im berechneten m_1-Wert keineswegs zu vernachlässigen, es muss vielmehr geschlossen werden, dass die Teilchenform mit $m_3=8$ nicht richtig wiedergegeben ist. Man kann nun m_3 noch auf anderem Wege bestimmen: In Gleichung (2) kommen die beiden Unbekannten m_1 und m_3 vor. Diese beiden Zahlen sollen sich aus den η-Werten aller möglichen Interferenzen gleich gross berechnen. Daher kann man Gleichung (2) für zwei Interferenzen mit den Indices $h_1\ h_2\ h_3$ und $h_1'\ h_2'\ h_3'$ und den zugehörigen Werten η und η' ansetzen und aus diesen zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten m_1 und m_3 ausrechnen. Es ergibt sich dann für m_3:

$$m_3 = \frac{1}{c^2 K}\sqrt{\frac{h_0\, h_3'^2 - h_0' h_3^2}{\eta^2 h_{00}' h_0 - \eta'^2 h_{00} h_0'}} \quad , \quad K = \frac{4\pi}{\lambda} \qquad (3)$$

wobei $h_0 = (h_1 + \frac{h_2}{2})^2 + (\frac{h_1}{2} + h_2)^2$

$$h_{00} = \frac{4}{3a^2}\,(h_1^2 + h_2^2 + h_1 h_2) + \frac{h_3^2}{c^2}$$

gesetzt ist. Die entsprechenden Ausdrücke für die gestrichenen Indices ergeben h_0' und h_{00}'. Es ist interessant, dass sich für m_3 aus η_{107} und η_{207} der Wert 7 berechnet in guter Übereinstimmung mit dem oben aus η_{002} und η_{008} gefundenen Wert.

Hochdruckversuche
Lu 558

(87)

10.März 1943 Tro/Eb

Zurück an
Vorzimmer Dr. Dr. Pier

Einfluss des Rückführverhältnisses bei der 250 at Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Tonerde-Terrana Kontakt 8688.

In 2 Versuchen wurde mit Kat. 8688 und Kat. 8753 (Typ 8688) der Einfluss des Rückführverhältnisses bei der Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl untersucht und folgende Ergebnisse erhalten:

a) Kat. 8688 (siehe Abb. 1)

Rü	ohne	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4	Rü
A-Mittelöl	100	80	75	66	50	33	25	20	0
B-Mittelöl	0	20	25	23	50	66	75	80	100
160°-Bi-Konzentration	33	31	30	29	28	27	29	33	34
160°-Bi-Leistung	0,31	0,29	0,28	0,26	0,26	0,24	0,27	0,30	0,31
V/V+Bi	35,5	28,2	25,3	-	25,9	23,1	27,4	25,8	-
% - 100° im Bi	42	40	40	42	40	38	34	30	44
Gew.% Aromaten	39	42,5	42,5	42,5	46	46,5	49	52,5	51
Naphthene	46	42,5	42,0	42,0	38,5	36,5	32	31	29
O.Z. Motor	77,4	77,7	78,3	78,2	78,3	78,3	78,8	78/	78,5
+ 0,12 Pb	91,5	89	89	88,5	88,3	89,8	89,3	92,3	91

b) Kat. 8753 (Typ 8688) (siehe Abb.2)

Rü	ohne	4:1	3:2	1:1	2:3	1:4	Rü
A-Mittelöl	100	80	60	50	40	20	0
B-Mittelöl	0	20	40	50	60	80	100
160°-Bi-Konzentration	40	34	35	31	34	36	40
160°-Bi-Leistung	0,34	0,30	0,31	0,28	0,30	0,32	0,35
V/V+Bi	37	35	33	26	29,5	29,1	26,4
% - 100° im Bi	46	40	41	44	40	34	35
Gew.%-Aromaten	42	44	48	46	51	52	53
Naphthene	44	42	38	40	35	32	32
OZ.Motor	76,8	77	77,5	78	78	78,5	78,6
+0,12 Pb	90,2	91	89	92	91	89,5	88,6

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Aus den abgeschlossenen Versuchen ist zu entnehmen, dass beim Fahren von reinem A-Mittelöl und reinem B-Mittelöl die Benzinkonzentration im Anfall und dadurch die Leistung wesentlich höher ist als bei einem Rückführverhältnis von 3:2, 1:1 und 2:3. Die Kurve (in Abb. 3) zeigt in diesem Gebiet ein ausgeprägtes Minimum. Dieser eigenartige Verlauf der Kurve kann wie folgt gedeutet werden:
Die Verminderung der Benzinkonzentration mit zunehmender B-Mittelölrückführung hängt mit der abnehmenden Phenolkonzentration im Einfüllprodukt zusammen. In einem früheren Versuch wurde festgestellt, dass beim Fahren von phenolhaltigem Mittelöl die Phenole einen wesentlichen Anteil an der Benzinbildung haben. Daher wird bei der Verarbeitung von reinem A-Mittelöl eine hohe Benzinleistung bei einer jedoch hohen Vergasung erreicht. Durch Zugabe von B-Mittelöl zum Einfüllprodukt wird die Phenolkonzentration verringert und die Spaltung geht zurück. Andererseits wurde gefunden, dass bei der Verarbeitung von Phenolen die Kontaktaktivität verringert wird. Durch weitere Erhöhung des B-Mittelölgehaltes wird zwar der Anteil der Phen. an der Benzinbildung kleiner jedoch wird auch der kontaktschädigende Anteil der Phenole geringer, die Benzinleistungskurve steigt wieder an.

Die Aromatenkonzentration im Benzin wächst mit steigendem B-Mittelölgehalt linear an, während die Naphthene geradlinig abnehmen. Der Paraffingehalt im Benzin zeigt keine grossen Schwankungen. Ausserdem wird mit steigendem B-Mittelölgehalt noch eine Abnahme der leichtsiedenden Anteile im Benzin beobachtet, sodass die Oktanzahlen trotz starkem Aromatenanstieg im Benzin sich nur um 2 Einheiten erhöhen.

Bemerkenswert ist, dass mit steigendem B-Mittelölgehalt im Einspritzprodukt die Vergasung nahezu linear abnimmt.

Durch Rückführen von B-Mittelöl wird der Endpunkt des Aromatisierungs-B-Mittelöles herabgesetzt.

gez. Trofimow

Gemeinsam mit:

Dr. Peters, Dr. Fürst,
Dr. Günther, Dr. Meier,
Dr. Mensée Dr. Dehn,

Dr. v. Füner

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Tabelle 1

Einspritz-Produkt	P 1271 v. 28.6.42
Spez. Gewicht	0,978
Anilinpunkt	-23
Siedegrenzen	212/331
Phenolgehalt	17,0
Kontakt	8688
Druck	250 atü
Temperatur	26,5 MV
Durchsatz	1,0
Gas : Öl	2,0

Rü	ohne	4:1	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4	nur Rü
% A-Mittelöl	100	80	75	66	50	33	25	20	0
% B-Mittelöl	0	20	25	33	50	66	75	80	100
Spez. Gewicht	0,876	0,873	0,876	0,873	0,872	0,870	0,873	0,866	0,856
Benzinkonzentration	33	31	30	29	28	27	28	33	34
Leistung	0,31	0,29	0,28	0,26	0,26	0,24	0,27	0,30	0,31
% Vergasung/B+V	35,5	28,2	25,3	33,1	25,9	23,1	27,4	25,8	30,6
Gew.% C_4 im Gas	24	-	-	-	-	-	-	-	-
% i C_4 im Gesamt-C_4	14	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzin spez. Gewicht	0,775	0,785	0,780	0,781	0,787	0,790	0,792	0,793	0,787
AnilinpunktI/II	10/47	6/47	6/47	6/47	2/47	2/48	0/49	1/49	0/51
Siedebeginn	45	75	42	38	40	42	43	55	42
% - 70	8	3	5	7	5	6	6	2	8
% - 100	42	40	40	42	40	36	34	30	44
% - 150	97	95	94	91	91	90	90	92	90
% - 160	98	97	97	95	96	95	94	96	95
Endpunkt	160	160	164	170	165	167	166	169	172
Zusammensetzung									
Paraffine	14	12,5	13,5	13,5	13,5	15	16,5	15	17
Naphthene	46	42,5	42	42	28,5	36,5	32	31	29
Aromaten	39	42,5	42,5	42,5	46,0	46,5	49	52,5	51
Ungesättigte	1	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5	1,5	3
O.Z. Mot.	77,4	77,7	78,3	78,2	78,3	78,3	78,8	78,0	78,5
Mot. + 0,12Pb	91,5	89	89	88,5	88,3	89,8	89,3	92,3	91
Mittelöl spez. Gewicht	0,920	0,925	0,918	0,912	0,911	0,905	0,904	0,906	0,890
Anilinpunkt	-17	-21,5	-21,5	-12,5	-15,5	-14,5	-14	-15	-12
Endpunkt	315	325	310	-	325	330	335	308	285
Betriebsstunden					22				

Grenblatt

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Tabelle 2.

Einspritz-Produkt	P 1271 v. 4.8.42.						
Spez.Gewicht	0,982						
Anilinpunkt	-26						
Siedegrenzen	238/325						
Phenolgehalt	17,0						
Kontakt	8753 (Typ 8688)						
Druck	250 atü						
Temperatur	26,5 MV						
Durchsatz	1,0						
Gas : Öl	2,0						
Rü	ohne	4:1	3:2	1:1	2:3	1:4	nur Rü
% A-Mittelöl	100	80	60	50	40	20	0
% B-Mittelöl	0	20	40	50	60	80	100
Spez.Gewicht	0,865	0,870	0,868	0,870	0,868	0,870	0,856
Benzinkonzentration	40	34	35	31	34	36	40
Leistung	0,34	0,30	0,31	0,28	0,30	0,32	0,35
% Vergasung/B+V	37	35	33	26,0	29,5	29,1	26,4
Gew.% C_4 im Gas	15	-	-	19	-	-	16
% i C_4 im Gesamt-C_4	18	-	-	30	-	-	27
Benzin spez.Gewicht	0,782	0,788	0,790	0,788	0,792	0,797	0,795
Anilinpunkt I/II	6/46	4/48	2/48	2/47	4/49	-1/49	-1/53
Siedebeginn	55	48	55	51	47	48	44
% - 70	4	5	3	4	6	5	5
% -100	46	40	41	44	40	34	35
% -150	95	92	93	92	93	92	90
% -160	98	96	96	95	95	96	93
Endpunkt	160	162	162	165	163	165	168
Zusammensetzung							
Paraffine	13	13	13	13	13	15	14
Naphthene	44	42	38	40	35	32	32
Aromaten	42	44	48	46	51	52	53
Ungesättigte	1	1	1	1	1	1	1
O.Z. Mot.	76,8	77,0	77,5	78	78	78,5	78,6
Mot. + 0,12Pb	90,2	91	89	92	91	89,5	88,6
Mittelölspez.Gewicht	0,932	0,925	0,920	0,910	0,910	0,920	0,900
Anilinpunkt	-26	-24	-26	-17	-18	-28	-16
Endpunkt	335	332	320	330	332	330	312
Ofen/Datum							
Betriebsstunden				18			
Ofenblatt				4728			

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Rü 1:1 | ohne Rü | Rü 4:1 | Rü 3:2 | Rü 2:3 | Rü 1:4 | Rü allein | ohne Rü | Rü 1:1

A-Mö.: B-Mö. = 50:50 | 100:0 | 80:20 | 60:40 | 40:60 | 20:80 | 0:100 | 100:0 | 50:50

T = 26,5 MW
Du = 1,0
Gas x 2
CS_2: 0,5%

Abb. 1.

37% 33% 39% 33% 30% 29% 26% 39% 32%

% 100° im Bi — 160°-Bi-Ustg. — 160°-Bi-Konz. — AP-B'Mi' 80

40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40 -50 0,40 0,30 0,20 -50 -40 -30 -20

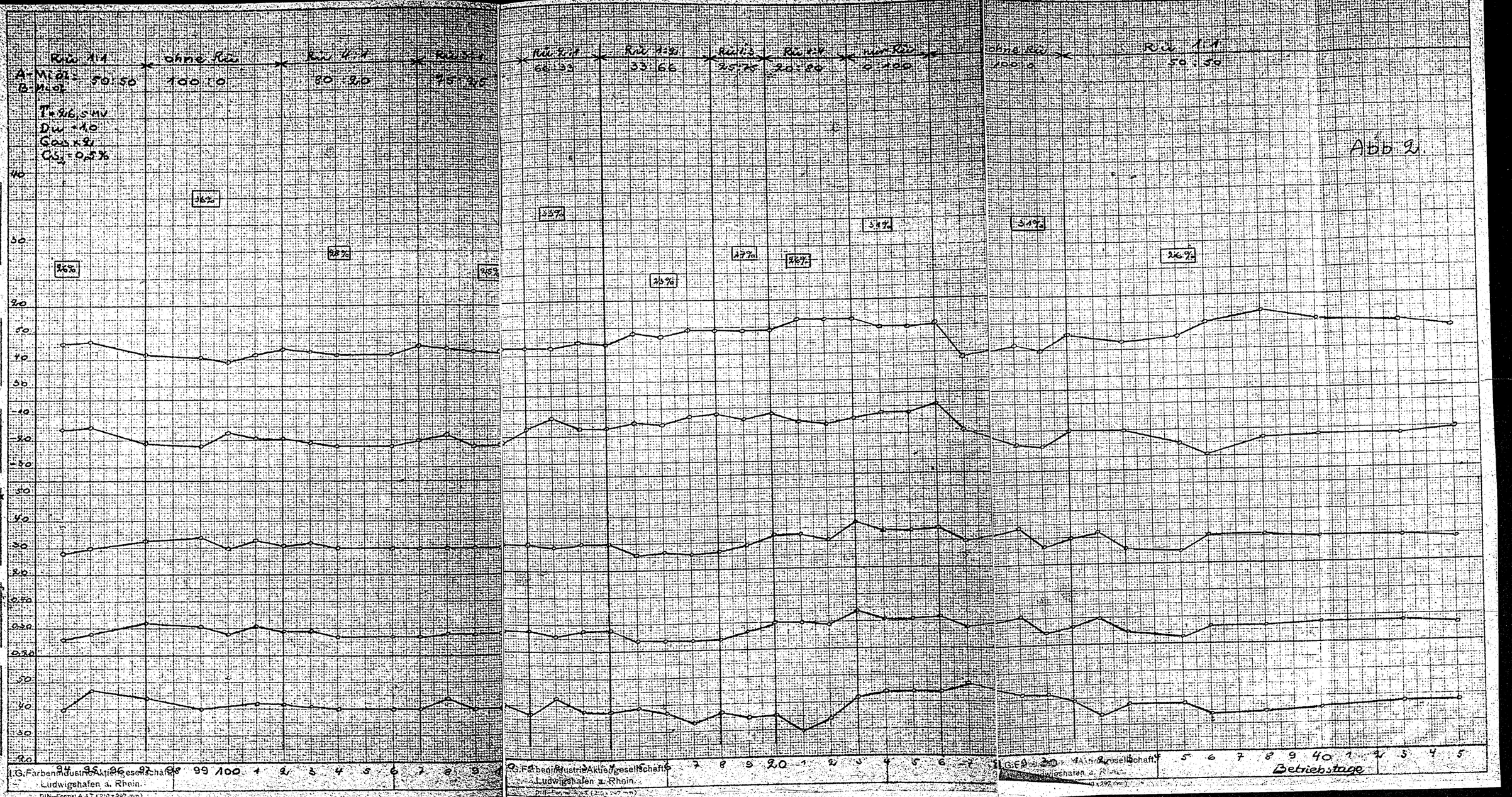
1 3 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34

