicherde (6109) und synthetischem Aluminiumsilicat (6752) bei 600 at.

(Kracken - Hydrieren, 5. Mitteilung).

Wie in der 4. Mitteilung (v. 24.2.1942 Nr 19992i) ausgeführt wurde, hebt sich natürliche HF-behandelte Bleicherde in Spaltleistung und Oktanzahl der Benzinfraktionen aus der Reihe der übrigen Kontakte ohne Zusätze hervor.

Hier wird im besonderen der Vergleich mit dem als Krackkontakt verwendeten synthetischen Al-Silicat (K. 6752) mit Steinkohleverflüssigungs-B-Mittelöl und Bruchsaler Gasöl durchgeführt.

Die Versuche wurden unter Benzinierungsbedingungen (ohne Kontaktregeneration) im geraden Durchgang gefahren. Zum Vergleich sind in der Tabelle die Ergebnisse mit 6434 bei 250 at mit den gleichen Einfüllprodukten angeführt.

Aus der Tabelle und den Diagrammen ist zu ersehen:

1. Die Spaltleistung bei 600 atü liegt bei Kontakt 6109 bedeutend höher als die von 6752, beträgt jedoch trotz wesentlich höherer Temperatur nur etwa die Hälfte von 6434 bei 250 at.

2. Die C_4-Vergasung und der i-C_4-Gehalt im Gesamt-C_4 liegt in der Größenordnung von 6434 und bedeutend höher als bei 6752.

3. Die Oktanzahlen der Gesamtbenzine bis 150° liegen bei den drei Kontakten annähernd gleich, obwohl der Aromatengehalt bei dem synthetischen Kontakt etwas höher ist.

4. Die Oktanzahlkurven der Benzin-Fraktionen aus Steinkohleverflüssigung mit 6109 und 6752 decken sich trotz bedeutend höheren Aromatengehaltes und höherer Jodzahl der 6752-Fraktionen, bei dem Benzinfraktionen aus Bruchsaler Gasöl liegt die Oktanzahlkurve für 6109[x] sogar über der von 6752.

5. Die Restbenzin-Oktanzahlen (Bruchsaler Gasöl, Fraktionen 140 - 160°) liegen für 6434 (250 at) und 6752 (600 at) bei rund

359

x) Trotz deutlich niedrigeren Aromatengehaltes.

19996i

29,0, für 6109 (600 at) bei 35,5.

6. Die Gegenüberstellung zeigt, daß - abgesehen von der schlechten Spaltleistung - der Kontakt 6752, unter Benzinierungsbedingungen gefahren, gegenüber 6434, bzw. 6109 eher Nachteile als Vorteile ergibt.

gez. Rotter

Gemeinsam mit:
Dr. Peters
" Graßl
" Günther
" Trafimow
" Fürst

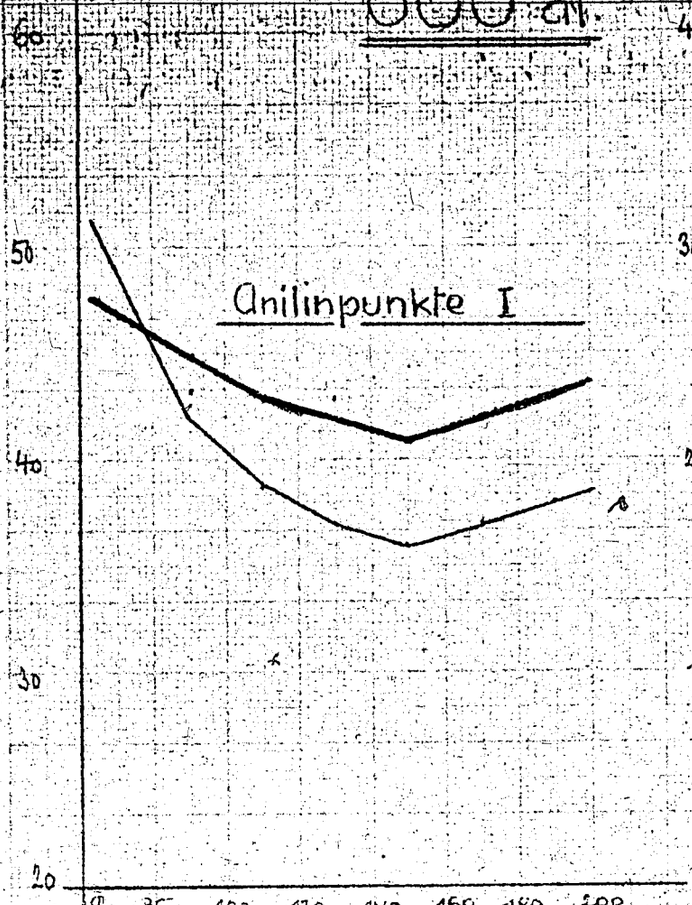
Benzineigenschaften mit Kt. 6434, 6109 und 6752 mit Steinkohleverflüssigung und Erdölmittelöl.

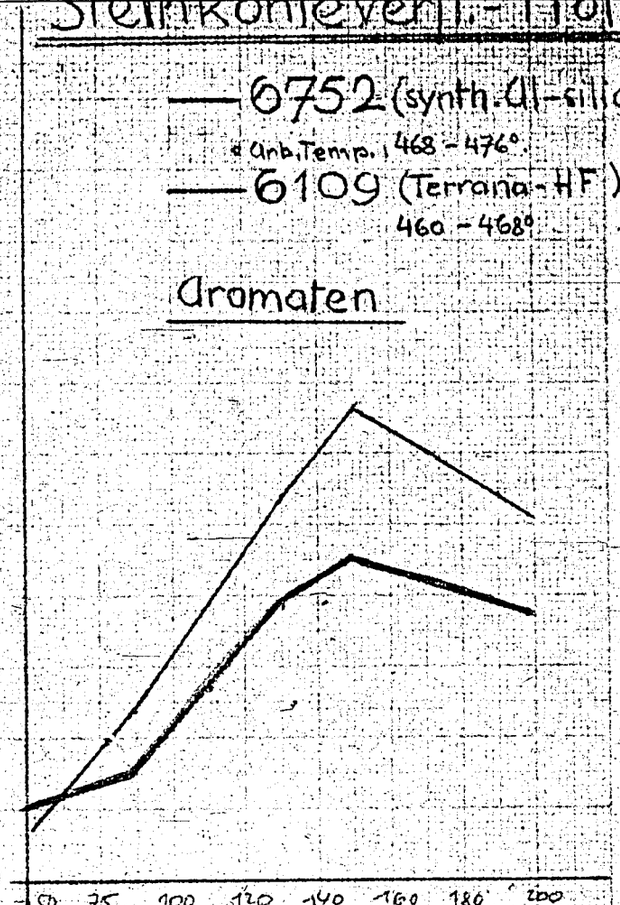
Kontakt	6434	6109	6752	6434	6109	6752
Druck at	250	600	600	250	600	600
Produkt	Steinkohleverflüssigung B'M'öl			Mittelöl aus Bruchsaler Erdöl		
Eigenschaften Sp.Gew.	0,878			0,809		
A.P.	49,5			67,5		
S.B./E.	203/325 °			163/325 °		
Temp. mV/°C	19,5[x]/382	24-24,5	24,5-25/468-476	20[x]/392	23/448	24-25/460-476
Ofen/ Ofenblatt	7/4353	323/4365	329/4358	2/4367	327/4405	328/4391
Spez.Gew.d.Anfalls	0,745	0,809	0,822	0,733	0,754	0,782
% Benzin bis	59/145	31/145	22/140	47/148	38/155	27/156
Leistung $-C_4$frei	0,80	0,41	0,16	0,87	0,49	0,23
% V/Bi + V	19,2	16,3(?)	-	19,5	22,8	32,2
Ges.C_4 im Gas/i-C_4 im Ges.C_4	-/-	-/-	-/-	ca 70/70	83/69	46/58
Benzin: Spez.Gew.	0,731	0,732	0,736	0,704	0,712	0,723
AP I/II	51/53	46/53	44/51	58/63	54/63	49/62
% - 70 °	11	4	4	21	17	6
% -100°	61	57	61	60	56	43
Paraffine	32	28	31	70	61	60
Naphthene	54	53	56	23	22	23
Aromaten	3	8	9	6	11	15
Ungesättigte	1	1	1	1	1	2
O.Z. Mo/0,12	75/93,5	74,7/91,5	74,7/92,8	69,2/89,8	69,7/89,5	63,7/84,4
Fraktion 75-100°						
AP I/II	47/50	45/49	42/49	55/59	52/59	47/57
Aromaten	4	5	8	6	9	13
OZ Mo/0,12	74,7/90,0	75,5/-	75,8/90	70,8/-	72,5/-	70,5/-
Restbi OZ Mo	-	-	-	-	-	64,5/-
Fraktion 140-160°						
AP/I/II	48/55	41/54	36/54	56/65	48/66	48/65
Aromaten	9	15	22	12	20	20
OZ Mo/0,12	62,4/81,5	65/-	65/-	45,5	49/-	45,5/73,5
Restbi OZ Mo	-	-	-	29	35,5/70,5	28,5/64

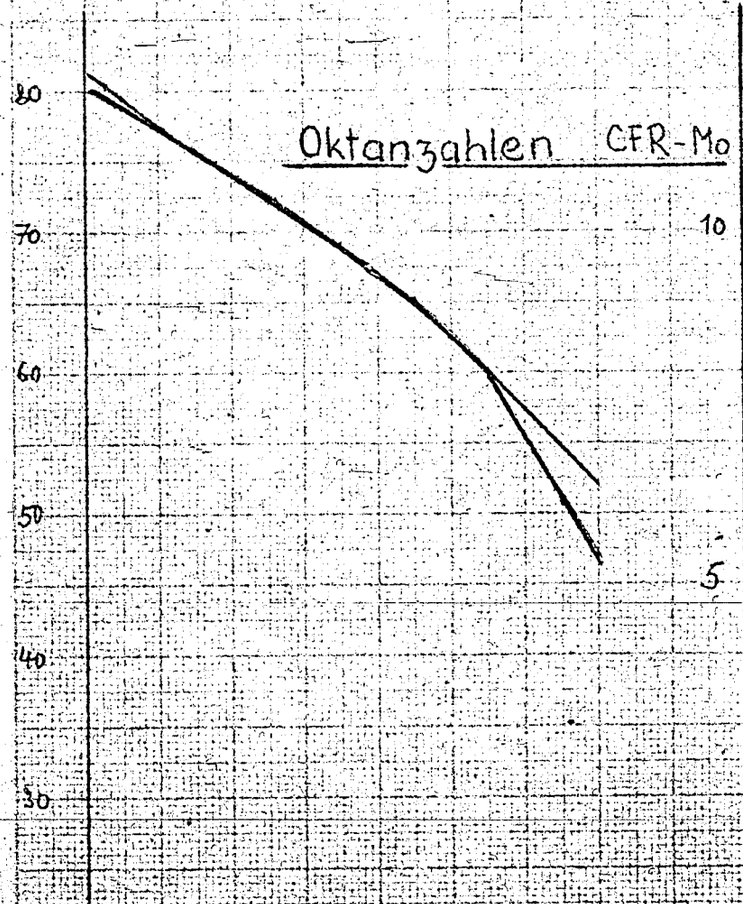
[x] Versuche, die bei 24 mV auf gleiche Spaltung gefahren wurden (Zusatz von Anilin zur Verminderung der Spaltung) zeigten keine wesentlichen Unterschiede in Aromatengehalt und O.Z. der Benzine.

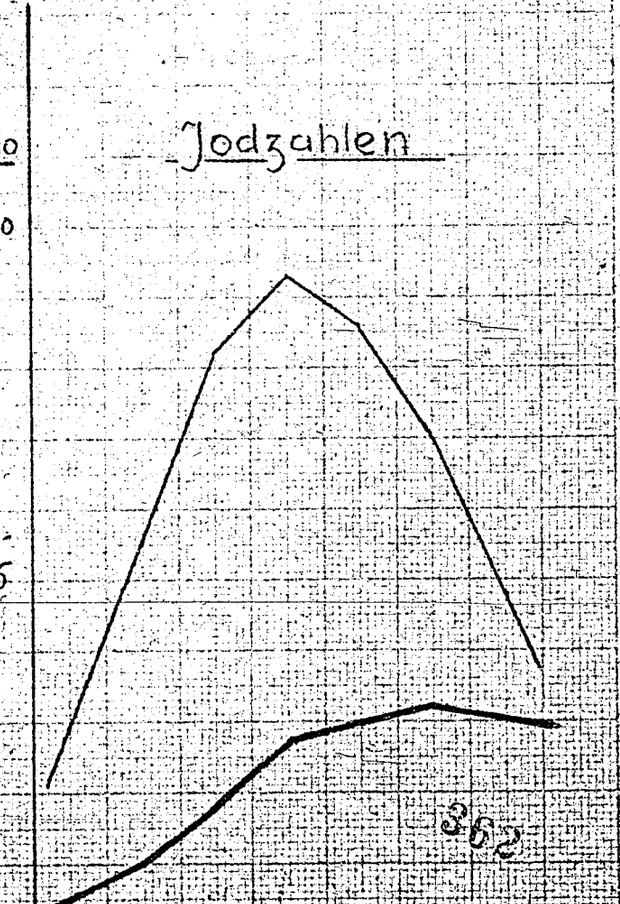
600 at. Steinkohleverfl.-Mgl.