Versuchstage

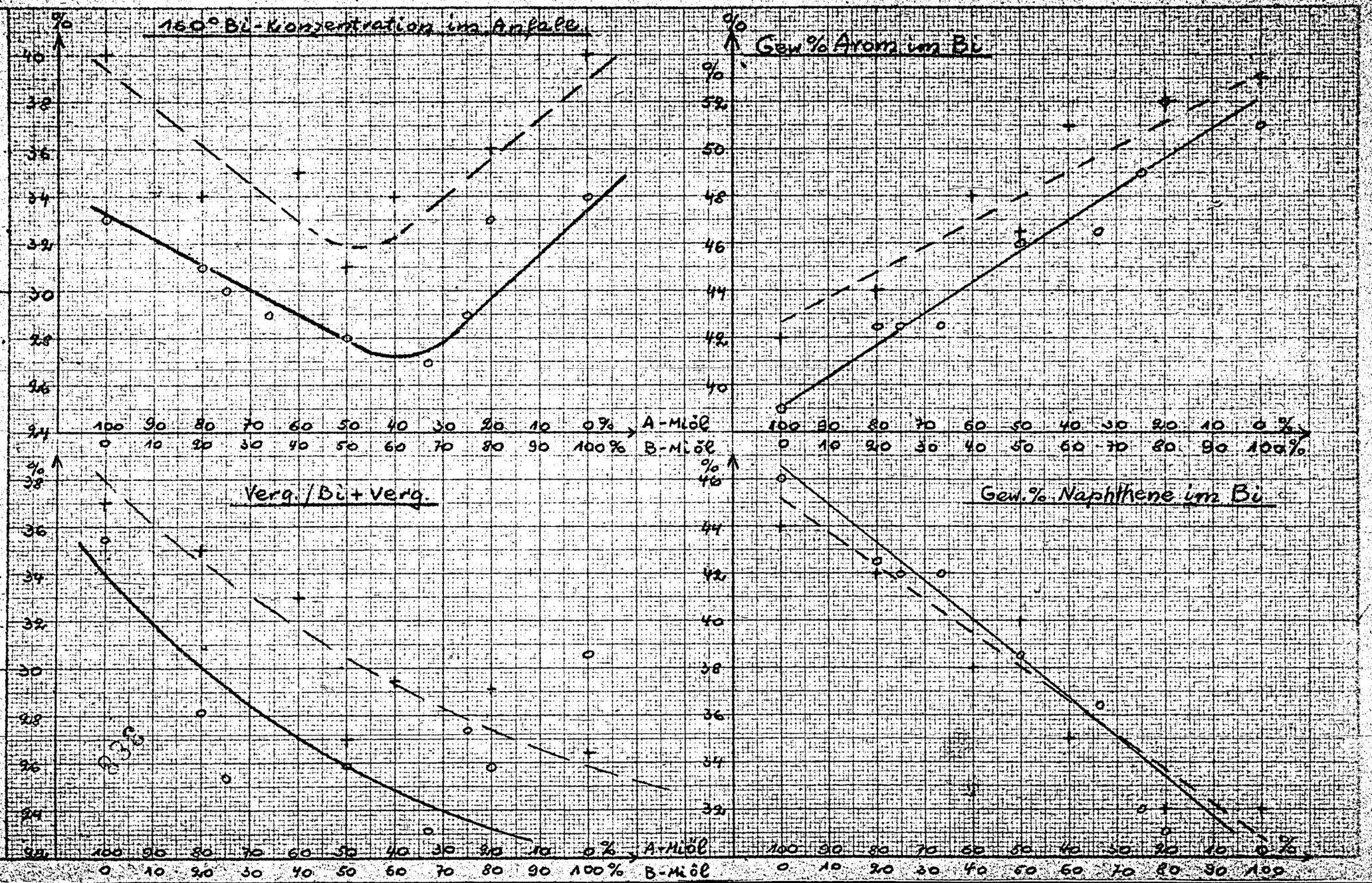
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

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


Rw 1:1
ohne Rw
Rw 1:2
Rw 1:3
A-Mi-Öl: 50 50
B-Mi-Öl:
T = 26,5 mV
Dw = 1,0
Gew.% Arom
CS2 = 0,5%
Abb 2.
% - 100° im Bi
160°-Bi-Ltg.
160°-Bi kompl.
ARB-Mi-Öl
Gew.% Arom
V/V+Bi
Betriebstage
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Kat 8688 Kat 8753 / Typ 8688



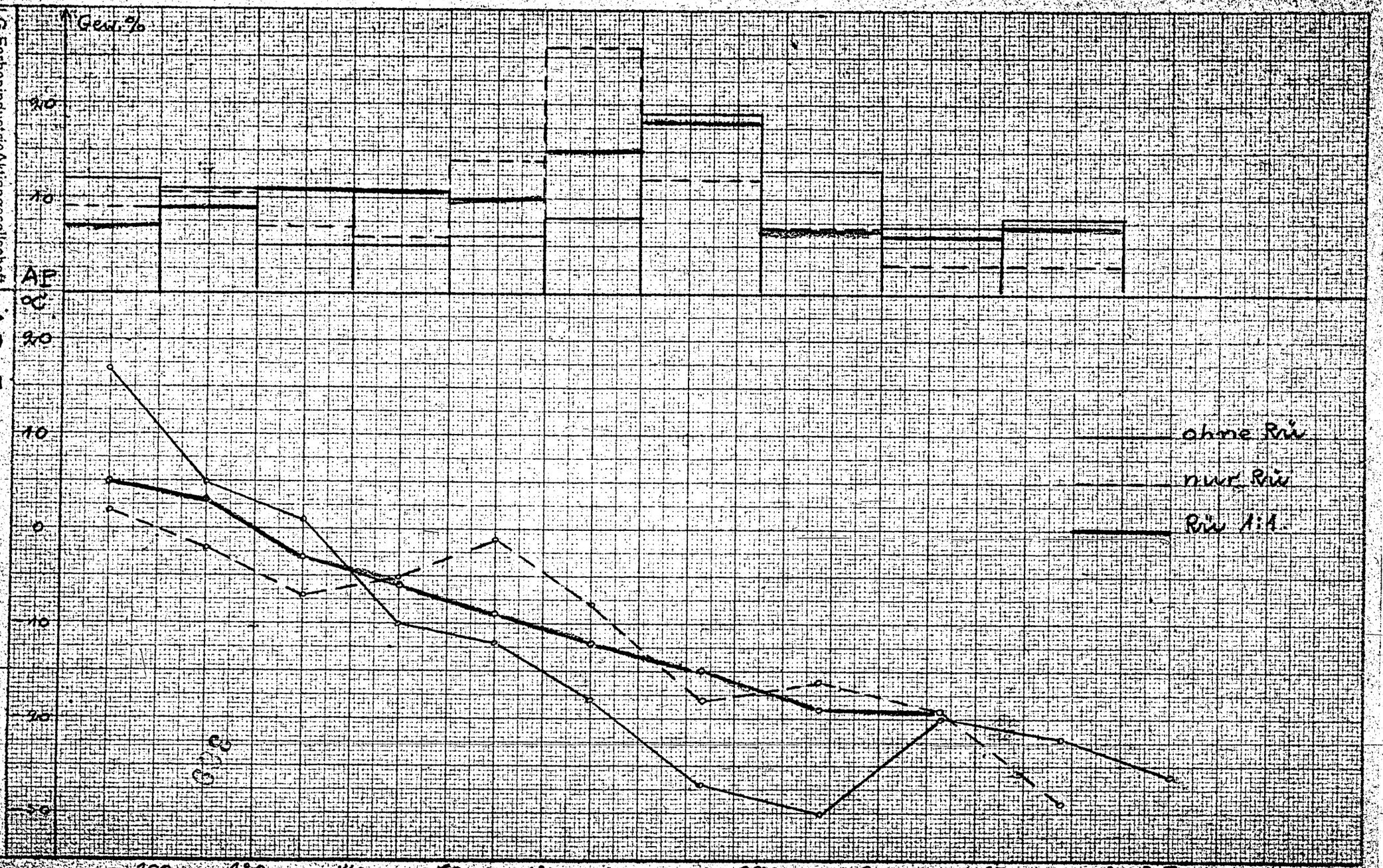
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Abb. 3.

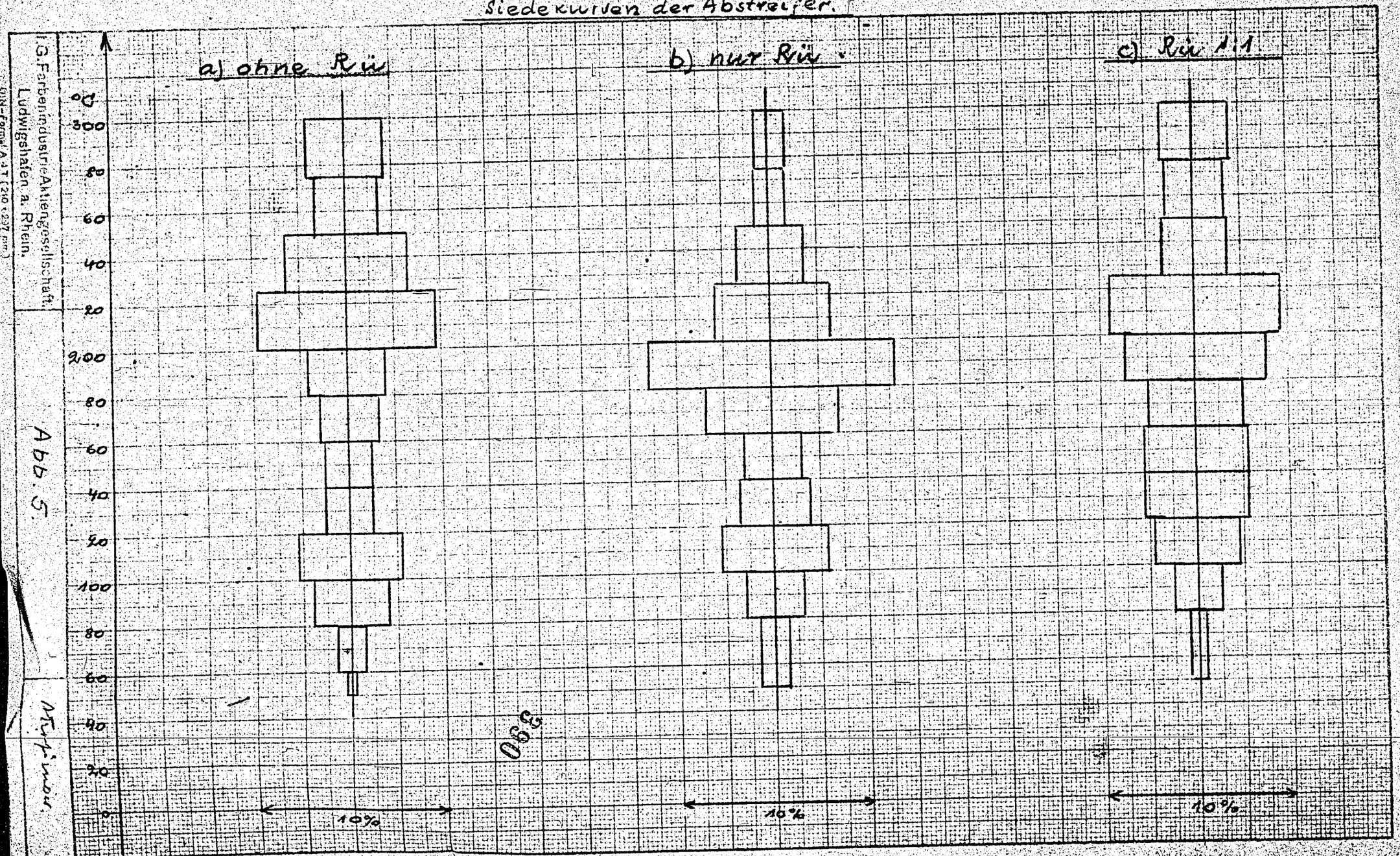
A. Fr. / Arom

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

AP-Fraktionen Abb. 4.



Siedekurven der Abstreifer.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

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

Abb. 5.

Atmosphäre

Hochdruckversuche
Ln/558

4. 3. 1943. Tro/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pl

Aromatisierung bei 250 atü mit Tonerde-Terrana-Kontakt vom Typ 8688.

(Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl + Sumpfbenzin aus Scholven.

In einem 37-tägigen Versuch wurde das Sumpfmittelöl (165-325°) mit und ohne Sumpfbenzinzusatz (bis 160°) aus Scholven über Kontakt 8836 (90 Teile aktive Tonerde, 10 Teile Terrana HF, 10 Cr_2O_3, 1 ZnO und 1,5 MoO_3) verarbeitet. In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten Ergebnisse aus den einzelnen Versuchsperioden zusammengefaßt und den Ergebnissen der 7019-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl aus Scholven mit und ohne Sumpfbenzinzusatz gegenübergestellt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Kontakt	8836	7019	8836	7019	8836	7019	8836	
S-Öl >160 : S Bi - 160	100 : 0		85 : 15		77,5 : 22,5		50:50	25:75
Temperatur °V	26,5	27	26,5	27	26,5	27	26,5	
160°-Benzin								
Konzentration im Anfall	30	30	40	37	45	39	61	81
Leistung	0,28	0,27	0,37	0,34	0,40	0,38	0,58	0,80
Neuleistung	0,28	0,27	0,22	0,19	0,18	0,16	0,08	0,05
% Verg./Bi + Verg.	28,0	24,0	19,2	21,1	16	—	9	8
% - 100°	40	21	43	34	38	38	40	35
Gew.% Aromaten	42	60	33	48	30	47	27	25
O.Z. Motor Meth.	77	80	74	76	73	—	71	69
AP. B-Mittelöl	-14	-27	-25	-19	-13	-17	12	-11

In einem anderen 17-tägigen Versuch wurde das Sumpfmittelöl in Mischung mit Sumpfbenzin E.P. 200° (73 % bis 160°) über denselben Kontakt aromatisiert, hierbei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

S'Bi-Öl >165 : S-Bi -200°	100 : 0	33 : 66	S-Bi -200°
% >165 : % - 165°	100 : 0	68 : 32	27 : 73
Temperatur MV	26,0	26,0	26,0
160°-Benzin			
Konzentration im Anfall	33	46	86
Leistung	0,31	0,43	0,64
Neuleistung	0,31	0,11	0
% Verg./Bi + Verg.	25,1	16,1	10,6
Verg./Einspritzung	10,4	8,2	7,6
% - 100°	40	42	60
Gew.% Aromaten	46	23	9
O.Z. Motor Methode	77,5	74,5	74
AP. B-Mittelöl	-13	-1	+ 43

Bei konstantem Durchsatz (1,0) und konstanter Temperatur (26,5 bezw. 26,0 MV) wurde mit steigendem Sumpfbenzinzusatz von 0 bis 75 % im Einspritzprodukt - folgendes festgestellt:

a) eine Abnahme der Aromatenkonzentration im Benzin bei gleichzeitiger Abnahme der Benzinoktanzahl,

b) ein Ansteigen der Gesamtbenzinleistung und der Vergasung bezogen auf die Benzinneuleistung,

c) eine Abnahme der Benzinneuleistung,

d) eine Abnahme der Gesamtvergasung (V/V + Bi); die Vergasung auf Einspritzung zeigte nur eine Abnahme von etwa 11% auf 7%.

Die erhaltenen Benzine waren testgerecht.

Die erhaltenen Werte der Benzinkonzentration, Leistung und Vergasung zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der 7019-Aromatisierung. Ein Unterschied besteht nur in der Benzinzusammensetzung und im Gehalt der bis 100° siedenden Anteile im Benzin. Die über den Tonerdekontakt erhaltenen Benzine enthalten bedeutend mehr Leichtsiedende als die 7019-Benzine, sie sind jedoch ärmer an Aromaten, so daß die Klopfwerte um 1-3 Einheiten niedriger als die der 7019-Benzine sind.

Beim Fahren von Sumpfbenzin mit Endpunkt 200° wurden 86 % 160° Benzin mit 60 % bis 100° siedenden Anteilen erhalten. Das Benzin hat 9 % Aromaten, 35 % Paraffine und 55 % Naphthene und eine Klopfzahl nach Motor-Methode 74, mit 0,12 Blei 89,5. Die Teste waren einwandfrei. Die Vergasung auf Einspritzung betrug 7,6 %.

Es kann angenommen werden, daß durch Erhöhung des Durchsatzes die Benzinneuleistung nur unwesentlich zurückgeht und die Vergasung bezogen auf Benzinneuleistung ungefähr konstant bleibt. Im Gegensatz zu Kat. 7019 arbeitet der Tonerdekontakt bei 0,5 bis 1,0 MV tieferer Temperatur, so daß eine Erhöhung des Durchsatzes bei gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur durchaus möglich ist, ohne daß der Kontakt dabei an Aktivität einbüßt.

Ein direkter Vergleich der Sumpfbenzinaromatisierung mit Versuchen zur Druckraffination von Sumpfbenzin Scholven über Kontakt 7360 und 8376 ist nicht möglich, da im vorliegenden Versuch das Sumpfbenzin bis 200° verwendet und eine 6 MV höhere Temperatur angewandt wurde als bei der üblichen Raffination. Es wird ein gut raffiniertes Benzin jedoch bei einer hohen Vergasung von 7,6 gegenüber 1-2 % bei gewöhnlichem Raffinationsversuch erhalten. Es erscheint jedoch aussichtsreich mit dem Kat. 8688 bei niedrigeren Temperaturen Versuche zur Sumpfbenzinraffination auszuführen.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Günter
" v.Füner
" Fürst
" Meier
D'Ch. Lajus.

gez. Trofimow

Einspritzprodukte.

In nachfolgender Tabelle sind die wesentlichen Eigenschaften der Einspritzprodukte zusammengestellt:

Versuch I.

Ausgangsöl	P 1271 vom 14.8.42	P 1421 vom 6.7.42	P 1420 +P1421 (1:2)	P 1420 +P 1421 (2:1)	P 1420 + 1421 (9:1)	P 1420
Rückführung	1:1	ohne	1:1	2:1	4:1	keine
Spez. Gewicht	0,982	0,935	0,880	0,844	0,806	0,742
Anilinpunkt	- 26	- 10	0	+ 8	+ 22	35/52
Phenole	20	15	3,3	--	--	--
Siedebeginn °C	238	72	78	76	65	40
% - 150	--	13	20	45	70	--
% - 160	--	15	22,5	50	75	--
% - 180	--	20	27	59	81	--
Endpunkt °C	325	332	335	330	310	148/99

Versuch II.

Ausgangsöl	P 1271 vom 21.10.42	P 1271 + P 1305 (1:2)	P 1305 vom 24.11.42
Rückführung	1 : 1	3 : 1	ohne
Spez. Gewicht	0,970	0,868	0,760
Anilinpunkt	- 20	+ 8,5	+ 45
Phenole	24,1	8,8	0,2
Siedebeginn °C	200	52	46
% - 150	--	28	69
% - 160	--	32	74
% - 180	--	40	88
Endpunkt °C	330	323	197
			Aromaten: 7,0 O.Z.Motor: 68 " " + 0,12 Pb: 87,5

Versuch' orieht.

Betriebs-stunden	Versuchsverlauf
	Versuch I (vgl. Abb. 1).
	Der Versuch wurde mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven (P 1271) + Rückführung über 160° aus einem vorhergehenden Aromatisierungsversuch im Verhältnis 1:1, im 200 wom-Ofen mit 0,5 % Schwefelkohlenstoffzusatz, bei 26,0 MV, Durchsatz 0,8, 250 atü Gesamtdruck und 2 cbm H_2 pro 1 kg Einspritzung angefahren.
48	Der Durchsatz wurde auf 1,0 erhöht.
98	Die Temperatur wurde auf 26,3 MV erhöht.
216	Die Temperatur wurde auf 26,5 MV erhöht.
248	umgestellt auf S-Bi + S-Mi Scholven (P 1421), ohne Rückführung, im geraden Durchgang. Der 160° Sumpfbenzin-Durchsatz betrug 0,15.
500	Der Sumpfbenzinzusatz im Einspritzprodukt wurde auf 22,5 % erhöht. Der S-Bi-Durchsatz = 0,23.
580	Erhöhung des Sumpfbenzinzusatzes auf 50 %, bei einem Rückführverhältnis von 2:1, S-Bi-Durchsatz = 0,50.
740	Im Einspritzprodukt 75 % S-Bi, Rückführung 4:1, S-Bi-Durchsatz 0,75.
850	umgestellt auf P 1271 + Rückführung über 160° 1:1.
908	Der Versuch wurde abgestellt.
	Versuch II.
	Der Versuch wurde genau so angefahren wie bei Versuch I.
40	Der Durchsatz wurde auf 1,0 erhöht.
135	Umgestellt auf 33 % S-M'Öl >165° + 66 S'Bi -200°.
210	Rückführung 3:1, S-Bi-Durchsatz 0,32. Nur S-Bi bis 200°.
340	umgestellt auf S-Mittelöl + Rü 1:1; wegen Betriebstörung ausgebaut.

Beim ersten Versuch hatte der Kontakt zum Schluß beim Fahren mit Sumpfmittelöl nur noch 75 % seiner Anfangsaktivität, was möglicherweise auf den mehrfachen Wechsel der Einfüllprodukte zurückzuführen ist.

Diskussion der Versuchsergebnisse, Versuch I.

(Hierzu vgl. das Kurvenblatt Abb. 1 und Tabelle 1).

a) Mittelöl allein. Mit einer durchschnittlichen Leistung von 0,28 und einer Vergasung von 28 % bezogen auf Benzin + Vergasung wurde ein 165°-Benzin erhalten, das 42 Gew.% Aromaten, 40 % -100° und eine Oktanzahl nach Motormethode 77 aufwies.

b) S-Bi + Mi Scholven - P 1421. Das Einspritzprodukt enthält 15 % bis 160°. Es wurde ein Benzin mit 33 % Aromaten bei einer Leistung von 0,37 erhalten. Die Benzinneuleistung errechnet sich (unter der Annahme, daß von dem mit der Einspritzung schon eingeführten Benzin nichts vergast wird) zu 0,22. Die Anteile bis 100° betragen 43 %. Das Benzin hat eine Oktanzahl nach Motormethode 74, mit 0,12 Blei 89.

c) P 1421 + S-Bi bis 160° (P 1420) im Verhältnis 2:1. Die Einspritzung hat 22,5 % bis 160° siedende Anteile. Bei einer Vergasung von ca. 16 % und einer Gesamtleistung von 0,40 erhält man ein Benzin mit 30 % Aromaten (OZ. Motor 73, + 0,12 Blei 88,5) und 38 % - 100°. Die Benzinneuleistung beträgt 0,18.

d) P 1421 + P 1420 im Verhältnis 1:2. Die Einspritzung hat 50 % bis 160° siedende Anteile. Bei einer Gesamtbenzinleistung von 0,58 (Benzinneuleistung 0,08) und einer Vergasung von 9,0 % wurde ein Benzin mit 27 % Aromaten und 40 % - 100° erhalten. OZ. Motor 71, mit 0,12 Blei 86.

e) P 1421 + P 1420 im Verhältnis 1:9. Die Einspritzung hat 75 % bis 160° siedende Anteile. Die Benzinneuleistung beträgt nur noch 0,05. Das bei einer Gesamtleistung von 0,80 erhaltene Benzin hat 25 % Aromaten und 35 % - 100°. Verglichen mit dem Ausgangsbenzin, ist eine Abnahme von Aromaten von 29 % auf 25 % zu verzeichnen.

Der Sumpfbenzineinfluß.

Die bei gleichbleibenden Durchsatz und konstanter Temperatur mit wechselnden Mengen Sumpfbenzin erhaltenen Versuchsergebnisse sind in den Abb. 2, 3 und 4 graphisch dargestellt.

Die 160°-Benzinkonzentration im Anfall und parallel hierzu die 160°-Gesamtbenzinleistung nehmen mit steigendem Sumpfbenzingehalt linear zu, während die Menge der bis 100° siedenden Anteile im Benzin annähernd konstant bleibt. Die Aromatenkonzentration nimmt bis 22,5 % Sumpfbenzin in der Einspritzung steil ab. Bei weiterer Erhöhung der S-Benzinmenge zeigt sich eine wesentlich geringere Abnahme der Aromaten. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Klopfzahlenkurve des Benzins. Weiter wird mit steigendem

S-Benzinzusatz eine Abnahme der Spaltung, d.h. Neubildung von Benzin beobachtet. Die 160°-Benzinneuleistung beträgt bei 50% S-Benzinzusatz nur noch 0,08. Die Gesamtvergasung zeigt bis 50% S-Benzinzusatz eine deutliche Abnahme, bei weiterem Zusatz von S-Benzin bleibt die Vergasung bezogen auf Vergasung + Gesamtbenzinleistung konstant. Die Vergasung bezogen auf Einspritzung nimmt nur gering ab. Die auf Benzinneuleistung bezogene Vergasung steigt in dem untersuchten Gebiet bis auf 60 % an. Außer einer Abnahme der Aromaten im Benzin wird eine Zunahme der Paraffine mit steigendem S-Benzingehalt beobachtet. Der Naphthengehalt steigt nur gering an.

Der Einfluß des Sumpfbenzinzusatzes auf den Verlauf der Anilinpunkt-Fraktionen-Kurven ist aus der Abbildung 4 ersichtlich. Die Anilinpunktskurven der Abstreifer, die mit 50 % und mehr S-Benzinzusatz erhalten wurden, liegen im Gebiet bis 180° bis 20° höher im Anilinpunkt als die Anilinpunktskurven der Abstreifer aus Mittelöl und geringen S-Benzinzusätzen. Im Mittelölgebiet über 180 haben die Kurven den gleichen Verlauf, der Unterschied in den Anilinpunkten ist jedoch bedeutend geringer. Im Gebiet über 200° besteht praktisch kein Unterschied mehr in den Anilinpunkten. Eine Ausnahme bildet die Anilinpunktskurve des Abstreifers, der aus 85 % Mittelöl und 15 % S-Benzin erhalten wurde; diese Kurve liegt im Mittelölgebiet ca. 10° tiefer im Anilinpunkt als die Kurve des Abstreifers, erhalten aus Mittelöl ohne S-Benzinzusatz.

Versuch II.

In diesem Versuch wurde das Sumpfmittelöl -160° in Mischung mit Sumpfbenzin -200° (73 % - 160°) über denselben Kontakt aromatisiert. Hierbei wurden dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei Versuch I beobachtet. Beim Fahren von reinem Sumpfbenzin wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Analyse des Einfüllproduktes.

Produkt	P 1305 v. 24.11.42	
	Gesamtprodukt	bis 160°
Spez. Gewicht	0,761	0,734
AP. I/II	45 / 50	46 / 52
Beginn	46	44
-70	8	14,5
-100	33,5	56,5
-150	69	96
-160	74,5	98
Endpunkt	196 / 98	160
Paraffine %	33	37,5
Naphthene "	59,5	55,0
Aromaten "	7,0	7,0
Ungesättigte "	0,5	0,5
OZ. Motor	68	72,5
OZ. Motor + 0,12 Pb	87,5	92,5

Analyse des Abstreifers.

Anfall: Spez. Gewicht	0,744
Benzinkonzentration -160°	86
Benzinleistung	0,64
V/E	7,6
Benzin: Spez. Gewicht	0,734
Anilinpunkt I/II	44/51
Siedebeginn °C	40
- 70°	9
- 100°	56
- 150°	94,5
- 160°	98
Endpunkt	160
Paraffine %	35
Naphthene "	55
Aromaten "	9
Ungesättigte "	1
Mittelöl: Spez. Gewicht	0,820
Anilinpunkt	+ 43
Endpunkt	210.

Beim Aromatisieren von Sumpfbenzin -200° wurde die 160°-Benzinkonzentration von 74 auf 86 % d.h. um 12% erhöht. Die Aromatenkonzentration war beim gleichen Siedeverhalten von 7 auf 9 % angestiegen, was eine geringe Verbesserung in der Oktanzahl zur Folge hatte.

Das Benzin war testgerecht. Die Vergasung auf Einspritzung war mit 7,6 % sehr hoch, was auf die hohe Versuchstemperatur von a 26,0 MV zurückzuführen ist. Es ist anzunehmen, daß dieser geprüfte Kontakt bei milderen Bedingungen befriedigende Raffinationsergebnisse liefert.

Tabelle 1.

Versuch I.

Einspritz-Produkt	P 1271 v.14.8.42	P 1421 v. 6.7.42	P 1420 + P 1421 1:2 + Rü 1:1	P 1420 + P 1421 2:1 + Rü 2:1	P 1420 + P 1421 9:1 + Rü 4:1
S-Mi-Öl S-Bi bis 160°	100 : 0	85 : 15	77,5 : 22,5	50 : 50	25 : 75
Spez. Gewicht	0,982	0,933	0,880	0,844	0,806
Anilinpunkt	-26	- 10	0	+ 8	+ 22
Siedegrenzen	238/325	72/332	78/330	76/330	65/310
Phenolgehalt	20	15	3,3	3,6	
Kontakt	8836				
Druck	250 atü				
Temperatur	26,5 MV				
Durchsatz	1,0				
Gas : Öl	2 : 0				
Spezifisches Gew.	0,868	0,860	0,862	0,843	0,858	0,816	0,791
Benzinkonzentration -160°	30	40	38	45	37	61	81
Gesamt-Benzinleistung -160°	0,28	0,37	0,36	0,40	0,33	0,58	0,80
Benzinneuleistg.	0,28	0,22	0,21	0,18	0,11	0,08	0,05
% Vergasung/Bi + Vg.	28,0	19,2	23,8	12,7	18,1	8,8	8,8
% Vergasung/Bi-Neuleistg.+Vg.	28,0	28,6	55,0	24,4	39,9	41,2	60,6
% Vergasung/Einspritzung	10,8	8,8	11,3	5,8	7,3	5,6	7,7
Gew.% C_4 im Gas	26	--	16	--	--	--	--
% iso C_4 im Gesamt-C_4	25	--	15	--	--	--	--
Benzin spez.Gew.	0,780	0,773	0,768	0,766	0,780	0,763	0,768
AP. I/II	7/48	17/47	19/46	23/50	14/49	26/50	28/50
Jodzahl	5,7						
Siedebeginn	54	52	46	37	38	57	65
% - 70	6	4	5	8	8	2	2
% - 100	40	43	43	35	40	40	35
% - 150	90	95	94	93	90	94	94
Endpunkt	166	162	158	164	165	164	160
Zusammensetzung							
Paraffine %	13,5	16	16	23	19	24	21
Naphthene %	41,0	48	53	45	41	47	
Aromaten %	42,0	33	30	30	38	27	25
Ungesättigte %	1,5	3	1	2	2	1	2
O.Z. Mot.	77	74	73	72,9	73,9	70,6	
Mot.+0,12 Pb	--	89	87	--	88,4	85,7	
Mittelöl spez.Gew.	0,908	0,930	0,932	0,910	0,913	0,907	0,9
AP.	- 14	-23	-23	-12	-15	-12	-11
Endpunkt	336	320	318	338	338	330	348
Ofen/Datum				4.4			
Ofenblatt				4764		399	

Tabelle 1.

Versuch I.

Einsprits-Produkt	P 1271 v.14.3.42	P 1421 v. 6.7.42	P 1420 + P 1421 1:2 + Rü 1:1	P 1420 + P 1421 2:1 + Rü 2:1	P 1420 + P 1421 9:1 + Rü 4:1
S-Mi-Öl S-Bi bis 160°	100 : 0	85 : 15	77,5 : 22,5	50 : 50	25 : 75
Spez. Gewicht	0,982	0,933	0,880	0,844	0,806
Anilinpunkt	-26	- 10	0	+ 8	+ 22
Siedegrenzen	238/325	72/332	78/330	76/330	65/310
Phenolgehalt	20	15	3,3	3,6	
Kontakt	8836				
Druck	250 atü				
Temperatur	26,5 MV				
Durchsatz	1,0				
Gas : Öl	2 : 0				
Spezifisches Gew.	0,868	0,860	0,862	0,843	0,858	0,816	0,791
Benzinkonzentration -160°	30	40	38	45	37	61	81
Gesamt-Benzinleistung -160°	0,28	0,37	0,36	0,40	0,33	0,58	0,80
Benzinneuleistg.	0,28	0,22	0,21	0,18	0,11	0,08	0,05
% Vergasung/Bi + Vg.	28,0	19,2	23,8	12,7	18,1	8,8	8,8
% Vergasung/Bi-Neuleistg.+Vg.	28,0	28,6	35,0	24,4	39,9	41,2	60,6
% Vergasung/Einspritzung	10,8	8,8	11,3	5,8	7,3	5,6	7,7
Gew.% C_4 im Gas	26	--	16	--	--	--	--
% iso C_4 im Gesamt-C_4	25	--	15	--	--	--	--
Benzin spez.Gew.	0,780	0,773	0,768	0,766	0,780	0,763	0,768
AP. I/II	7/48	17/47	19/46	23/50	14/49	26/50	28/50
Jodzahl	5,7						
Siedebeginn	54	52	46	37	38	57	65
% - 70	6	4	5	8	8	2	2
% - 100	40	43	43	35	40	40	35
% - 150	90	95	94	93	90	94	94
Endpunkt	166	162	158	164	165	164	160
Zusammensetzung							
Paraffine %	13,5	16	16	23	19	24	21
Naphthäne %	41,0	48	53	45	41	47	
Aromaten %	42,0	33	30	30	38	27	25
Ungesättigte %	1,5	3	1	2	2	1	2
O.Z. Mot.	77	74	73	72,9	73,9	70,6	
Mot.+0,12 Pb	--	89	87	--	88,4	85,7	
Mittelöl spez.Gew.	0,908	0,930	0,932	0,910	0,913	0,907	0,9
AP.	- 14	-27	-23	-12	-15	-12	-21
Endpunkt	356	329	330	339	338	330	348
Ofen/Datum				24			
Ofenblatt				4764		399	

Tabelle 2.