—6752 (synth. Al-silicat)
Anb. Temp. 468 – 476°
—6109 (Terrana-HF)
460 – 468°









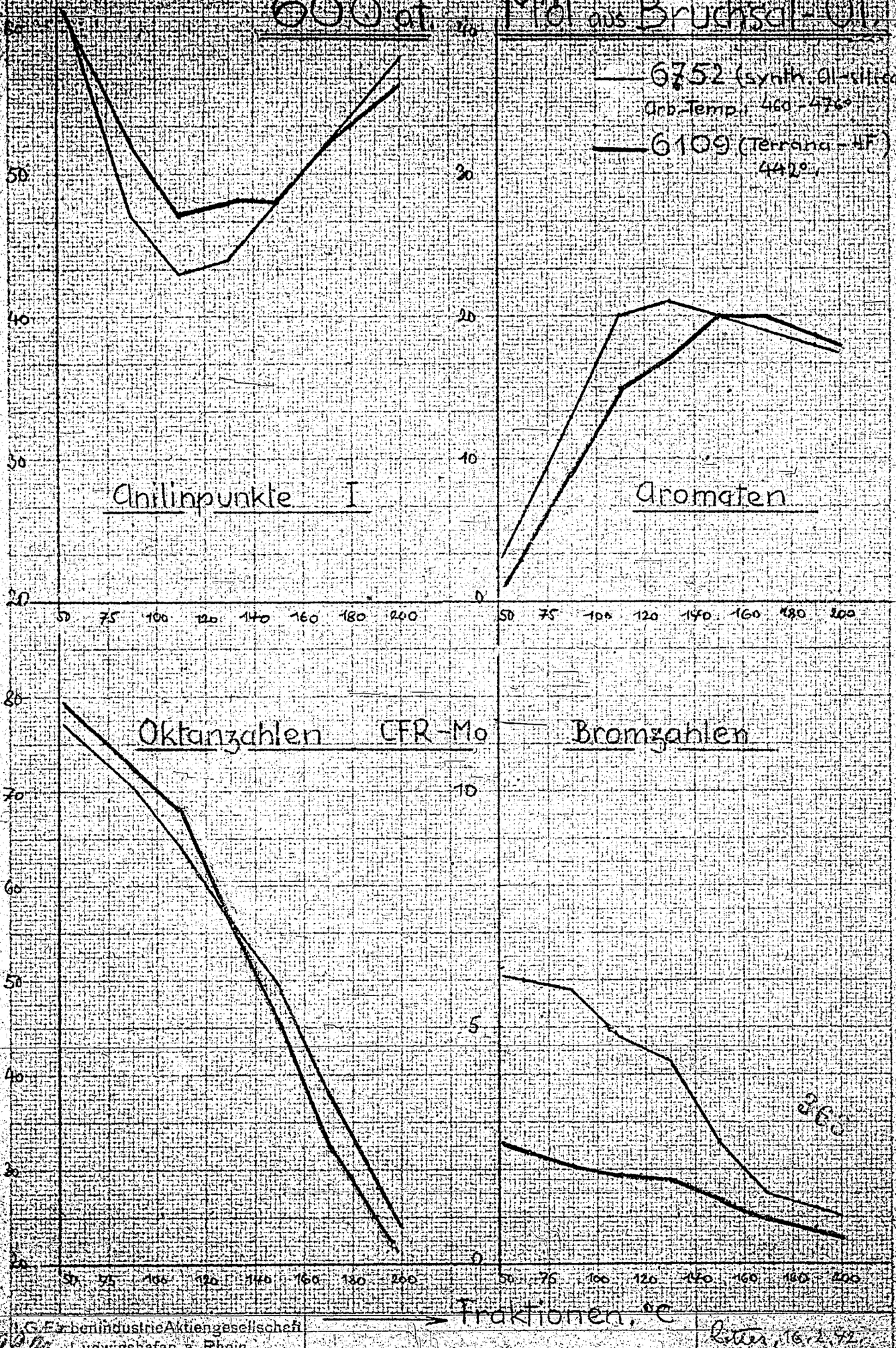
362

→ Fraktionen °C

Rollen, 15.6.42.

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

600 at. Mol aus Bruchsal-Öl



Hochdruckversuche
Lu 558

(78)

19.Febr.1942 Rtz/Eb.
Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Einfluß von Durchsatz und Temperatur bei einstufigen 600 Atm-Benzinierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Terranakontakt.

Zusammenfassung.

Mit Kontakt 7421 (Terrana HF, 20 ZnS, 1 MoO_3 geschwefelt) wurde im 1 Ltr.-Ofen aus Scholvener Verflüssigungsmittelöl unter Schwefelung der Einspritzung bei 23,5 MV (451°C) und Durchsatz 1,2 ein Benzin -165° mit 0,5 Leistung und 10,3 % Vergasung erhalten, welches folgende Eigenschaften aufwies: 40 % - 100°, 23 Gew.-% Aromaten. O.Z. Research-Methode 76, Motor-Methode/Motor-Methode + 0,12% Pb 72/89.

Temperatur und Durchsatz wurden variiert (Temperatur zwischen 23,5 und 24 MV, Durchsatz zwischen 0,8 und 1,6) und die gefundenen Abhängigkeiten tabellarisch und graphisch wiedergegeben. Vergasung, Aromatengehalt und %-100° im Benzin sind verhältnismäßig unempfindlich gegen Durchsatzänderungen; die Leistung erhöht sich bei Durchsatzverdoppelung um etwa 20 %; die Vergasung steigt mit der Temperatur stark an.

Der Kontakt gibt unter gleichen Bedingungen etwa 10 % höhere Benzinleistung bei 5 % weniger Aromaten (und möglicherweise etwas niedrigerer Vergasung) als der früher untersuchte Kontakt 8239 mit 5 % Mo, Cr und weniger Zn. Di, Restbenzine sind in beiden Fällen praktisch gleich.

Das aus Sumpfmittelöl aus Oberschlesischer Kohle (K 1242) erhaltene Benzin ist bei gleichem Aromatengehalt und gleicher Siedekurve möglicherweise um 1 O.Z.-Einheit schlechter als das Benzin aus Scholvener Verflüssigung.

Im Verlauf eines Dauerversuches im 1 Ltr.-Ofen zur einstufigen 600 Atm-Benzinierung (milden Aromatisierung) von Steinkohleverflüssigung mit dem für Oberschlesien unter anderen in Erwägung gezogenen Kontakt 7421 (Terrana HF, 20 ZnS, 1 MoO_3 bei 200° unter H_2S getrocknet) wurde der Einfluß von Durchsatz und Temperatur auf die

364

79993

Verarbeitung von Scholvener Verflüssigungsmittelöl untersucht, und zwar wurde die Temperatur zwischen 23,5 und 24 MV (451 und 459°C) und der Durchsatz zwischen 0,8 und 1,6 kg/Ltr. Kontakt und Stunde variiert. Die sonstigen konstanten Versuchsbedingungen sind dem Kopf von Tabelle 2 zu entnehmen. Das Einspritzprodukt wurde durch Zusatz von 0,2 % CS_2 geschwefelt. Vor der hier beschriebenen Versuchsperiode war der Kontakt bereits 680 Std. mit dem gleichen Öl bei Durchsatz 1,0 und 22,5 MV (434°C), aber ohne CS_2-Zusatz in Betrieb. Über den Einfluß des S-Zusatzes (vor allem Erhöhung der Leistung und Erniedrigung des Aromatengehaltes des Benzines)wurde bereits ausführlich berichtet (vgl. Bericht Nr. 19967i von Dr. Reitz vom 18. Febr. 1942). In der ersten Fahrperiode ohne S-Zusatz sank die Leistung von anfänglich 0,40 (150° Endpunkt) auf 0,35 (170° Endpunkt), wobei es sich aber nicht, wie sich aus dem weiteren Versuchsverlauf schließen läßt, um Kontaktabklingen, sondern anscheinend nur um das Verschwinden einer anfänglichen hohen Spitzenaktivität des geschwefelten Kontaktes handelt. Auch das Fehlen von Schwefel scheint hierfür nicht verantwortlich zu sein, da der Kontakt zur Zeit seit der 1170. Betriebsstunde bereits wieder 450 Stunden ohne Schwefelung und ohne erkennbares Abklingen arbeitet.

Der Kurvenverlauf in der hier zu beschreibenden Versuchsperiode ist auf dem angehängten Kurvenblatt wiedergegeben. Hierzu ist zu bemerken, daß der plötzliche Anstieg des B-Mittelöl -Anilinpunktes und das entsprechende Absinken des Aromatengehaltes im Benzin nach der 860. Betriebsstunde möglicherweise nicht auf die gleichzeitige Änderung des Durchsatzes von 1,2 auf 0,8 zurückzuführen ist, sondern vielleicht auf eine langsamere Auswirkung der Schwefelung des Einspritzproduktes auf den Kontakt neben der rascheren, direkt nach der Schwefelzugabe bemerkbaren. Aus dem Kurvenverlauf wurden jeweils für die einzelnen Versuchsbedingungen Mittelwerte für Benzin-Konzentration, -Leistung, % -100° und Aromaten im Benzin, sowie B-Mittelöl-Anilinpunkt entnommen, wobei die Werte, soweit erforderlich auf genauen Endpunkt 165° und O_4-freies Benzin korrigiert wurden. Die erhaltenen Zahlen sind in Abhängigkeit vom Durchsatz und Temperatur auf dem gleichen Kurvenblatt aufgetragen und zusammen mit weiteren, aus den in Tabelle 2 wiedergegebenen Produktuntersuchungen abgeleiteten in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Mittelwerte, korrigiert für Benzinendpunkt 165° und C_4 frei stabilisierte Benzine.

Temperatur MV	24		23,5			Zum Vergleich K7421 S-Mischöl aus O-S.Kohle (K1242) 23,5		K 8239 5409 P 1271 24 MV
Durchsatz	1,0	1,2	0,8	1,2	1,6	1,2	1,1 ohne CS_2	1,1 ohne CS_2
Benzinleistung	0,59	0,60	0,43	0,50	0,53	0,44	0,40	0,46
" Konzentration	69,5	60	59,5	44	34,5	40,6	37	45
V/Benzin + V	15,9	15,7	10,6	10,3	9	11,7	10,6	12,3
Gew.% C_4 in d.Vergasg.	55	50	50	58	60	60	55	50
% - 100° im Benzin	51,5	49	43	39	38,5	36	36	30
Gew.%Aromaten im Benzin -165°	23,5	23,5	22	25	22	22	32	37
Oktanzahl: Research-Methode		79,5	76,5	76	74,5	74	79,5	82
Motor- " "		72 (?)	71	74(?)	72	71,5	75	75,5
" " +0,12% Pb		91	88	89	89,5	87	89,5	89

Bei den Motor-Oktanzahlen zeigt sich eine geringe Unstimmigkeit; verglichen mit den übrigen Oktanzahlen erscheint der bei 24MV gefundene Wert von 72 etwas zu niedrig, der bei 23,5 MV, Durchsatz 1,2, mit 74 etwas zu hoch. Die für Fliegerbenzin erforderlichen Oktanzahlen werden also bei 23,5 MV knapp erreicht. Zur Hebung der Oktanzahl bestehen zwei Wege: entweder etwas tieferes Abschneiden des Benzines auf Kosten von Leistung und Vergasung (geschätzt für 10° Senkung des Endpunktes, Erniedrigung der Leistung und Erhöhung der Vergasung um je 10 % ihres Wertes, Erhöhung der Oktanzahl um 1,5 Einheiten), oder besser Erhöhung des Aromatengehaltes durch Weglassen des CS_2 in der Einspritzung bzw. im Großen durch Entschwefelung des Kreislaufgases (vgl. Bericht 19967i v. Dr. Reitz v. 18.2.42), wobei lediglich die Leistung zurückgeht. Erhöhung der %-100° durch Erhöhung der Ofentemperatur bringt nach Tabelle 1 eine außerordentlich starke Erhöhung der Vergasung mit sich, kommt also nicht in Betracht. Die gleichzeitige Oktanzahl-Erhöhung entspricht dabei nicht ganz der Erwartung, wird aber auf Grund folgender Fraktionszerlegung verständlich.

Versuchsbedingungen	24 MV, Durchsatz 1,0-1,2	23,5 MV, Du.1,2
-100° Anilin-Punkt I/II	+ 35,5/51,5	+ 33/49
Gew.-% Aromaten	18	18
Oktanzahl;Motor-Meth.	77,5	78,5
100-150° Anilinpunkt I/II	+ 25/52,5	+ 24,2/51
Gew.-% Aromaten	30	30
Oktanzahl;Motor-Meth.	68,5	71
>150° Anilinpunkt I/II	+ 26,5/53,5	+ 28,5/53,5
Gew.-% Aromaten	30	28
Oktanzahl;Motor-Meth.	60	-

Das 23,5 MV-Benzin ist also bei gleichem Aromatengehalt vor allem in den unteren Fraktionen naphthenischer als das 24 MV-Benzin (-100° 57,5 % Naphthene gegenüber 50,5 und von 100-150° 44,5 gegenüber 41), worauf es zurückgeführt werden kann, daß das 23,5 MV-Benzin in der Motor-Grundoktanzahl in den unteren Fraktionen besser und im Ganzen trotz erheblich niedrigeren Prozent-Gehaltes -100° praktisch

nicht unter dem 24 MV-Benzin liegt.

Bemerkenswert ist in Tabelle 1, daß Vergasung und %-100° im Benzin relativ unempfindlich gegen Durchsatzänderungen sind, während die Benzinleistung infolge der stark zurückgehenden Konzentration mit steigendem Durchsatz nur verhältnismäßig wenig ansteigt. In Tabelle 1 sind schließlich in den 3 letzten Spalten noch weitere Zahlen zum Vergleich mit aufgeführt, und zwar:

1.) Vergleich mit der Verarbeitung von Verflüssigungsmittelöl aus Oberschlesischer Kohle (K 1242) über den gleichen Kontakt (vgl. den schon zitierten Bericht über die Verarbeitung dieses Öles): Direkt vergleichbar sind die Zahlen mit geschwefelter Einspritzung. Leistung und %-100° sind etwas geringer. Die Vergasung ist etwas höher als mit P 1271 unter gleichen Fahrbedingungen, was auf den höheren Endpunkt der Einspritzung geschoben werden könnte. Ein Qualitätsunterschied zwischen den Benzinen aus beiden Ausgangsölen ist, falls überhaupt vorhanden, nur gering; nimmt man aus den 3 Werten mit P 1271 bei 23,5 MV den Mittelwert (Research-Methode 75,7; Motor-Methode/Motor-Methode + 0,12 Pb 72,3/88,8) und berücksichtigt dann die noch verbleibenden geringen Unterschiede im Aromatengehalt und in den %-100°, so scheint allerdings das Benzin aus P 1271 um etwa 1 Oktanzahl-Einheit besser zu sein, als das aus K 1242/Research-Methode und Motor-Methode + Pb 1 Einheit besser, Motor-Methode gleich). Die Fahrweisen mit und ohne Schwefelung wurden in dem genannten Bericht schon verglichen.

2.) Vergleich mit der Verarbeitung von Scholvener Verflüssigungsmittelöl über Kontakt 8239 bei 540 Atm.

(Vgl. Bericht 191841 v. Dr. Reitz v.1.9.41) ohne Schwefelung der Einspritzung: K 8239 hatte 5 % Mo, weniger Zink als K 7421 und etwas Mg und Cr. Die Daten sind vergleichbar mit denen an K 7421 und K 1242 -S-Mittelöl unter Schwefelung der Einspritzung gewonnen. Unter Berücksichtigung der Unterschiede in Temperatur und Durchsatz ergibt sich folgendes Urteil: etwa gleiche Leistung, vielleicht höhere Vergasung und mit Sicherheit höherer Aromatengehalt bei K 8239, und schließlich unter Berücksichtigung auch der Verschiedenheiten der Einspritzöle: Bei Kontakt 8239 ist unter glei-

chen Versuchsbedingungen die Benzinleistung um etwa 10 % geringer als bei Kontakt 7421; dabei wird ein um etwa 5% an Aromaten reicheres Benzin (bei möglicherweise entsprechend etwas höherer Vergasung) erhalten, das in seiner Qualität bei anscheinend gleichem Restbenzin entsprechend seinem höheren Aromatengehalt besser ist; die Oktanzahlunterschiede betragen etwa 2 Punkte (Research-Methode) bzw. 1 und 0 Punkte (Motor-Methode und Motor-Methode + 0,12% Pb).

gez. Reitz

Gemeinsam mit:
Dr. Donath
" Nonnenmacher
" Fürst
" Dehn
" Meier

36

Tabelle 2.