Versuch II.

Einspritz-Produkt	P 1271 vom 21.10.42	P 1271 + P 1305 1:2 + Rü 3:1	P 1305 vom 24.11.42
S-M'Öl >160°: S-Bi bis 200°	100 : 0	33 : 66	0 : 100
Spez. Gewicht	0,970	0,868	0,760
Anilinpunkt	- 20	+ 8,5	+ 45
Siedegrenzen	200 / 330	52 / 323	46 / 197
% bis 160°	—	32	74
Phenolgehalt	24,1	8,8	0,2
Kontakt	8836		
Druck atü	250		
Temperatur MV	26,0		
Durchsatz	1,0		
Gas : Öl	2,0		
Spezifisches Gewicht	0,864	0,828	0,744
Benzinkonzentration -160°	33	46	86
Gesamt-Benzinleistung -160°	0,31	0,43	0,64
Benzinneuleistung	0,31	0,11	—
% Verg./Bi + Verg.	25,1	16,1	10,6
% Vergasung/Bi-Neuleistung + Vergas.	25,1	42,5	—
% Vergasung/Einspritzung	10,4	8,2	7,6
Benzin spez. Gewicht	0,782	0,760	0,734
Anilinpunkt I/II	6/48	29/49	44/51
Siedebeginn	43	45	40
% - 70	5	4	9
% - 100	39,5	42	56
% - 150	93,5	94	95
% - 160	97,5	97	—
Endpunkt	165 / 98	163 / 98	160 / 98
Zusammensetzung			
Paraffine	13	24	35
Naphthene	40	51	55
Aromaten	46	24	9
Ungesättigte	1	1	1
O.Z. Motor	77,5	74,5	74
Motor + 0,12 Blei	90,5	90,5	89,5
Mittelöl spez. Gewicht	0,904	0,893	0,820
Anilinpunkt	-12,5	-0,5	+ 43
Endpunkt	318	313	210
Ofen/Datum	14		
Ofenblatt	4940		

P 1271 v. 14.8.42 + Rü 1:1
Mi : Bi = 100 : 0

P 1421 vom 85 : 15

6.7.42.

P 1420 + P 1421 (1:2) + Rü 1:1
77,5 : 22,5

P 1420 + P 1421 (2:1) + Rü 2:1
50 : 50

P 1420 + P 1421 (9:1) + Rü 4:1
25 : 75

P 142[illegible] + Rü 1:1
92,5 : 7,5

26,0 MV

26,3 MV

26,5 MV

Abb. 1.

AP-B-Öl Gew.% im Bi

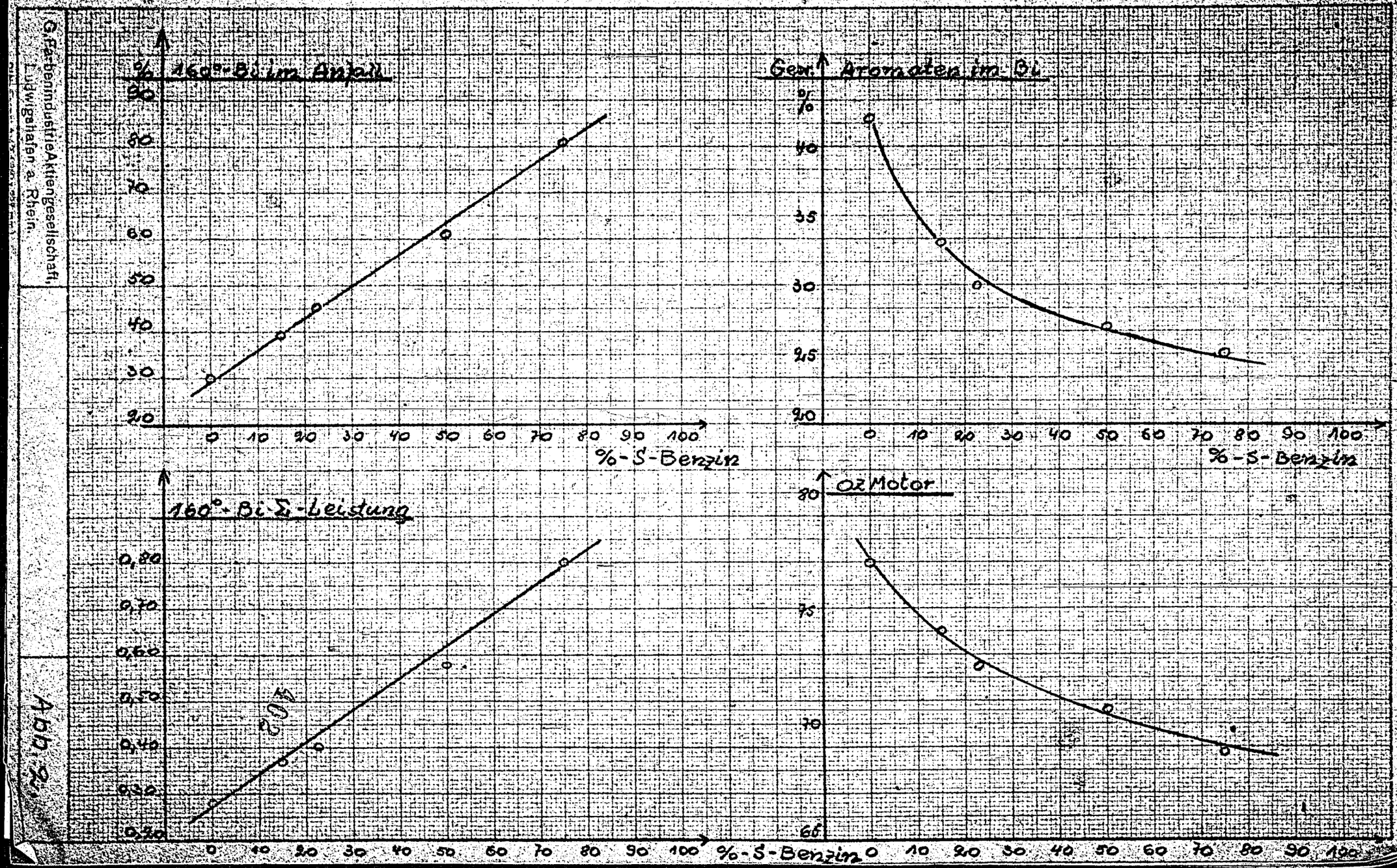
160°-Bi-Neu-Lstg.

Σ - Leistg.

%-100° im Bi

Betriebstage

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



G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Abb. 2

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

Kurve 1 : V_B/E
Kurve 2 : V_B/V_B + Ges. Bi-Leistg.
Kurve 3 : V_B/V_B + Bi-Neuleistg.

%
60
50
40
30
20
10
0

3
2
1

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %-S-Benzin

160°-Benzinneuleistung.

0,30
0,20
0,10
0,0

50
40
30
20
10
0

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %-S-Benzin

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

Paraffine
Naphthene
Aromaten

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 %-S-Benzin

160°-Benzinzusammensetzung.

Abb. 2.

Anilinpunkt-Fraktionen

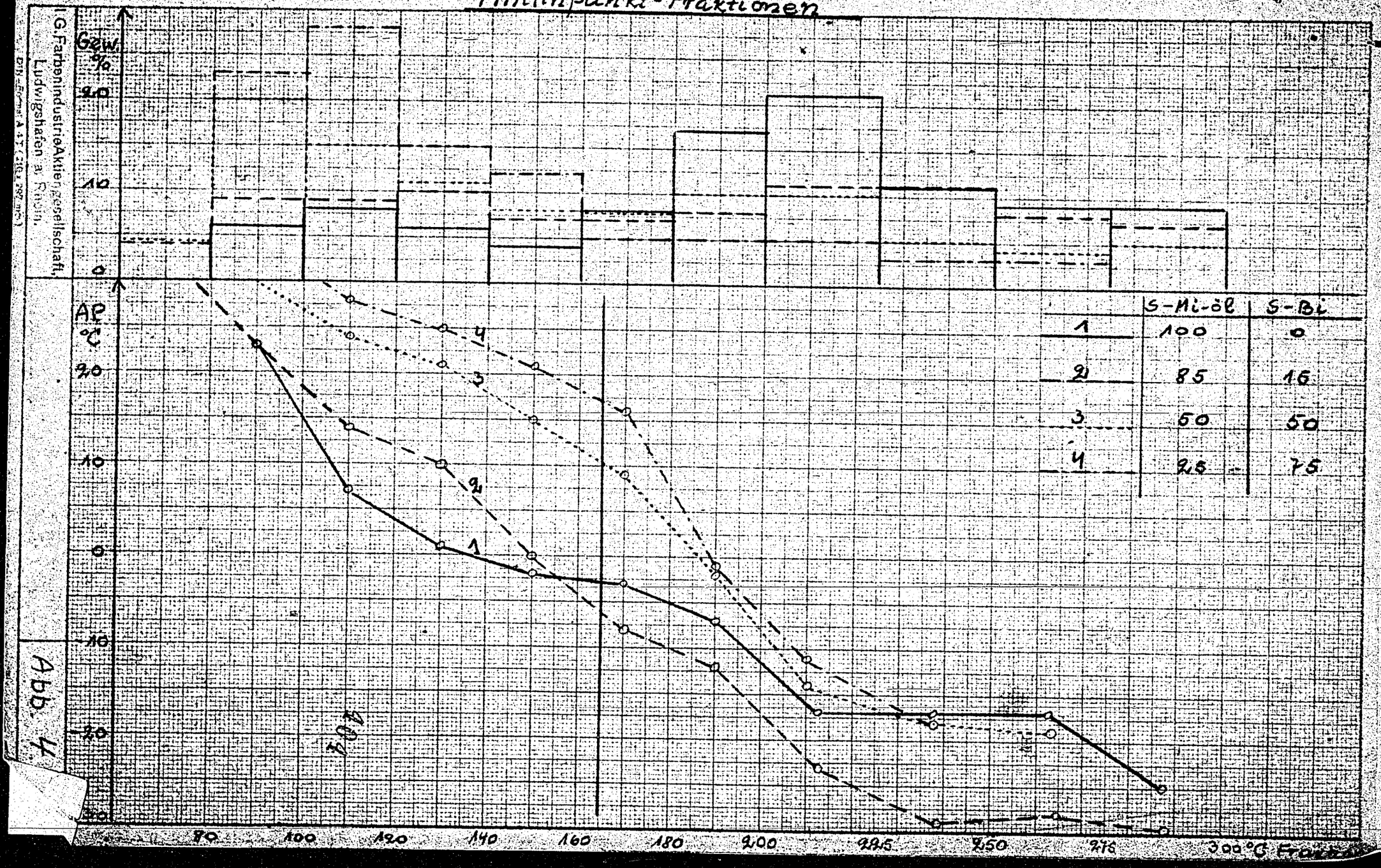


Abb. 4

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 550

(84)

16. August 1942. Gth/Ob.

Benzinierungskontakte aus Eisenfluorid auf Bleicherde

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Zusammenfassung:

1.) Bei der Spaltung von Erdöl-Gasöl bei 250 at mit verschiedenen Terrana-Eisenfluorid-Kontakten zeigte sich, dass der Kontakt 8301 (Terrana + 20% FeF_3) sowohl in geschwefelter als auch in ungeschwefelter Form dem 6434 überlegen ist[x].

2.) Herstellung des Terrana FeF_3-Kontaktes durch Tränken mit einer Auflösung von Carbonyleisen in Flußsäure gibt viel aktivere Kontakte als Tränkung der Terrana mit $FeCl_3$ und nachträgliche HF-Behandlung. (Patentvorführung)
Dies gilt sowohl für 6103 (Terrana) als auch für 6109 (Terrana HF) als Basis.

3.) Eisenfluorid auf 6103 als Träger gibt 2 bis 3 mal so aktive Kontakte wie auf 6109 als Träger im auffallenden Gegensatz zu Terrana - WS_2 - Kontakten (6432 und 6434).

4.) Mit den Terrana - FeF_3 - Kontakten wird trotz teilweise tiefer Arbeitstemperatur (bis zu 17,5 mV) ein etwas aromatischeres und dementsprechend klopffesteres Benzin erhalten als mit 6434.
In der Isomerisierung besteht zwischen den Terrana - FeF_3-Kontakten und 6434 anscheinend kein Unterschied.

A) Zweck und Art der Versuche

Im Rahmen einer Patentvorführung (vergl. Bericht 20 3831 Ps v. 23.6.42) wurden im Juni 1942 einige Versuche zur Feststellung der Spaltaktivität verschieden hergestellter Bleicherde (Terrana) - Eisenfluorid-Kontakte durchgeführt[xx]. Als Test-Reaktion für die Spaltaktivität wurde die kontinuierliche Spaltung von Bruchsaler Gasöl (P 1203) bezw. von 6434-Rückführ-Mittelöl aus P 1203 ohne Schwefelzusatz[x] bei 250 at Wasserstoffdruck und Durchsatz 1,5 im 50 ccm Ofen gewählt. Die Eigenschaften der Ausgangsprodukte finden sich auf Tabelle 1

---

x) Dies gilt nach bisherigen Erkenntnissen nur für die Spaltung von Erdöl - A-Mittelöl; in Vergleichsversuchen mit vorhydriertem Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl war 8301 viel weniger aktiv als 6434.

xx) in Anlehnung an Versuche der AEIC.

405

Geprüft wurden folgende Kontakte:

1.)	8793	Terrana HF-behandelt	getränkt mit 20% FeF_3 als Auflösung von Carbonyleisen in Fluß-Säure.
2.)	8797	Terrana nicht HF beh.	getränkt mit 20% FeF_3 als Auflösung von Carbonyleisen in Fluß-Säure.
3.)	8794	Terrana HF-behandelt	versetzt mit 20% FeF_3 über $FeCl_3$-Tränkung und HF-Behandlung.
4.)	8798	Terrana nicht HF-beh.	versetzt mit 20% FeF_3 über $FeCl_3$-Tränkung und HF-Behandlung

Die Ergebnisse dieser Versuche sind auf Tabelle 2 zusammengefasst. Außerdem sind dort noch die Ergebnisse von Versuchen mit Kontakt 6434 und 301 (= 8797 geschwefelt) angeführt. 8301 ist bisher der einzige W- und Mo-freie Kontakt, der geeignet scheint, 6434 ersetzen zu können.

Für die Patentanmeldung insbesondere sind die Vergleiche Kontakt 8793 gegen 8794 bezw. 8797 gegen 8798 maßgebend. Hierüber ist schon der vorerwähnte Bericht 20 3831 erschienen, dessen vorläufige Zahlenangaben sich bei der genauen Auswertung nur unwesentlich geändert haben.