Durchsatzversuche.

Ofen 308/III — Kontakt 500 ccm 7421 = 490 g

Datum 1942 / Betr.-Std.		16.1.bc 718			19.1.bc 790	22.1.ab 854		25.1.ab 926	27.1.ab 974
Druck atm.		600			-	-		-	-
Temp. mV	Aus-	24			-	23,5		-	-
Durchsatz kg/Ltr./Std.	gange-	1,0			1,2	-		0,8	1,6
% Frischöl	öl	70			-	-		-	40
cbm GAS /kg Öl	P 1271	2,0			-	-		-	-
% P 471	red.	0,2			-	-		-	-
	w30.941								
Benzinkonzentr. %		75			66	43		64	34
Leistung		0,65			0,69	0,50		0,46	0,54
Vergas./Bi + V		15,3			15,9	11,0		10,6	9,5
Benzin:		unstab.	15-20.1. stab.	15-20.1. unstab.	unstab.	1.-ab. 21-23.1.	21-23.1. unstab.	stab.	stab.
Spez. Gew./20°C		0,746	0,762	0,745	0,730	0,766	0,750	0,770	0,768
Anilinpunkt °C I/II		+32,5/52	+30/51,5	+33/-	+35,4/51,8	+28/50	+30,5/50,5	+31,5/51	+32/51
Siedebeginn		27	59	28	30	66	37	65	54
% - 70		21	3,5	16,5	16	2	9,5	2	7
% -100		49	41,8	42	47	40	40	40	40
% -150		84	82,5	81	80	92	90	87	90
Endpunkt °C		177/97	177/97,5	176/94	170/90	159/98	154/93	168/98	170/98
Gasverlust %		2,0	1,5	5	9,0	1,0	5,5	1,0	0,3
Dampfdruck		-	-	-	-	-	-	-	0,258
Zus.: Paraffine		31	29	31	32	25	27	30	29
Naphthene		46,5	46,5	47	48,5	49,5	50,5	47,5	49
Aromaten		22,5	24,5	22	19,5	25	22,5	22,5	22
Ungesättigte		-	-	-	-	0,5	-	-	-
Jodzahl		-	1,5	-		0,3	-	1,3/2,6 [1]	2,5
O.Z.: Res.-M.		-	78	-	83,5	76	82	76	74
M.M/M.M+0,12 Pb		-	71/90	-	76/92	73,5/88,5	74,5/88,5	70,2/87,5	71,5/89
B-M-Öl: Spez.Gew.	0,968	0,872	-	-	0,870	0,864	-	0,860	0,854
Anilinpunkt °C	-13,5	+25,5	-	-	+28,6	+27,5	-	+33,5	+ 35
Siedebeginn °C	110°	205	-	-	198	150	-	188	193
% - 200	4,5	-	-	-	1,5	23	-	23	32
% - 250	48,5	90	-	-	88	81	-	87	87
Endpunkt °C	325/96,5	300/99	-	-	290/99	306/98	-	294/99	300/98
% gelöst. Gas im unstabilisierten Benzin		10,6	-	-	9,5	6,3	-	5,4	5,7
Stabilisations-verlust		-	7,7	-	-	8,4	-	7,2	7,3

1) -100/>100°

Ofen 308/III v. 15.1.-27.1.42

Temperatur 24,0 23,5

Durchsatz 1,0 1,2 0,8 1,6

20 15 10 5 % Vergasung / Bi + V

25% 20 15 Gew.-% Aromaten im Benzin (unstab.)

+35° 30 25 B-Mittelöl-Anilinpunkt

70% 60 50 40 30 20 10 Benzin - 165° Ausb. Leistung Konzentration

Betr. Std. 700 20 40 60 80 800 20 40 60 80 900 20 40 60 80 1000

15 10 5 Vergasung 24 mV 23,5 mV

25% 20 15 Aromaten im stabilis. Bi. 24 mV 23,5 mV

+35° 30 25 B-Mittelöl-AP 23,5 mV 24 mV

% 70 60 50 40 30 20 10 0,7 0,6 0,5 0,4 0,3 0,2 0,1 24 mV 23,5 mV Leistung unstabilisiert Konzentration

0,8 1,0 1,2 1,4 1,6 Durchsatz kg/ltr u. Std.

Leistung
Konzentr.
% -100°
} Benzin stabilisiert, korrig. auf 165° Endp.

Hochdruckversuche
P/Lu 558

(19)

6.April 1941 Do/N.

Zurück an
Herrn Dir. Dr. Pier

Kalkulationen zur Frage 300 bzw. 700 atm.

In 3 Tabellen vom 4., 5. und 6.ds.Mts. wurden die Ergebnisse bisheriger Aromatisierungsversuche ergänzt durch einige Schätzungen in Form abgekürzter Bilanzen mit H_2-Verbrauch etc. zusammengestellt.

In der folgenden Tabelle sind für diese verschiedenen Fälle die Benzin-Gestehkosten überschlägig berechnet. Für die Berechnung der Spesen wurden aus einigen neuen Kalkulationen die Spesen[1] der Gasphase herausgezogen und auf den cbm Gasphasevolum bezogen. Ebenso wurden die DHD-Spesen je t Durchsatz angegeben. Die Werte enthält Anlage 1, sie wurden in der folgenden Tabelle eingesetzt. Getrennt wurden Rohstoff, Wasserstoff und Hyabgas eingesetzt. Eine genaue Nachrechnung einiger wichtiger Werte dieser Tabelle ist notwendig.

Danach scheint eine milde Aromatisierung (insbesondere bei 700 atm) plus DHD-Verfahren den billigsten und besten Treibstoff mit 50 Vol.% Aromaten zu liefern.

gez. Donath.

1) Kat., Chemik., Löhne, Energien, Amort. Rep., Verzinsung, Generalia Lizenz.

Anlage 1.

Kat.+Spese. + Amort.+Rep. + Verzinsung

Nach Tab.v.22.3.41.

	cbm Ofenvol/t.Bi	Gesamtspesen. Mk/t Bi	Mk/cbm Kat.u.Std.
Autobenzin	2,35	39,60	17.-
L-Benzin	3,0	46.-	15,30
7846/6434/DHD	2,35	67.- - 27.-f.DHD / 40	17.-+DHD
7019	4,0	68,50	17.-
Leichtbi	~ 4,0	99,40	25.-
Nach Tab. 21.3.41			
7019 (L 0,25)	4,0	74,10	18,50
700 atm Arom. (L0,25)	4,0	68,72	21,70
Nach Tab.26.3. nur Aromat.(ohne DHD)			
700 atm Arom.(L 0,4)	2,5	55.-	22.-
Daraus Mittelwerte:			Mk/cbm Kat.u.Std.
7846/6434			16,15
6434 für 700 atm geschätzt			19,90
7019(= Aromat.300 atm)			17.75
700 atm Arcmat.			21.85
DHD Mk/t Durchsatz			28.-Mk/tDurchsatz (= 0,50 Mk/cbm Kat.)

Tabelle.