B.) Diskussion der Tabelle 2

Auf Tabelle 2 sind in den Spalten 1-6 die Versuche mit Bruchsaler Gasöl, in den Spalten 7 - 10 die mit 6434-Rückführöl aufgeführt. Die Versuche mit Kontakt 6434 wurden grundsätzlich unter Zusatz von CS_2 zum Ausgangsprodukt, die Versuche mit den (nicht wolframhaltigen) Fluoridkontakten ohne CS_2-Zusatz ausgeführt. Bei einigen der Versuche mit Fluoridkontakten wurde aber außerdem auch noch mit CS_2-Zusatz gefahren. Sämtliche Versuche, bis auf den in Spalte 1, wurden bei 250 at mit Durchsatz 1,5 durchgeführt. Die Temperatur wurde, wenn nicht andere Gründe dagegen sprachen (strenge Vergleiche für Patentanmeldung) so eingestellt, dass technisch übliche Benzinkonzentrationen im Abtreiber erhalten wurden.

Die wichtigste Zahl unter den Ergebnissen ist die Spaltaktivität „S", die aus der Arbeitstemperatur und der dabei erhaltenen Benzinkonzentration berechnet wird (vergl. Bericht 20 4414). Weiterhin sind angeführt: Vergasungshöhe und -Zusammensetzung, Benzin-Eigenschaften (Siedekurve, Zusammensetzung, OZ), sowie Zusammensetzung und OZ der Fraktionen 75-100 und 140-160.

Beim Vergleich der verschiedenen Kontakte fallen große Unterschiede hinsichtlich der Spaltaktivität ins Auge. 8797 und besonders 8301[x] (6109 + 20% FeF_3 ungeschwefelt und geschwefelt) sind dem 6434 überlegen. 6109 + 20% FeF_3 ist etwas weniger gut als 6434. Die über Chlorid hergestellten Fluorid-Kontakte 8794 und 8798 waren viel weniger aktiv als die durch direkte Eisenfluoridtränkung hergestellten Fluoridkontakte 8793 und 8797. Die Fluoridkontakte auf Basis 6108 (Terrana) sind jeweils mehr als doppelt so spaltaktiv wie die auf Basis 6109 (Terrana HF).

In den Benzineigenschaften bestehen hinsichtlich der verschiedenen Kontakte keine gröäseren Unterschiede. Über die gut spaltenden Fluoridkontakte wird etwas aromatischeres Benzin erhalten als über 6434, was sich, nach Elimination der Unterschiede in den Siedekurven, auch den in den OZ der 150° -Benzine ausdrückt. In den OZ der beiden untersuchten Fraktionen kommt dies nicht zum Ausdruck. In der Isomerisierung bestehen zwischen dem 6434 und den Terrana - Eisen- Fluorid-Kontakten vermutlich keine Unterschiede. Die über Eisenchorid hergestellten Terrana-Eisenfluorid- Kontakte können in diesem Zusammenhang nicht diskutiert werden, da mit ihnen unter den gewählten Arbeitsbedingungen weit unterseidegerechte Benzine erhalten wurden.

Beim Vergleich der jeweils zugehörigen Versuche mit P 1203 und P 1203/6434 -Rü-Öl zeigten sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

Bei Verwendung vom P 1203/6434 -Rü-Öl lagen die Spaltaktivitäten der Kontakte etwas höher als bei Verwendung vom P 1203-Gasöl; d.h. das Rü-Öl ist besser benzinierbar als das A-Produkt. Die Vergasungen liegen bei dem Rü-Öl wesentlich höher als beim A-Produkt. In Zusammensetzung und Oktanzahl der Benzine bestehen keine Unterschiede, ebenso in der Vergasungszusammensetzung.

gez. Günther

Versuche gemeinsam mit:

Dr. Petersen
" Graßl
D.Ch. Trofimow

Kontaktentwicklung:

Dr. v.Pfüner

Untersuchungen:

Dr. Dehn
" Fürst
" Meier

x) Dies gilt nach bisherigen Erkenntnissen nur für die Spaltung von Erdöl-A-Mittelöl; in Vergleichsversuchen mit verhydriertem Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl war 8301 viel weniger spaltaktiv als 6434.

Tabelle 1

Ausgangsprodukte

	P 1203 180-325° = Gasöl aus Bruchsaler Öl	P 1203-6434 -Rü-Öl = Anteile über 150°C aus den Abstr. der Spaltung von P 1203-Gasöl über 6434
spez. Gewicht	0,809	0,786
Anilinpunkt °C	+ 68	+ 62
Siedebeginn	163°	152°
% - 180°	8	26
% - 225°	32	68
% - 300°	88	-
Siedeende	325/99	296/99
Basenzahl (mg KOH/ltr)	ca. 7,0	0,34

Tabelle 2

Produkt	P 1203 vom 3.11.41 (Gasöl aus Bruchsaler Öl)								P 1203 / 6434 - Sammelrückführung			
Kontakt	6434	8793		8797		8301	8794		8798	6434	8793	8301	8794
Kontakt-Zusammensetzung	6109+10% WS_2	6109+20% FeF_3		6108+20% FeF_3		6108+20%FeF/H_2S	6109+20%FeF_3 über $FeCl_3$		6108+20%FeF_3 über $FeCl_3$	6L09+10%WS_2	6109+20%FeF_3	6108+20%FeF_3/H_2S	6109+20%FeF_3 über $FeCl_3$
Produktschwefelung	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	-	-
Druck	200	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Durchsatz	2,o	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Temperatur MV	20,o	20,5	20,5	19	19	18,5	20,o	20,5	19,o	19,5	20,o	17,5	20,o
spez.Gew. Abstr.	o,728	o,74[illegible]	o,746	o,730	o,730	o,734	o,778	o,788	o,776	o,714	o,742	o,731	o,776
Bi-Konz.-150° unstab.	58	49	51	66	68	62	17	20	24	64	55	61	18
Spaltaktivität = 5	58	34	35	79	82	89	14	14	29	64	46	126	15
Bi-Konz.-150° stabil.	5,0	-	-	59	59	43	-	-	20	45	48	44	17
Leitung -150°	o,92	-	-	o,79	o,79	o,60	-	-	o,29	o,54	o,66	o,60	o,24
Vergasung	19,5	-	-	16,2	19,8	ca.20	-	-	38 (?)	30,8(!)	25,1	25,2	15,5
Gew.% C_4 im Gas	70	-	-	71	-	71	-	-	-	64	47	77	76
% i.C_4 im Gesamt-C_4	70	-	-	66	-	71	-	-	-	64	55	77	67
Benzin: spez.Gew.	o,703	-	-	o,713	o,720	o,706	-	-	o,734	o,708	o,710	o,705	o,735
AP I/II	58/61	-	-	56/63	56/63	57/63	-	-	53/62	59/62	56/64	58/64	53/-
Siedebeginn	46	-	-	48	61	50	-	-	69	50	60	45	55
% - 70°	23	-	-	11	4	14	-	-	-	16	10	18	2
% -100°	62	-	-	55	46	61	-	-	25	62	53	62	27
% -150°	-	-	-	97	97	-	-	-	94	-	96	-	97
Siedeende °C	147	-	-	152	154	135	-	-	156	140	155	142	153
Zusammensetzung:													
% Paraffine	66	-	-	68	68	70	-	-	65	68	72	71	ca. 70
% Naphthene	30	-	-	22	22	21	-	-	23	27	18	20	" 17
% Aromaten	3	-	-	8	9	8	-	-	11	4	10	8	" 12
% Ungesättigte	1	-	-	2	1	1	-	-	1	1	0	1	" 1
OZ Motor-Methode	69,5	-	-	70	70	70	-	-	63.5	70,5	72,5	71	65
" " +o,12% Blei	90,0	-	-	89	89	90,5	-	-	-	-	91,5	91	-
Fraktion 75 - 100°													
% Paraffine	65	-	-	-	-	68	-	-	-	62	-	-	-
% Naphthene	30	-	-	-	-	24	-	-	-	33	-	-	-
% Aromaten	4	-	-	-	-	7	-	-	-	4	-	-	-
OZ Motor Meth.	72,0	-	-	-	-	70,5	-	-	-	70,0	-	-	-
" " +o,12% Blei	-	-	-	-	-	90,5	-	-	-	-	-	-	-
" " Restbi	-	-	-	-	-	70,5	-	-	-	68,0	-	-	-
Fraktion 140-160°													
% Paraffine	73	-	-	-	-	74	-	-	-	73	-	-	-
% Naphthene	15	-	-	-	-	11	-	-	-	16	-	-	-
% Aromaten	11	-	-	-	-	14	-	-	-	10	-	-	-
OZ Motor Meth.	45,5	-	-	-	-	43,0	-	-	-	41,0	-	-	-
" " +o,12% Blei	-	-	-	-	-	74,5	-	-	-	-	-	-	-
" " Restbi	29,0	-	-	-	-	25,0	-	-	-	24,0	-	-	-
Ofenblatt	4367	4692	4692	4702	4702	4667	4696	4696	4704	46	4692	4667	4696
Betriebsstunden	200	31o	36o	17o	34o	39o	24o	34o	16o	37o	13o	9o	17o

Hochdruckversuche
Lu 558

85

15. 5. 1942. Ro/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Die Abhängigkeit der Klopfeigenschaften von Benzinen und Benzinfraktionen vom Ausgangsprodukt. 250 at-Benzinierung mit Kat. 6434.

(Kracken - Hydrieren; 8. Mitteilung)

Zusammenfassung.

Es wurde untersucht, ob sich auf Grund der Anilinpunkte der Ausgangsprodukte: Bruchsaler Gasöl, Reitbrook-Gasöl, Braunkohlenteer 6434-B'Mittelöl, Steinkohleverflüssigungs-8376-B'Mittelöl und Braunkohleverflüssigungs-5058/7846-B'Mittelöl Rückschlüsse auf die Klopfeigenschaften der daraus hergestellten 6434-Benzine ziehen ließen und welche Klopfeigenschaften die Produkte im Vergleich zu Bruchsaler Gasöl besitzen.

Die Versuche zeigten, daß eine Ordnung der Ausgangsprodukte nach fallendem Anilinpunkt nicht der Ordnung entspricht, die sich nach steigender Oktanzahlqualität der Benzine bezw. der Benzinfraktionen ergibt.

Die Reihenfolge der Produkte nach steigender Güte der Oktanzahlen ihrer Benzine entspricht etwa der Ordnung der unvorhydrierten Produkte nach fallendem Anilinpunkt.

Eine Ausnahme bilden die Benzine aus Reitbrooköl, die unerwartet gute Klopfzahlen haben und nach deren Güte zwischen Steinkohle- und Braunkohleverflüssigung zu stellen sind. Die guten Oktanzahlen von Reitbrookbenzin sind nicht auf höheren Aromatengehalt, sondern auf starke Verzweigung der Paraffine zurückzuführen.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Graßl
" Günther
Trofimow
Dr. Fürst
" Meier.

gez. Rotter

410

Fünf Mittelöle aus verschiedenen Ausgangsprodukten wurden unter den üblichen Benzinierungsbedingungen bei 200 bezw. 250 at mit Kontakt 6434 benziniert. Es sollte festgestellt werden, welche Klopfqualitäten die Benzine der verschiedenen Produkte im Vergleich zu Bruchsaler Gasöl ergeben und wie weit sich nach dem Anilinpunkt des Ausgangsproduktes Rückschlüsse auf die Klopfeigenschaften der erhaltenen Benzine ziehen lassen.

Die nach fallendem Anilinpunkt geordneten Produkte waren (siehe auch Tabelle 1):

1.	P 1203, Bruchsaler Gasöl,	180-330,	Anilinpunkt	67,5°
2.	P 1338, Reitbrook-Gasöl,	180-330,	"	55,5°
3.	P 1506/6434-B-Mittelöl aus Braunkohleteer A + S'Mittelöl	180-330,	"	50,0°
4.	P 1494/8376, Steinkohleverflüssigungsmittelöl aus Großversuch Ka 804, vorhydriert in Ka 501 v. 15.10.41	175,	"	49,5°
5.	P 1502, 5058/7846-Abstreifer Leuna	150,	"	46,5°.

Ohne auf die Benzinierbarkeit der Produkte selbst einzugehen, läßt sich über die daraus erhaltenen Benzine, die in Tabelle 2 angeführt sind, im Vergleich mit P 1203 folgendes sagen:

Die Vergasung liegt bei allen Produkten in der bei Kontakt 6434 zu erwartenden Höhe (für eine Spalttemperatur von 19,5 mV = 382° etwa 19-21 %); die höhere Vergasung bei P 1506 entspricht ungefähr der höheren Spalttemperatur.

Die von Bruchsal-, Reitbrookö1 und Braunkohleabstreifer (1203, 1338 und 1502) vorhandenen Werte für Gesamtbutan im Gas und i-Butan im Gesamt-Butan entsprechen den üblichen Werten, die mit P 1203 und Kat. 6434 erhalten werden.

Die nach der Siedekurve (ca. 60 % bis 100° siedende Anteile) unmittelbar mit dem P 1203-Benzin vergleichbaren Oktanzahlen der Benzine aus Braunkohlenteer- und Steinkohleverflüssigung ergeben die Reihenfolge: Bruchsaler Gasöl = O.Z. 69,2
Braunkohlenteerverfl. = " " 72,5
Steinkohleverflüssigung = " " 75,0.

Nach Umschätzung der Oktanzahlen der untersiedegerechten Benzine von Reitbrook-Gasöl und Braunkohleabstreifer >150°, Leuna, dürften sich diese Benzine in die Reihenfolge so einschieben, daß Braunkohleabstreifer und Reitbrookö1 zwischen Braunkohlenteer - und Steinkohleverflüssigung kämen. Die Restbenzin-Oktanzahlen der Benzine (bis 155°) lassen sich für eine Bewertung nicht gut verwenden, da sie zu verschiedene Siedekurven besitzen.

Ein viel klareres Bild geben die Oktanzahlkurven der 20°-Fraktionen dieser Benzine (Diagramm I). Aus diesem Diagramm ist zu entnehmen, daß Benzin aus Steinkohleverflüssigung in allen Fraktionen die höchsten Oktanzahlen besitzt. Daran schließt sich unerwarteterweise die OZ.-Kurve von Reitbrookö1, das nur in niederen Fraktionen von der OZ.-Kurve der Braunkohleverflüssigung überschnitten wird. Die höheren Fraktionen, die vor allem die charakteristischen Abweichungen der Produkte voneinander zeigen, sind in den O.Z. eindeutig den

411

folgenden Benzinen überlegen. Hieran schließt sich die Kurve der Benzinfraktionen von Braunkohleabstreifer Leuna, die nur in dem Siedebereich 130-160° von jener der Braunkohlenteerbenzine übertroffen wird. Diese Erscheinung läßt sich mit dem Aromatengehalt dieses Benzins (Diagramm II) erklären, der in dem gleichen Intervall (130-160°) ein Maximum erreicht. In den übrigen Punkten liegen die Oktanzahlen der Benzinfraktionen von Braunkohleabstreifer eindeutig über jenen von Braunkohlenteermittelöl. Die tiefste Kurve, die von keiner anderen unterschritten wird, ist die Oktanzahlkurve von Bruchsal-Benzin.

Es ergibt sich somit, nach steigender Oktanzahlgüte der Benzinfraktionen geordnet, die Reihenfolge:

		O.Z. 160-180°
P 1203	Bruchsalöl	32
(P 1506)	Braunkohlenteermittelöl	41,5
(P 1502)	Braunkohleverflüssigung	43,5
P 1338	Reitbrooköl	52,0
(P 1494)	Steinkohleverflüssigung	55,7

Danach ist die anfangs erwähnte Reihenfolge, geordnet nach den Anilinpunkten der Ausgangsprodukte, im wesentlichen als ungeeignet anzusehen. Vor allem ließ sich daraus nicht auf die hervorragende Qualität von Reitbrooköl schließen.

Es ergibt sich, daß die bekannte Erscheinung, daß die Güte der Hydrierbenzine im allgemeinen mit dem zunehmenden H_2-Gehalt des Rohstoffes abnimmt, zwar für A- und S-Mittelöle aus Erdöl, Teeren und Kohle zutrifft, nicht aber für vorhydrierte Produkte. Diese stellen bei der zweistufigen Benzinierung Zwischenprodukte dar, deren H_2-Gehalt von der Art der Vorhydrierung abhängt.

Die Höhe der Aufhydrierung in der Vorhydrierstufe hat zwar einen gewissen Einfluß auf die Klopffestigkeit des Benzins der 6434-Stufe, tritt aber weit zurück gegenüber jenem, den die Zusammensetzung des Rohstoffes ausübt. So wird das Verflüssigungsprodukt aus Steinkohle mit Tonerde-W-Kontakt (8376), der besonders stark aufhydriert, das Braunkohlenteermittelöl mit 6434 und die Braunkohleverflüssigung mit 5058/7846 vorhydriert.

Die Reihenfolge der Oktanzahlkurven (mit Ausnahme von Reitbrooköl) entspricht im wesentlichen einer Ordnung der unvorbehandelten Ausgangsprodukte nach ihrem Wasserstoffgehalt bezw. nach dem Gehalt an ringförmigen Strukturelementen.

Deutung der Oktanzahlen nach der Zusammensetzung der Benzine.

In Diagramm II sind die Prozente der Paraffine, Naphthene und Aromaten der 20-Benzinfraktionen aufgetragen. Die Prozentzahlen für Ungesättigte bewegen sich bei allen Produkten und Fraktionen zwischen 0,5 - 2,5 und sind deshalb weggelassen.

Interessant ist, daß Benzin aus Steinkohleverflüssigung (P 1494/8376) mit der höchsten Oktanzahlkurve die niederste Aromatenkurve besitzt; keine Fraktion enthält mehr als 9 Gew.% Aromaten. Die hohen Oktanzahlen lassen sich in diesem Falle auf den hohen Gehalt an Naphthenen zurückführen.

Das nach Oktanzahlqualität folgende Benzin aus Reitbrookӧl (P 1338) besitzt ebenfalls keine die hohen Oktenzahlen erklärenden Aromatenmengen (bis 15 % in den höheren Fraktionen). Da auch der Naphthengehalt den übrigen Produkten gegenüber gering ist, muß seine Klopffestigkeit auf einen hohen Gehalt an verzweigten Paraffinen zurückgeführt werden, was leider nicht auf einfache laboratoriumsmäßig brauchbare Weise geprüft werden kann.

Die guten Oktanzahlen von Benzin aus Braunkohleverflüssigung (P 1502) sind ebenfalls, wie bei Steinkohleverflüssigung, mit dem höheren Naphthengehalt zu erklären, obwohl auch, wie bei Reitbrookӧl, die Aromaten einen gewissen Einfluß ausüben mögen.

Bei diesen erwähnten Produkten war keine wesentliche Aromatenwirkung zu beobachten. Bei Benzin aus Braunkohlenteermittelӧl (P 1506) zeigt sich nun eine gewisse Ausnahme. Wie schon erwähnt, enthält dieses Benzin (zum Teil vermutlich infolge der etwas höheren Arbeitstemperatur) mehr Aromaten, besonders in dem Siedebereich 130-160°, als die übrigen Benzine. Dadurch ist vor allem der Knick in der Oktanzahlkurve in dem gleichen Intervall zu erklären. Es läge noch nahe, den Gesamtverlauf der Oktanzahlkurve auf den höheren Aromatengehalt zurückzuführen und zu vermuten, daß bei gleichem Aromatengehalt dieses Benzin in allen seinen Fraktionen nicht besser wäre als das aus Bruchsalӧl (P 1203). Diese Ansicht wird jedoch durch die Restbenzinoktanzahlen widerlegt. Hier scheint neben den Naphthenen noch eine gewisse Verzweigung der Paraffine die besseren Klopfeigenschaften als bei P 1203 zu bewirken. Ob und wie weit dafür die Vorhydrierung mit 6434 verantwortlich zu machen ist, muß zunächst dahingestellt bleiben.

In Diagramm II sind Oktanzahl, Restbenzinoktanzahl, Prozente Paraffine, Naphthene und Aromaten der Fraktion 140-160° aller Benzine in Abhängigkeit vom Anilinpunkt des Ausgangsproduktes aufgetragen.

Die Fraktion 140-160° wurde als besonders typisch herausgegriffen, da einerseits - im Gegensatz zu den niederen Fraktionen - die Unterschiede in den Eigenschaften bedeutend stärker sind, andererseits aber noch keine Vortäuschung schlechterer Werte durch Reste von eventuell unveränderten Anfangsfraktionen des Einspritzproduktes zu befürchten ist.

In Diagramm III findet sich die Tatsache bestätigt, daß die Oktanzahlreihenfolge nicht mit der Anilinpunktreihenfolge der Produkte übereinstimmt, ferner zeigt sich, daß die Restbenzinoktanzahlen die durch die Grundoktanzahlen gegebene Ordnung beibehalten. Einen Unterschied bringt diese Betrachtung jedoch in die oben erwähnte Reihenfolge: Benzin aus Braunkohlenteermittelӧl besitzt in Fraktion 140-160° eine (oben durch den Aromatengehalt erklärte) höhere Grundoktanzahl als Braunkohleverflüssigungs-Benzin und eine, allerdings nur um 0,7 höhere Restbenzinoktansahl.

Tabelle 1.

Produkt	Gruppe	Erdöl	Erdöl	Braunkohle	Steinkohle	Braunkohle
	Bezeichnung	P 1203 180-330° Bruchsaaler Gasöl	P 1338 180-330° Reitbrook-Gasöl	P 1506/ 6434/ B-Mittelöl aus Braunkohlenteer a+s-M'Öl, Magdeburg	P 1494/ 8376 >175° Steinkohle-verflüssig. v. Ka 804, vorhydr. in Ka 501	P 1502 >150° 5058/7846 Abstreifer Leuna
		v. 3.11.41	v.25.2.42	v.8.1.42	v.15.10.41	v.8.1.42
Spez. Gew./20°		0,809	0,846	0,832	0,878	0,848
Anilinpunkt		67,5	55,5	50,0	49,5	46,5
Stickstoff %		0,012	0,007	0,009	0,004	0,008
" mg/Ltr.		--	12,6	48,0	--	3,1
Phenole		--	--	1,43	>0,02	0,9
Siedebeginn		163	187	188	203	174
- 200°		18	5	9	--	23
- 225°		32	20	42	25	45
- 250°		49	39	63	50	65
- 275°		69	64	82	76	82
- 300°		88	85	92	92	92
- 325°		99	96	--	99	--
Siede 1%		325	330	318	325	318

Tabelle 2.

Produkt.	1203	1338	1506	1494/8376	1502
A.P.	67,5	55,5	50	49,5	46,5
Spez. Gew.	0,809	0,846	0,832	0,878	0,848
SB / SE	163/325	187/330	188/318	203/325	174/318
N Me/Lu	- /0,012	12,6/0,007	48/0,009	- /0,004	3,1/0,008
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	200	250	250	250	200
Temperatur	19,5/382	19,5/382	21/408	19,5/382	20/392
Ofen /Ofenblatt	2/4367	6/4548	2/4480	7/4353	4/4481
Spez.Gew. d.Anfalls	0,733	0,755	0,754	0,745	0,766
Bi-Konzentr.bis °C	47/148	46/160	43/159	59/145	48/159
Leistung C_4-frei	0,87	0,86	0,58	0,80	0,70
% V/Bi + V	19,5	15,4 ?	24,1	19,2	21,2
C_4 im Gas/i.C_4i. C_4	ca. 70/70	78/64	-/-	-/-	76/77
Benzin: Spez.Gew.	0,704	0,718	0,718	0,731	0,738
A.P. I/II	58/63	53/61	51/60	51/53	47/56
% - 70	21	6	12	11	3
% - 100	60	49 (!)	56	61	43 (!)
Paraffine	70	63	59	42	48
Naphthene	23	27	29	54	40
Aromaten	6	10	11	3	11
Ungesättigte	1	1	1	1	1
O.Z. Mot./0,12	69,2/89,8	71,4/87,8	72,5/90,0	75,0/93,5	68,8/90
Restbenzin % - 100°	66	50	58	(68	--
Ne/Par.	27/72	31/69	34/66	ca. (56/42	--
O.Z. Mot./0,12	64,5/87,5	67/87,4	67/86,7	(73/90	
Fraktion: 75-100°					
A.P. I/II	55/59	53/60	49/57	47/50	47/54
Aromaten	6	8	10	4	9
O.Z. Mo/0,12	71/--	72/--	ca. 71,0/90,5	74,7/90,0	73,6/92,3
Restbi. " " "	-/--	70,8/--	69,8/--	--	71,4/90,5
Fraktion: 140-160°					
A.P. I/II	56/65	49/63	40/62	48/55	44/58
Aromaten	12	16	26	9	16
O.Z. Mo/0,12	45,5/--	58,4/--	57/77,5	62,4/81,5	53,2/78,0
Restbi " "/ "	29,0/--	48,0/--	45,2/--	geschätzt 56/--	44,5/69,7

Diagr. I

Oktanzahlen - CFR - Mo

	Prod.	AP. °C	Vers. Temp. mV
———	P1203	67,5	19,5
———	P1338	55,5	19,5
———	P1506	50	20,7
———	P1494/8376	49,5	19,5
———	P1502	46,5	20

70
60
50
40
30
20

50 75 100 120 140 160 180 200 °C

Fraktionen °C.

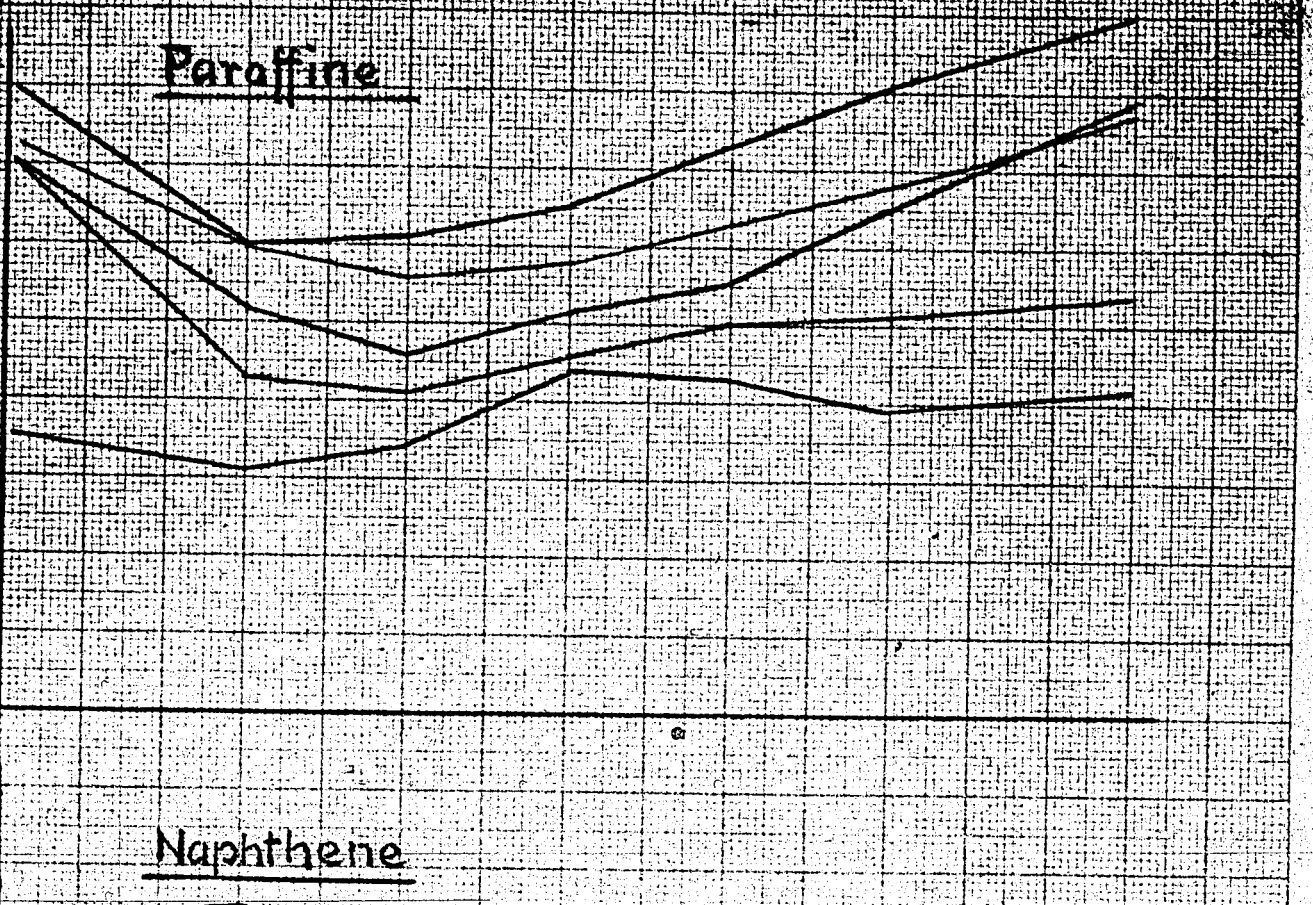
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Rotter, 7.5.42.

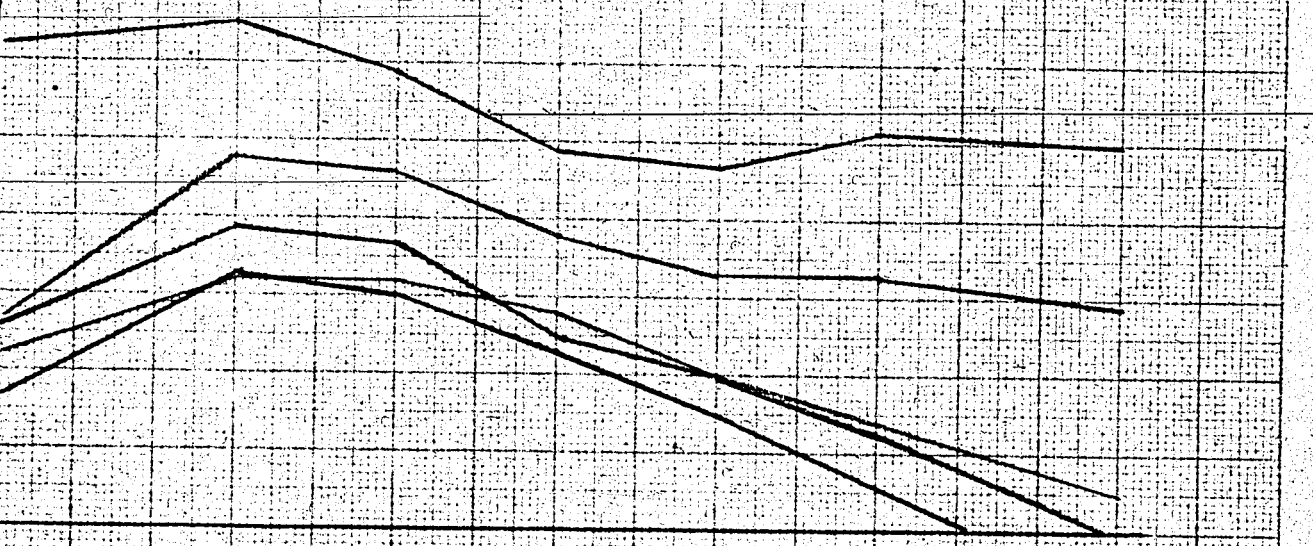
DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

Diagr. I

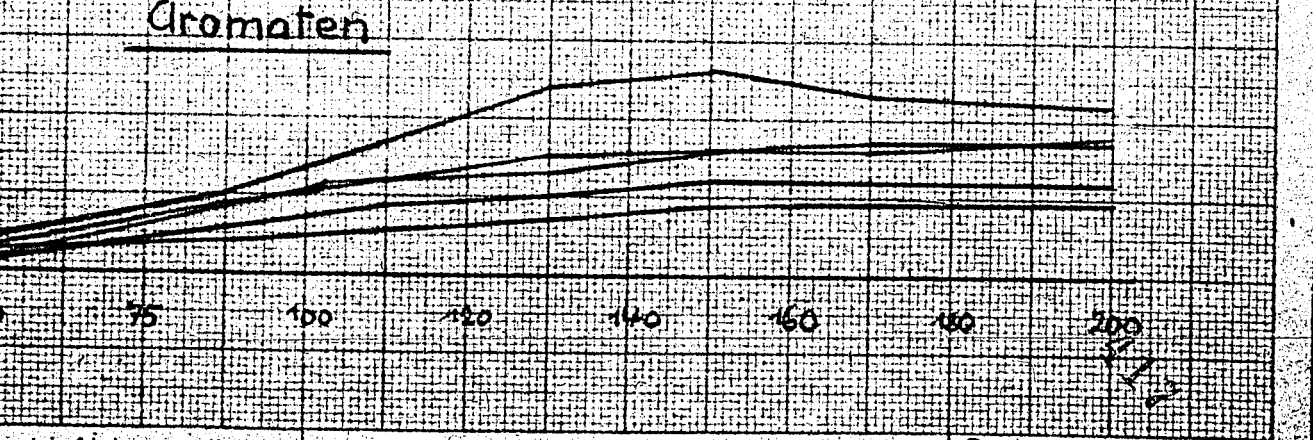
Paraffine



Naphthene



Aromaten



BASF Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Reiter, 7.5.42.