Fahrweise	Steinkohlen-Sumpfphase-Mittelöl mit 10 % Benzin									Steinkohlen-Sumpfphase-Mittelöl + 10 % Benzin vom Mittelöl			Steinkohlen-Sumpfphase-Mittelöl + 10 %			
	Benzinierung		Milde Aromatisierung			Aromatisierung				Benzinierung			Benzinierung + DHD			
Laufende Nr.	1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14 (14a)	15 (15a)	16 (16a)	
	(2 Stufen)	(2 Stufen)	(2 Stufen)							(2 Stufen)			(2 Stufen)	(2 Stufen)	(2 Stufen)	
Druck atm	300	300/700	300	300	700	300	300	700	700	300	300	700	300	300	300/700	3
Kontakt	7846/6434	7846/6434	6915/6434	Typ 7360	6108-Basis	7019	8077	6109-Basis	Welheim-Typ	7846/6434	Al-Sili-kat-Basis	Typ Welheim	7846/6434	7846/6434	7846/6434	T
Benzin Vol.% Aromaten	10	10	35	ca.30	ca.30	51	45	50	40	10	40	55	50	40	50	5
Qualität	B 4	B 4	ber.knapp CV_2^b	ber.unter CV_2^b	ber.unter CV_2^b	CV_2^b	ber.etwa CV_2^b	ber.besser als CV_2^b	ber.knapp CV_2^b	B 4	ber.knapp CV_2^b	ber.unter CV_2^b	DHD-Steinkohle	ber. C_3	DHD-Steinkohle	k S
Vergasung Gasphase	17,2	13	16	16	12	22	23	20	19	15	17	13	12	12	9,5	1
Vergasung DHD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,5 (12,5)	17,5 (12)	17,5 (12)	1
Benzinausbeute Gew.%	82,7	87,0	81,3	82,5	86,3	75,6	74,3	77,8	79,2	84,3	80,7	82,8	75,1 (78,5)	77,1 (80,0)	77,2 (80,7)	7
cbm H_2/t Benzin	935	895	665	625	600	815	830	750	680	750	600	575	945 (905)	920 (885)	940 (895)	6
10^6 WE Hygas/t Benzin	2,4	1,85	2,4	2,3	1,75	3,7	4,0	3,2	2,9	2,1	2,7	2,3	3,8 (3,2)	3,4 (3,0)	3,25 (3,8)	3
cbm Ofenvolum/Stuto Benzin	3,0	1,4/1,2	3,8	2,5	2,0	4,0	4,0	3,3	2,5	2,7	2,8	2,0	2,9 (2,8)	2,9 (2,8)	1,3/0,9 (1,2/0,9)	2
t DHD-Durchsatz/t Benzin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,93	0,76	0,93	0
Spesen																
S-Mittelöl + Benzin à 180.- RM/t	218	207	221	218	208	238	242	232	227	213	223	218	240 (229)	233(225)	233 (223	23
H_2 à 4,11 - Hygas à 0,31/1000 Ltr.	31,10	31,10	19,90	18,60	19,30	22.-	21,70	20,90	18,90	24,30	16,20	16,50	27 (27,3)	27,3 (27,1)	28,5 (28,1)	1
H_2 für 700 atm +0,4 Pf.	-	1,80	-	-	2,40	-	-	3.-	2,70	-	-	2 30	- -	- -	1,7 (1,7)	-
Gasphase-Spesen	48,50	46,40	67,50	44,40	43,70	71.-	71.-	72,20	54,30	43,60	49,70	43,70	46,8 (45,2)	46,8 (45,2)	38,9 (37,3)	42
DHD-Spesen 28.-RM/t Durchsatz	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,0 (26)	21,3 (21,3)	26,0 (26,0)	19
RM/t Fertigbenzin [1])	298	286	308	281	273	331	335	328	303	281	289	280	340 (327)	328 (319)	328 (316)	31
dito bei 250 RM/t S-M'öl + Benzin	383	366	394	366	355	424	429	418	391	364	376	365	433 (417)	419 (406)	419 (404)	40

[1]) Zahlen in Klammern gelten für DHD mit neuem, noch nicht technisch herstellbaren Kontakt

Tabelle.

	10	Steinkohlen-Sumpfphase-Mittelöl + Benzin vom Heizöl Benzinierung	Aromatisierung		Steinkohlen-Sumpfphase-Mittelöl + 10 % Benzin + DHD Benzinierung + DHD			Milde Aromatisierung + DHD			Steinkohlen-S-Mittelöl + Benzin vom Heizöl + DHD Benzinierung + DHD		Aromatisierung
		11 (2 Stufen)	12	13	14 (14a) (2 Stufen)	15 (15a) (2 Stufen)	16 (16a) (2 Stufen)	17 geschätzt!	18 geschätzt!	19	20 (20a) (2 Stufen)	21 (21a) (2 Stufen)	22 geschätzt
	700	300	300	700	300	300	300/700	300	300	700	300	300	700
	Welheim-Typ	7846/6434	Al-Silikat-Basis	Typ Welheim	7846/6434	7846/6434	7846/6434	Typ 7360	Typ 7360	6109-Basis	7846/6434	7846/6434	Welheim-Typ
	40	10	40	33	50	40	50	50	40	50	50	40	50
	ber.knapp $CV_2{}^b$	B 4	ber.knapp $CV_2{}^b$	ber. ter CV_2	DHD-Steinkohle	ber. C_3	DHD-Steinkohle	knapp DHD-Steinkohle	ber.etwa C_3	knapp DHD-Steinkohle	DHD-Steinkohle	ber.etwa C_3	knapp DHD-Steinkohle
	19	15	17	15	12	12	9,5	14,5	14,5	11	10,5	10,5	13,5
	-	-	-	-	17,5 (12,5)	17,5 (12)	17,5 (12)	14,5	14,5	14,5	17 (12,5)	17 (12,5)	13,5
	79,2	84,3	80,7	82,8	75,1 (78,5)	77,1 (80,0)	77,2 (80,7)	76	78,6	79,2	76,5 (79,5)	78,1 (81)	78,2
	680	750	600	575	945 (905)	920 (885)	940 (895)	625	605	650	865 (830)	845 (815)	600
	2,9	2,1	2,7	2,3	3,8 (3,2)	3,4 (3,0)	3,25 (3,8)	3,3	2,8	2,8	3,4 (2,8)	3,1 (2,75)	3,0
	2,5	2,7	2,8	2,0	2,9 (2,8)	2,9 (2,8)	1,3/0,9 (1,2/0,9)	2,4	2,3	2,0	2,7 (2,5)	2,6 (2,5)	1,95
	-	-	-	-	0,93	0,76	0,93	0,68	0,43	0,68	0,93	0,76	0,54
	227	213	223	218	240 (229)	233(225)	233 (223	237	229	227	236 (226)	230 (222)	230
	18,90	24,30	16,20	16,50	27 (27,3)	27,3 (27,1)	28,5 (28,1)	15,4	16,1	18,0	25 (25,4)	25,1 (25,0)	15,3
	2,70	-	-	2,30	- -	- -	1,7 (1,7)	-	-	2,6	- -	- -	2,4
	54,30	43,60	49,70	43,70	46,8 (45,2)	46,8 (45,2)	38,9 (37,3)	42,6	40,8	43,7	43,6 (40,4)	42 (40,4)	42,7
	-	-	-	-	26,0 (26)	21,3 (21,3)	26,0 (26,0)	19,0	12,0	19,0	26,0 (26,0)	21,3 (21,3)	15,1
	303	281	289	280	340 (327)	328 (319)	328 (316)	314	298	310	331 (318)	318 (309)	305
	391	364	376	365	433 (417)	419 (406)	419 (404)	406	387	398	422 (407)	408 (395)	395

Hochdruckversuche P/Lu 558 — Hochleistungsbenzin aus Steinkohl. Sumpfmittelöl +Benzin — 6.April 1941 Do/N.

mit DHD-Verfahren.

Kerr... Dr. Pier

Ausgangsmate	Sumpfmittelöl (bis zu 10 % Sumpfbenzin)					Sumpfmittelöl+Sumpfbenzin aus Heizöl(25 % -165°).		
Druck	2 Stufen 300	2 Stufen 300	2 Stufen 300/700	Geschätzt 300	700	2 Stufen 300	2 Stufen 300	Geschätzt 700
Hydrierung:								
Kontakt	7846/6434	7846/6434	7846/6434	Tonerde-Basis	Bleicherde-Basis	7846/6434	7846/6434	Welheim Typ
Durchsatz kg/l.Std.	0,8/0,9	0,8/0,9	0,8/1,3	1,0	1,0	0,8/0,9	0,8/0,9	1,4
Benzinleistung	0,41(0,3/0,6)	0,41(0,3/0,6)	0,47(0,3/0,8)	0,45	0,55	0,45(0,4/0,6)	0,45(0,4/0,6)	0,55
Bei Benzin Ep.	180°	180°	180°	175°	175°	180°	180°	175°
Vergasung Benzin+Verg.	12(3,0/14)	12(3,0/14,0)	9,5(3,0/10)	14,5	11	10,5(3,0/14)	10,5(3,0/14)	13,5
DHD.								
%vom Benzin in DHD	78 (-87)	65	78	62 40	62	78	65	50
%DHD-Ausbeute an Abstr.Prod.	82%	82 (87)	82 (87)	85 85	85	82,5(87)	82(87)	86
Ausbeute an Hochleistungsbenzin Gew.%	75,1(78,5)	77,1(80,0)	77,2(80,7)	76 78,6	79,2	76,5(79,5)	78,1(81)	78,2
cbm H_2/t Benzin	945(905)	920(885)	940(895)	625 605	650	865(830)	845(815)	600
10^6 WE Hygas/t Bi(95%)	3,8(3,2)	3,4(3,0)	3,25(2,8)	3,3 2,8	2,8	3,4(1,8)	3,1(2,75)	3,0
				geschätzt				
Benzin								
spez.Gew.	0,785	0,780	0,785	0,800 0,780	0,800	0,785	0,780	0,790
% -100	45	45	45	40 40	40	45	45	45
Ep	165	165	165	165 165	165	165	165	165
Vol% Aromaten	50	40	50	50 40!	50	50	40!	50
O.Z. M.M.	81	79	81	80 78	80	81	79	80
O.Z. Restbenzin	74-76	74	74-76	72 72	72	74	74	73
Überladung	DHD-Steinkohle	ber. etwa C_3	DHD-Steinkohle	geschätzt knapp DHD-Steinkohle ber. etwa C_3	geschätzt knapp DHD-Steinkohle	DHD-Steinkohle	ber. etwa C_3	geschätzt knapp DHD-Steinkohle

C 1 fo

124621

Dr. Brill: (81)

eingetragen am 13.4.43.
Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Besonderheiten des Diagrammes.

(34) 100 und 101 sind besonders stark, während (40,5) 103 schwächer und stark verbreitet ist. Das gleiche gilt für (50,5) 105. (45,0) 006 [104] ist verhältnismässig scharf aber auch zugleich ziemlich schwach, viel schwächer als es nach Vergleich mit dem synthetischen Probe sein müsste. Dieselben Besonderheiten zeigen sich auch bei den Kontakten. Ausserdem findet sich bei den Kontakten noch eine Linie am Orte der ß-Linie, der engsten Doppellinie des Diagrammes, die jedoch ihrer Intensität wegen kaum als ß-Linie anzusprechen ist. Wahrscheinlich handelt es sich hier um die auch bei WOS auftretende Linie. Das wäre allerdings unwahrscheinlich, weil doch die gebrauchten Kontakte reduziert sein müssten.

3/6

Dr. B r i l l .

Es wurde neuerdings gefunden, dass sich für die Kohlehydrierung besonders Wolframsulfid-Kontakte eignen, die aus anderen Wolframverbindungen so hergestellt sind, dass Wolframdisulfid als Pseudomorphose vorliegt. Die Bildung von Pseudomorphosen vollzieht sich bekanntlich so, dass eine chemische Umwandlung z.B. eines durch bestimmte Begrenzungsflächen und Gestalt gekennzeichneten Kristalles ohne Veränderung dieser äusseren Form stattfindet, und zwar auch dann, wenn das neu gebildete Produkt in einem ganz anderen Kristallsystem kristallisiert und einen anderen Habitus aufweist. Die Umwandlung unter Pseudomorphosenbildung ist also dadurch gekennzeichnet, dass 1.) eine chemische Umsetzung sich an einem festen Körper vollzieht, wobei ein Reaktionsprodukt wieder ein fester Körper ist und der reagierende Stoff sowie im allgemeinen auch ein anderer Teil der Umsetzungsprodukte die festen Körper durchsetzen können und dass 2.) die bei einer solchen Umsetzung auftretenden Volumen- und Oberflächenkräfte nicht ausreichen, um eine Änderung der äusseren Form herbeizuführen. Es ist die Regel, dass bei solchen Umwandlungen aus dem Einkristall ein Polykristall gebildet wird. Ferner ist die Pseudomorphose im allgemeinen von poröser Struktur. Durch das Eindringen von Reagentien und das Entweichen von Reaktionsprodukten wird sie hervorgerufen und ist infolgedessen auch noch dadurch gekennzeichnet, dass die Poren sämtlich von aussen zugänglich sind, dass also kein im Inneren des festen Körpers für sich abgeschlossenes Porensystem entsteht. Diese Eigenschaften lassen die Pseudomorphosen besonders geeignet erscheinen als Katalysatoren. So ist beispielsweise bekanntlich der Ammoniakkontakt auch eine Pseudomorphose, deren besonders günstige Struktur durch den Aktivator Al_2O_3 auch für höhere Temperaturen stabilisiert wird.- Aber nicht nur infolge dieser besonders günstigen Struktur kann eine bessere katalytische Wirksamkeit von Pseudomorphosen hervorgerufen werden, sondern auch durch das Auftreten von Begrenzungsflächen (äusserlich oder auch im Inneren des Polykristalles), die sich unter üblichen Bedingungen gar nicht oder nur selten ausbilden. Es ist durchaus denkbar, dass solche Flächen durch besondere Aktivität ausgezeichnet sind. Steigt ihre Zahl, so steigt damit auch die Wirksamkeit des Kontaktes. - Es können also grundsätzlich zwei verschiedene Ursache für die gute Wirksamkeit der Pseudomorphosen verantwortlich gemacht

91928

werden, die sich selbstverständlich auch überlagern können. Im Nachstehenden sollen nun die Untersuchungsergebnisse der Wolframsulfidpseudomorphosen geschildert werden, die einen Beitrag zum Wirkungsmechanismus geben konnten.