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

Hochdruckversuche
Lu 558

19.Mai 1941

(86)

Vergleichsversuche mit ANIC-Fluorid-Kontakten und 6434.

Zusammenfassung:

Mit den uns von Herrn Kaftal am 10.2.1941 übergebenen drei Proben von Fluorid-Kontakten der ANIC wurden Vergleichsversuche mit Gasöl aus deutschem Erdöl (Anilinpunkt 72°C) und mit 5058 vorhydriertem Steinkohleverflüssigungsmittelöl in 50 ccm-Öfen durchgeführt. Dabei ergab sich folgendes:

1.) Mit deutschem Gasöl wurden mit den ANIC-Kontakten bei gleichen Versuchstemperaturen nach 150 Betriebsstunden dieselben Ergebnisse erhalten wie mit 6434.

2.) Bei Steinkohleverflüssigungsmittelöl waren bei Verwendung der ANIC-Kontakte zur Erzielung gleicher Spaltleistung etwas höhere Temperaturen erforderlich als bei 6434.

3.) Aus unseren bisherigen Ergebnissen kann auf eine gegenüber 6434 erhöhte Naphthenbildung bei den Fluorid-Kontakten nicht geschlossen werden.

4.) Die Fluorid-Kontakte zeigen zum Abklingen, was mit einer Fluorabgabe der Kontakte im Laufe des Betriebes in Zusammenhang zu stehen scheint.

gez. Rotter
gez. Peters

418

Wir erhielten im Februar 1941 von Herrn Kaftal drei Proben von ANIC-Kontakten, deren Zusammensetzung wie folgt angegeben war:

ANIC-Nr.	IG-Nr.	Zusammensetzung
T 327 C	8003	Terrana, unbehandelt, +20 FeF_3 + 5 AlF_3, kalziniert bei 450°C
T 324 C	8006	Terrana, unbehandelt, +20 FeF_3 +10 WS_2, kalziniert bei 450°C
T 322 C	8007	Terrana, unbehandelt, +20 FeF_3 kalziniert bei 450°C

Unsere Versuche wurden mit deutschem Gasöl vorgenommen, das dem Poza Rica-Gasöl, mit dem die ANIC ihre Versuche ausgeführt hat, in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist, Da bei Erdölgasöl infolge seiner leichten Spaltbarkeit feinere Unterschiede in der Spaltaktivität der Kontakte nicht so deutlich zum Ausdruck kommen wie bei wasserstoffärmeren Produkten, wurden ausserdem Versuche mit 5058 vorhydriertem Steinkohleverflüssigungsmittelöl ausgeführt. Die Einspritzprodukte hatten folgende Zusammensetzung:

	Poza Rica - Gasöl der ANIC	Deutsches Gasöl	Steinkohleverflüssigungs-5058-B-Mittelöl
Spez. Gewicht/15°	0,821	0,814	0,848
20°	0,818		
Anilinpunkt °C	70	72	47
Siedebereich °C	180-280	200-323	180-300
% Stickstoff	ca. 0,02	0,012	0,003

Die Versuche wurden nur in geradem Durchgang durchgeführt. Die Temperaturen lagen ähnlich wie bei den Versuchen der ANIC (Mittel: 385°C). Im einzelnen herrschten folgende Versuchsbedingungen:

	Erdöl-Mittelöl	vorhydriertes Steinkohleverflüssigungs-mittelöl
Druck atü	200	250
Durchsatz (kg Einspritzung/ Liter Kontakt/Std.)	2,0	1,5
cbm H_2/kg Einspritzung	2,5	2,7
Ofengrösse	50 ccm	50 ccm

Die Arbeitstemperatur wurde jeweils so eingestellt, dass im Abstreifer eine Benzinkonzentration bis 150° von ca. 40 bis 60 % erhalten wurde. Um gut vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurden die Benzine jeweils butanfrei gemacht[1] und so hoch abgeschnitten, dass sie ungefähr 60 % bis 100°C siedende Anteile enthielten. Bei der Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse mit ANIC-Kontakten, insbesondere T 327 C, und 6434 zeigte sich:

1.) <u>Deutsches Gasöl (Tabelle 1):</u>

Bei gleicher Versuchstemperatur war bei den ANIC-Kontakten nach ca. 150 Betriebsstunden kein charakteristischer Unterschied in Benzinkonzentration (% -150°C), Leistung, Oktanzahlen und Zusammensetzung der Benzine gegenüber 6434 festzustellen.

2.) <u>Steinkohleverflüssigungs-(5058)-B-Mittelöl (Tabelle 2):</u>

Die zur Erzielung ausreichender Spaltung erforderlichen Temperaturen sind bei den WS_2-freien ANIC-Kontakten um ca. 5-10° höher als bei 6434. Die Benzinkonzentrationen waren dabei mit durchschnittlich 50-53 % bei den ANIC-Kontakten niedriger als bei 6434 (60-66 %). Entsprechend war auch die Leistung (0,68-0,73) der ANIC-Kontakte etwas kleiner als die von 6434 (0,88-0,92). Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzine (ca. 60 % -100°C) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

---

1) Bei den 50ccm Öfen treten unvermeidliche Verluste an leichtsiedenden Benzinanteilen die im Produktgas enthalten sind, ein. Daher der hohe Siedebeginn der Benzine.

Bei allen Versuchen, sowohl mit deutschem Gasöl (kürzere Versuche von 10-15 Tagen) als auch mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl (kürzere Versuche von 10-15 Tagen und ein Dauerversuch von 40 Tagen), , zeigten die Fluorid-Kontakte der ANIC deutliches Abklingen.

Dieses Abklingen steht möglicherweise mit nachweisbaren Fluorverlusten in Zusammenhang. In den ersten Betriebstagen wurde bei Kontakt T 327 C im Ofengas 0,1 mg HF/Liter gefunden. Der Fluorgehalt dieses Kontaktes hatte nach 40 Tagen von 9,04 % auf 7,3 %, d.i. um ca. 20% abgenommen.

Die Stickstoffempfindlichkeit der Fluorid-Kontakte ist stärker als bei 6434, wie durch Versuche nachgewiesen wurde, bei denen 0,1 % Anilin zum Einspritzprodukt zugesetzt wurde.

Die Frage, ob durch die Fluorid-Kontakte gegenüber 6434 eine erhöhte Naphthenbildung in den Benzinen bewirkt wird, kann nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen nicht in positivem Sinne beantwortet werden. Bei einem Versuch mit dem reinparaffinischen Kogasin II von der Fischer-Synthese wurde mit Kontakt T 327 C ein Benzin mit Anilinpunkt I/II = 66/72°C erhalten, was folgender Zusammensetzung entspricht:

91 % Paraffine
0 % Naphthene
7 % Aromaten
2 % Ungesättigte.

Diese nur nach der recht rohen Anilinpunktsmethode ermittelte Zusammensetzung bedarf noch der Nachprüfung nach anderen Methoden.

Anlagen: 2 Tabellen.

Tabelle 1.

Benzinierung von deutschem Gasöl.

Kontakt (ANIC-Nr)	6434	8003 (T 327 C)	8006 (T 324 C)	8007 (T 322 C)
Zusammensetzung	Partie	Terrana unbehandelt+20 FeF_3+ 5 AlF_3 bei 450°C kalziniert	Terrana unbehandelt +20 FeF_3 getrocknet +10 WS, bei 450°C kalziniert	Terrana unbehandelt + 20 FeF_3 bei 500°C kalziniert
Druck atm	200	200	200	200
Temperatur °C	383	382	382	374
Durchsatz	2,0	2,0	2,0	2,0
Gas:Öl	2,5	2,5	2,5	2,5
Abstreifer:				
Spez.Gewicht	0,730	0,746	0,752	0,752
Benzinkonzentration(%-150°C)	44	46	40	40
Leistung kg Benzin/Ltr/Std.	0,82	0,82	0,76	0,72
% Vergasung/Benzin +Vergasung	18	25,6?	13,3	26,7
C_4-frei stabilisiert				
Vergasung:				
% Butan im Gas	60	46	-	51,5
% Isobutan im Gesamtbutan	70	71	-	73,5
Benzin: Spez.Gewicht	0,700	0,703	0,705	0,702
Anilinpunkt I/II	58/64	57/63	57/63	58/63
Siedebeginn °C	48	47	48	51
% -70°C	19	22	18	18
% -100°C	61	61	60	62
% -150°C	-	-	-	-
Endpunkt °C	142	149	142	144
Dampfdruck	0,46	-	-	0,40
Zusammensetzung:				
% Paraffine	71,5	70	72	72
% Naphthene	21,0	23	20	21
% Aromaten	6,0	6	6	6
% Ungesättigte	1,5	1	2	1
Oktanzahlen:				
Motormethode	72,5	72,5	71,5	71
" + 0,12 Blei	89	92	90	91
Mittelöl: Spez.Gew.	0,779	0,790	0,786	0,784
A.P.	64	67	67	65
Betriebsstunden	Durchschnittswerte	142	142	164

422

Tabelle 2.

Benzinierung von Steinkohlenverflüssigungs-5058-B-Mittelöl >150°C auf L-Benzin (Fluorid-Kontakte)

Kontakt (ANIC-Nr.)	6434	6434	8003 (T 327 C)	8003 (T 327 C)	8003 (T 327 C)	8003 (T 327 C)	8006 (T 324 C)	8007 (T 322 C)
Druck atm	250	250	250	250	250	250	250	250
Temperatur °C	374	382	388	388	392	400	382	374
Durchsatz	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Spez.Gewicht	0,742	0,749	0,748	0,771	0,770	0,744	0,772	0,766
Benzinkonzentration %	64	66	53	51	52	51	51	45
Leistung	0,88	0,92	0,70	0,68	0,73	0,67	0,70	0,62
% Vergasung/Benzin+ Vergasung	18,0	16,4	25,0	21,6	25,6	23,2	19,4	18,9
Vergasung:								
% Butan im Gas	ca.70	-	-	52	-	66,5	-	-
% Isobutan im Gesamtbutan	ca.70	-	-	71,5	-	82,0	-	-
Benzin: Spez.Gewicht	0,730	0,725	0,728	0,732	0,730	0,732	0,734	0,728
Anilinpunkt I/II	48/55	50/54	47/54	46/54	47/55	46/55	48/54	47/54
Siedebeginn °C	59	55	55	60	60	50	51	58
% -70°C	7	13	10	4	7	13	8	9
% -100°C	51	62	60	58	56	52	58	59
% -150°C	96	-	-	-	98	92	-	-
Endpunkt °C	150	145	145	143	151	158	144	142
Dampfdruck	-	-	0,38	-	-	-	0,41	0,31
Zusammensetzung:								
% Paraffine	45	45	44	41	44	43	44	42
% Naphthene	47	49	49	52	46	45	49	51
% Aromaten	8	5	6	6	9	11	6	6
% Ungesättigte	0	1	1	1	1	1	1	1
Oktanzahlen:								
Motormethode	72,5	74	74	72	76 ?	72	74,5	74
" +0,09 Pb	-	-	90	0,06%Pb:87	-	91,5	-	-
" +0,12 Pb	-	91	92,5	-	-	-	91,5	91,5
Mittelöl: Spez.Gewicht	-	0,808	0,821	0,822	0,820	0,824	0,824	0,814
Anilinpunkt	-	47	41	41	41	37	44	44
Betriebsstunden:	118	208	236	356	210	488	260	256

Ludwigshafen/Rh
Lu 568.

13. 1 42 0 tt/ e.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Collaps
Copy please

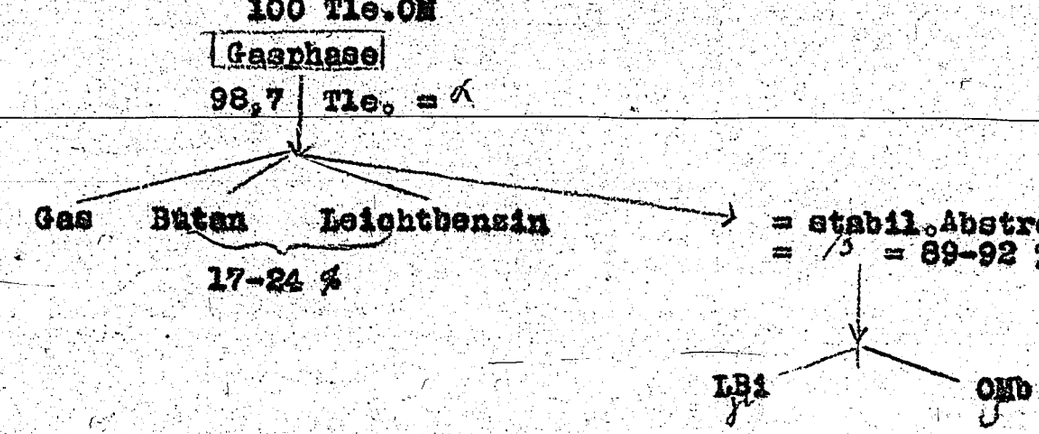
Besprechung mit Herrn Dir.Kaftal in Berlin am 18.3.42.

Anwesend von Hochdruckversuchen

Dir.Dr.Pier
Dr.Hirschberger
Dr.Donath
Dr.Becker
Dr.Rank zeitweise
Dr.Oettinger.

Herr Kaftal berichtet, dass der von ihm entwickelte Kontakt 322 (Eisenfluoridkontakt) über 5 Monate im Grossen zufriedenstellend läuft. Der Kontakt ist sehr empfindlich gegen Amine und Schwefel. Der Kontakt arbeitet anfangs bei etwa 305°, innerhalb von einigen Tagen muss aber die Temperatur infolge Vergiftung durch Schwefel auf ca. 380° gebracht werden. Dann ist der Kontakt S-unempfindlich, durch S-Zusatz kann sogar eine Vergiftung durch Amine verringert werden. Werden die Amine durch Vorhydrierung oder H_2SO_4-Wäsche entfernt, dann hält der Kontakt gut. Ist der Kontakt vergiftet, wird er bei 430° während 24 Stunden ohne Einspritzung gefahren.

Die Anic rechnet nach folgendem Schema Vergasung und Ausbeute.



Dann ist $\frac{LBi}{OM} = \frac{\alpha\beta 1'}{1-\alpha\cdot\gamma\delta}$

Im allgemeinen liegt die L-Benzin Ausbeute bei 65-72 %. Für Steinkohle wurde von uns eine Ausbeute von ca. 80 % genannt.

Die Anic fährt das a-Mittelöl über 6 34, das b-Mittelöl geht über Kontakt 322. Der Gaskreislauf für bei e Kammern ist gemeinsam. Herr Kaftal gibt dann die bei verschiedene Bedingungen, Einspritzprodukten, während 5 Monaten mit Anic-Kontakt erhaltenen Ergebnisse, vergl.folgende Tabelle.