Es wurden zunächst zwei Wolframsulfide untersucht, die als "WS_2 grob" und "WS_2 fein" bezeichnet waren. Die Pseudomorphosennatur liess sich an dem Präparat "WS_2 grob" leicht nachweisen. Unter dem Mikroskop erkennt man nämlich, dass es aus gut ausgebildeten Kristallen besteht, die man vom kristallographischen Standpunkt aus als Einkristalle bezeichnen würde. Dass aber hier keine Einkristalle vorliegen können, lehrt sofort die Röntgenaufnahme, die verbreiterte Debye-Scherrer-Kreise liefert, die darauf hinweisen, dass die Substanz sehr fein kristallin sein muss. Die unter dem Mikroskop sichtbaren Kristalle sind also in Wirklichkeit Polykristalle und aus sehr kleinen, unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegenden Einkristallen aufgebaut. Beide Präparate (grob und fein) zeigen die Interferenzen des hexagonalen WS_2 mit den Elementarabmessungen $a = 3{,}18$; $c = 12{,}5$ Å. Die Identifizierung erfolgte einerseits durch Vergleich mit den von van ARKEL (Rec.d.trav.chim.d.Pays-Bas 45, 437 (1926)) angegebenen Zahlenwerten, andererseits durch Vergleich mit der Röntgenaufnahme eines durch Zusammenschmelzen von W + 2S hergestellten Wolframdisulfids. Ausserdem wurde noch eine Röntgenaufnahme von Molybdänglanz (MoS_2), der mit WS_2 isomorph und mit ganz ähnlichen Elementarabmessungen kristallisiert, zum Vergleich herangezogen. Es ergab sich die zu erwartende Übereinstimmung.

Es wurde nun zur Bestimmung der Teilchengrösse und Form nach dem von v.Laue[1] angegebenen Rechnverfahren und den vom Verfasser zum Teil gemeinsam mit H.Pelzer[2] ausgearbeiteten Methoden gesehritten. WS_2 kristallisiert in einem Schichtengitter, das durch Fig.1 dargestellt wird. In dieser Figur ist ein Schnitt durch das Gitter senkrecht zur Basis schematisch gezeichnet. Es wechseln Ebenen, die nur mit S-Atomen und solche, die nur mit W-Atomen besetzt sind, ab. Fig.2 zeigt das Raumgittermodell. Man sieht nun, dass die Abstände zweier mit

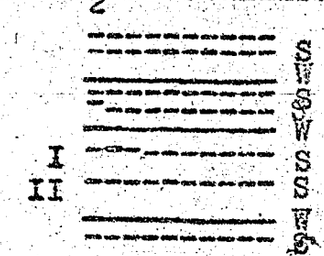


Fig.1

1) M.v.Laue, Z.f.Krist. 64, 125(1926)
2) R.Brill, Z.f.Krist. , R.Brill u.E.Pelzer, ebenda 72, 398(1929); 74, 147(1930); R.Brill ebenda 75, 217(1930).

Schwefelatomen besetzter Ebenen I und II (Fig.1) besonders gross sind. Infolgedessen findet parallel zu diesen Ebenen sehr leicht eine Abgleitung von Gitterebenen statt. Alle Kristalle, die im Schichtengitter kristallisieren, sind daher weich und biegsam und zeigen die Basisebene besonders ausgeprägt, d.h. sie kristallisieren in Form von Blättchen , wie z.B. Graphit. Auf Grund dieses Gittertypus ist daher zunächst anzunehmen, dass auch die submikroskopisch kleinen WS_2-Kriställchen , aus denen die Kontakte bestehen die Form von dünnen Blättchen besitzen. Man hat also zur Beschreibung der Teilchenform das übliche hexagonale Achsensystem zu wählen bei dem die beiden gleich langen, miteinander einen Winkel von 60° einschliessenden Achsen a und b senkrecht auf einer dritten (c) stehen.

Dann ergibt sich die Ausdehnung der Teilchen in der Richtung c aus der Beziehung

$$m_3 c = \frac{\lambda}{4\pi \eta_{001}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wobei m_3 angibt, wie oft sich die Elementarkörperlänge c in einem Teilchen wiederholt und η_{001} den η-Wert einer Interferenz mit den Indices 001 bedeutet. Die η-Werte sind nach der bei R.Brill und H.Pelzer angegebenen Methode[1] aus der Halbwertsbreite der Interferenzen zu ermitteln. Wir erhalten in unserem Falle folgende Werte

Tabelle I.

Indices	Halbwertbreite gemessen	Halbwertbreite korrigiert	η
00 1	0,39	0,39	$1{,}21 \cdot 10^{-3}$
100) 101)	0,80	0,80	$2{,}25 \cdot 10^{-3}$
103	1,30	1,28	$3{,}67 \cdot 10^{-3}$
105	1,4	1,37	$3{,}84 \cdot 10^{-3}$
-008) 112)	0,5	0,47	$1{,}17 \cdot 10^{-3}$
107) -008)	0,6	0,57	$1{,}45 \cdot 10^{-3}$
108	0,6	0,57	$1{,}32 \cdot 10^{-3}$
0010) 109)	-	-	-
207 212)	0,8	0,75	$1{,}45 \cdot 10^{-3}$
208) 0012)	0,9	0,84	$1{,}53 \cdot 10^{-3}$
214	1,22	1,16	$2{,}18 \cdot 10^{-3}$

- 4 -

1) Röntgenogr. Teilchengrössenbest. III. Z.f.Krist.

Wir berechnen mit Hilfe der Formel (1) zunächst m_3 und erhalten aus $\eta_{002} = 1{,}21 \cdot 10^{-3}$ den Wert $m_3 = 8$. Derselbe Wert ergibt sich aus η_{008}, wenn man voraussetzt, dass diese Interferenz nicht durch die unmittelbare Nachbarschaft von $\langle 112 \rangle$ gestört ist. Den Wert für m_3, d.h. die Zahl, die angibt, wie oft die Elementarkörperlänge a in Richtung der a-Achse in einem Teilchen sich wiederholt, errechnet sich aus:

$$m_1 = \sqrt{\frac{\frac{1}{0{,}563 a^4}\left\{(h_1+\tfrac{1}{2}h_2)^2+(\tfrac{1}{2}h_1+h_2)^2\right\}}{\frac{16\pi^2}{\lambda^2}\eta^4\left\{\frac{4}{3a^2}(h_1^2+h_2^2+h_1h_2)+\frac{h_3^2}{c^2}\right\}-\frac{h_3^2}{m_3^2 c^4}}} \qquad (2)$$

Diese Gleichung, in der a und c die Elementarkörperkanten, h_1, h_2, h_3 die Müllerschen Indices der betrachteten Reflexion und λ die Röntgenwellenlänge bedeuten, ergibt sich aus den Laue'schen Fundamentalgleichungen:

$$\eta = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\sum_i \left(\frac{b_i G}{m_i}\right)^2}, \quad G = \frac{\sum h_i b_i}{h_i b_i}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

in denen die b_i die Vektoren des Gitters bedeuten, wenn man $a_1 = a_2$, $\sphericalangle a_1 a_2 = 60^\circ$, d.h. $b_1 = b_2 = \frac{2}{a\sqrt{3}}$, $(b_3) = \frac{1}{c}$ setzt. Mit Hilfe von (2) errechnen sich folgende Werte für m_1, wenn man für m_3 den oben gefundenen Wert 8 einsetzt.

Tabelle II.

Interferenz	η	m_1
103	$3{,}67 \cdot 10^{-3}$	11 bis 12
105	$3{,}84 \cdot 10^{-3}$	9
207	$1{,}45 \cdot 10^{-3}$	32
108	$1{,}32 \cdot 10^{-3}$	32
107	$1{,}45 \cdot 10^{-3}$	26
214	$2{,}18 \cdot 10^{-3}$	24

Wie sich aus Tabelle II ergibt, würden die m_1-Werte, die aus den Interferenzen 207, 108, 107 und 214 berechnet sind, hinreichende Übereinstimmung zeigen. Jedoch weicht der aus 103 und 105 berechnete Wert von diesem deutlich ab. Es fällt nun bei der Betrachtung der Röntgenaufnahmen in die Augen, dass die Interferenz 103 besonders stark verbreitet ist. Gerade diese starke Verbreiterung von 103 ist aber durch die Teilchenform zu erklären. Es ist daher die Abweichung