-2-

Datum	10.10.41	-	nach 1 Monat	2 Monate später	10.3.42	Zum Vergleich 6434 ca.1000 h weniger in Betrieb	
Frischöl			6434 b-Mittelöl aus rumän.Öl	Paraff.Öl aus Rumänien	20 % a-Mittelöl, 68 % b-Mittelöl, 12% k-Mittelöl	20% a-Mittelöl 68% b- " 12% k- "	79% b-Mittelöl 21% Leuchtöl H_2SO_4-raff.
Reaktionstemperatur °C	Mittel 306°		330°	372 376 378	374 388 400	386 410 432	366 374 382
Druck Durchsatz	200 6m³/8m³Kat	= =	= 8m³/8m³Kat.	1) 7m³/8m³Kat	200 1) 9m³/8m³Kat	200 1) 8m³/8m³Kat.	200 1) 7m³/8m³Kat.
Frischöl Spez.Gewicht	0,806	0,776	0,808	0,805	0,812	0,812	0,798
Anilinpunkt	54,6	47,7	54,2	55,4			
% S	0,039						
Siedebeginn °C	148	100	154	145	148	148	138
% - 200°		95	63	69	51	51	
% - 250°			93	92	83	83	
% - 300°					97,5	97,5	
Endpunkt °C	291	223	285	294	306	306	262
Abstreifer							
Spez.Gewicht	0,709?	0,733	0,735				
Anilinpunkt °C	46	51,5					
Siedebeginn							
% -	22%-149°	-100° 30,					
Endpunkt °C	196°	213					
L-Benzin Spez.Gewicht	0,709	0,726	0,721	0,718	0,716	0,718	0,726
Anilinpunkt	43,4	52,3	52	50	-	-	46,6
Bromzahl	0,33	0,72	0,27	0,28	0,96	1,48	0,48
Dampfdruck	0,463	0,469	0.489	0,481	0,450	0,497	0,476
Oktanz.Motor-M.	75,4	70,5	76	75	75,8	73,8	78,2
Siedebeginn °C	41	40	41	40	42	40	41
% -100°	76	55	57	60	60,5	60	56,5
Endpunkt °C	136	140	146	139	139	142	138
b-Mittelöl	0,802	0,798	0,791	0,795			0,803
Anilinpunkt	29,4	48	50	46,8			34,5
Siedebeginn	145	150	160	154			151
Endpunkt °C	220	254	246	239			228
% Butar	-	-	-	-	-	-	-
% Leichtbenzin	-	-	-	7,6	7,5	5,8	7
%	52 %	-	42,5	43	45	28,1	43
%	-	-	-	41	38,3	57,2	42,3

1)13000 m³Gas 1) 10000m³Gas 1)9000 m³Gas 1)13000 m³ Gas

Neuere Kontakte sollen in der Oktanzahl des Benzins um 1 Punkt höher liegen als Kontakt 322.

Herr Kaftal ist der Ansicht, dass man mit solchen Benzinen mit Oktanzahl 76 - 78 mit 0,12 Pb auf Oktanzahl 100 nach Army-Methode (~ Oktanzahl 87 Motormethode) kommt.

Herr Kaftal hat im ital. Luftfahrtministerium einen C_7 Kraftstoff gesehen, der mit 0,12 Pb Oktanzahl 93 hatte. Herr Kaftal wurde auf seine Frage nach der Art dieses Benzins geantwortet, dass die Bezeichnung der Kraftstoffe vom RLM festgelegt wird und dass wir aber annehmen, dass obiger Kraftstoff wohl aus der Steinkohlehydrierung kommt.

Über Bari und Livorno machte Herr Kaftal folgende Angaben.

Bari: Die Hydrierung liegt still. Es wird dort Albanisches Öl in der Krackanlage verarbeitet (150 000 Jato) auf Autobenzin, Mittelöl, Heizöl und Bitumen, das Kreck-Mittelöl geht nach Livorno und wird dort in der Gasphase eingesetzt.

Livorno: Von der Hydrieranlage ist nur die Gasphase in Betrieb. In der Hydrieranlage in Livorno wird Flugbenzin und Schmieröl hergestellt, in der Krackanlage das für den Eigenbedarf benötigte Heizöl. Auf Rohöl bezogen wird 30 % Flugbenzin erzeugt.

Herr Kaftal gibt folgende Beobachtungen wieder, die im Anschluss an das Platzen eines Vorheizer-Röhres gemacht wurden.

Die Vorheizer in Livorno werden elektrisch geheizt. Die Temperatur an der Oberfläche der Vorheizer-Rohre, gemessen an Thermoelementen, die im Kupferblock angebracht sind, ist nicht konstant. Bei Versuchen mit neuen Vorheizer-Rohren wurde dasselbe festgestellt. Ganz besonders wird diese Erscheinung am 3. und 4. Rohr beobachtet.

Die Erscheinung wird bei allen frischen Ölen, also A-Mittelölen, nicht aber bei b-Mittelöl oder H_2SO_4 raff. Ölen beobachtet.

Herr Kaftal wurde mitgeteilt, dass wir solche Beobachtungen noch nicht gemacht haben.

Sumpfphase. Gute Kontakte, besser als Molybdän, seien Antimonpentasulfid, sowie Terrana mit coll. Schwefel ($H_2S + SO_2$ durch Terrana leiten).

gez. Oettinger.

Hochdruckversuche
Lu 558

(88)

5. Januar 1942 Ps/Pr.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Vapor Phase Pilot plant

Benzinierung von Steinkohleverflüssigungs-B-Mittelöl, naphthen-paraffinbasischem und paraffinbasischem Erdöl mit Kontakt 6752 bei 250 und 600 at, verglichen mit 6434.
(3. Mitteilung).

Mit dem Kontakt 6752 (synthetisches Aluminium-silicat) wurden die Produkte (siehe Tabelle):

P 1494/8376-B-Mittelöl, 200-325°C (Sumpfbenzin + Sumpfmittelöl 1 : 2, aus Heizölgrossversuch Kammer 804 aus oberschlesischer Kohle, K 1242, vorhydriert in Kammer 501 vom 15.10.1941)

P 1388, 180-350°C, Reitbrooköl

P 1203, 180-330°C, Bruchsaler Öl

in geradem Durchgang ohne Regeneration bei 250 und 600 at gefahren.

Zum Vergleich wurden dieselben Produkte mit Kontakt 6434 bei 250 at benziniert. Da dieser Kontakt bereits bei bedeutend niedrigerer Temperatur (20 MV) als Kontakt 6752 (24 5-25,5 MV) ausreichende Spaltung ergibt, wurde ausserdem, um vergleichbare Temperaturen zu erhalten, den Produkten (Steinkohleverflüssigung und Gasöl aus Bruchsaler Öl) 0,1-0,5 % Anilin zugesetzt. Dadurch war es möglich, mit 6434 bei derselben Temperatur wie 6752, nämlich 24,0-24,5 MV, ohne zu hohe Spaltung zu arbeiten.

Es ergab sich dabei folgendes:

In allen Fällen zeigt sich, dass Kontakt 6434 Produkte mit weniger Aromaten gibt als mit synthetischem Aluminium-Silicat bei 250 und 600 at und zwar auch dann, wenn die Arbeitstemperatur des 6434 ebenso hoch liegt, wie bei 6752.

In den drei beiliegenden Kurvenblättern sind für Steinkohleverflüssigungs-B-Mittelöl, Reitbrooköl und Bruchsaler Öl folgende Eigenschaften der 20°C-Benzinfraktionen von 80-200°C aufgetragen: Anilinpunkte, Aromaten, Oktanzahlen (CFR-Motormethode) und Jod- bezw. Bromzahlen.

427

1 077 131

Der Unterschied in den Oktanzahlen der Fraktionen bei den verschiedenen Fahrweisen kann durch den Aromatengehalt allein nicht in allen Fällen erklärt werden. Zur Deutung dieser Ergebnisse müssen die Restbenzinoktanzahlen abgewartet werden.

Auffällig ist der charakteristische Unterschied in der Aromatenverteilung bei den Benzinen aus verschiedenen Produkten. Während Steinkohleverflüssigungsmittelöl und das paraffinbasische Bruchsaler Gasöl mit synthetischem Aluminium-Silicat bei 250 und 600 at ausgeprägte Maxima des Aromatengehaltes bei 130-150°C zeigen, findet bei Reitbrooköl ein starker Anstieg des Aromatengehaltes bis zur 200°C-Fraktion statt.

Beim Arbeiten mit synthetischem Aluminium-Silicat fällt besonders auf, dass bei Reitbrooköl bei 600 at aromatenreichere Benzine als bei 250 at erhalten werden, während bei Bruchsaler Öl zwischen diesen beiden Fahrweisen kein wesentlicher Unterschied im Aromatengehalt der Benzine besteht. Bei Steinkohleverflüssigung werden bei 250 at wesentlich mehr Aromaten erhalten als bei 600 at.

In allen Fällen sind die Oktanzahlen in den höheren Fraktionen niedriger als beim katalytischen Kracken.

Gemeinsam mit:

Dr. Grassl
" Günther
Trofimow
Dr. Dehn
" Fürst
" Meier

gez. Peters
gez. Rotter.

Anlagen:
1 Tabelle
3 Kurvenblätter

420

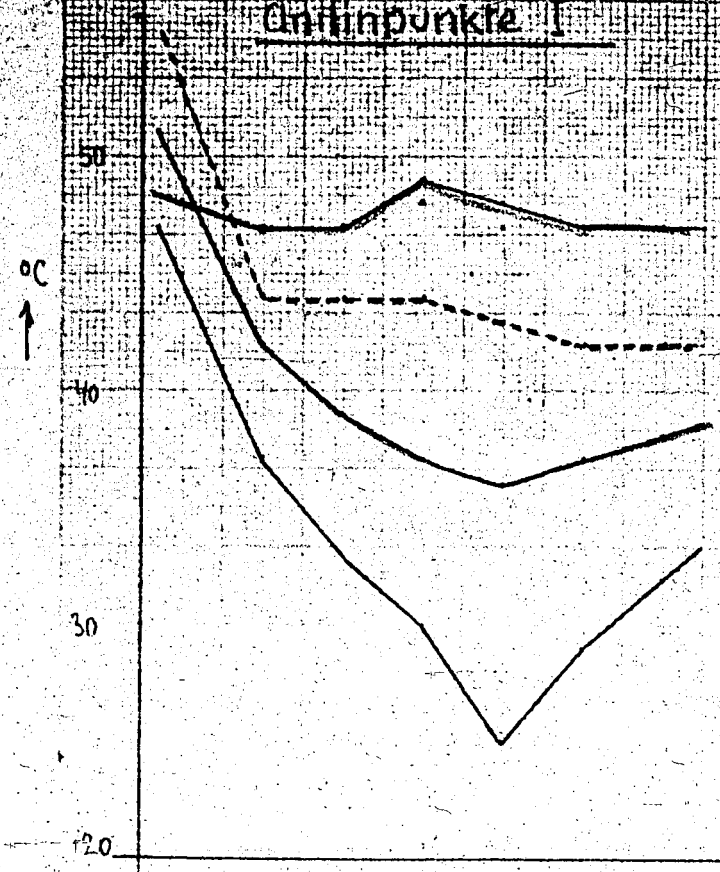
Tabelle

Einspritzprodukte.

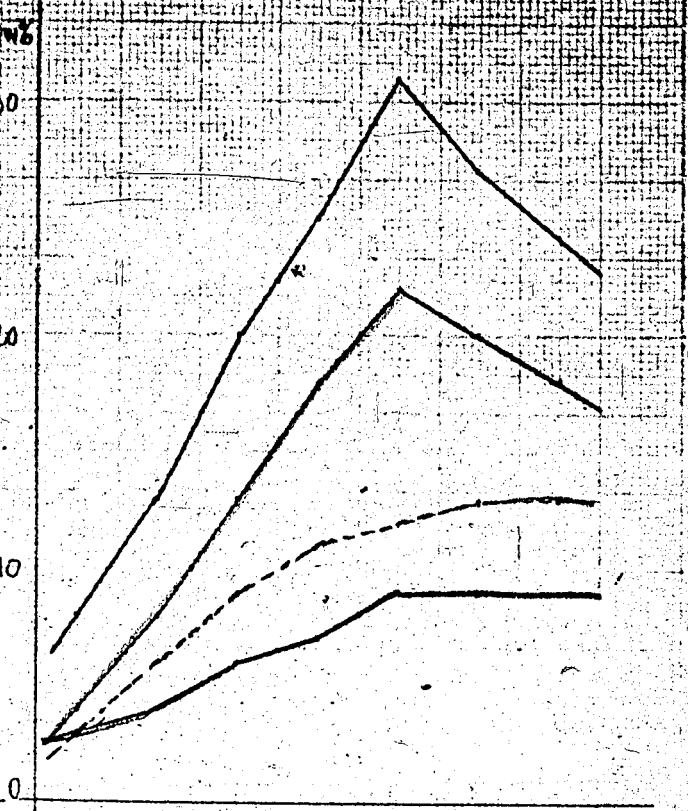
	P 1494/8376-B- Mittelöl >175°C von Kammer 501 vom 15.10.41	P 1338, 180-350° Reitbrook vom 8.8.1941	P 1203,180-350° Bruchsal vom 3.11.1941
Spezifisches Gewicht	0,878	0,854	0,809
Anilinpunkt °C	49,5	52	67,5
Stickstoff %	,004	0,038	0,012
Siedebeginn °C	203	120	163
% -150°C	-	4	-
% -170°C	-	9	-
% -180°C	-	14	8
% -200°C	-	19	18
% -225°C	25	27	32
% -250°C	50	36	49
% -275°C	76	47	69
% -300°C	92	59	88
% -325°C	99	72	99
% -350°C	-	ca.85	-
Siedeende °C/%	325/99	360/93	325/99

Steinkohle-Vertr.

Anilinpunkte I



Aromaten



6434, 250 at, 382° ①

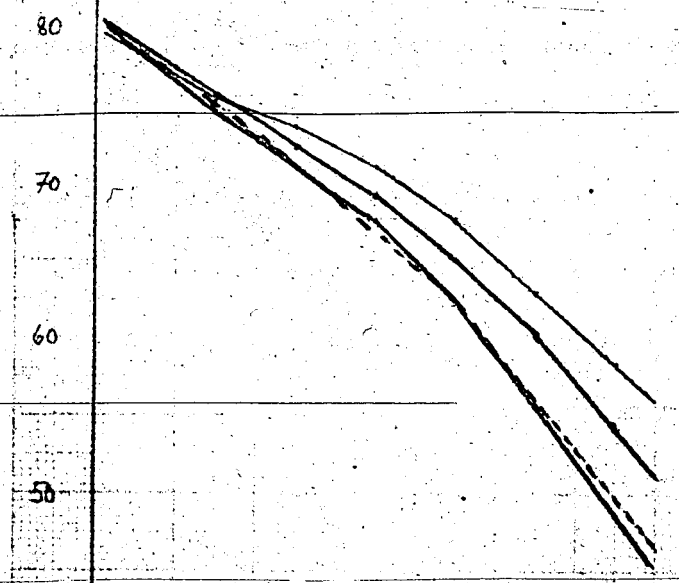
6434, 250 at, 468° ②

6752, 250 at, 476° ③

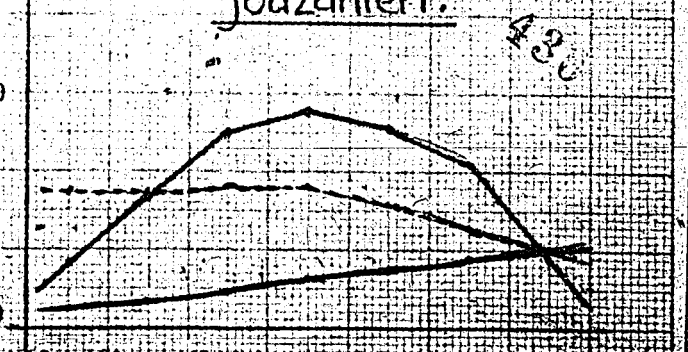
6752, 600 at, 476° ④

nicht gemacht

Oktanzahlen (C.F.R.-Mo)



Jodzahlen.



Fraktionen. °C

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

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

Rotter, 4.1.42.

Bruttosiedeanalyse

Anilinpunkte I

Aromaten

Oktanzahlen (C.F.R.-Mo)

Bromzahlen

6434, 250 at, 392°

6434, 250 at, 460°

6752, 250 at, 484°

6752, 600 at, 476°

Fraktionen °C

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

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

Reiforma

Anilinpunkte I

Aromaten

Oktanzahlen
(C.F.R.-Mo)

Jodzahlen

6434, 250 at, 442° (18)

6752, 250 at, 476° (19)

6752, 600 at, 476° (23)

nicht gemacht

Fraktionen °C

L.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 7 (210 x 297 mm)

Seite, 5

Hochdruckversuche
Lu 558

10. 9. 1941. Gth/Pf.

89

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Über die Hydrieraktivität verschieden hergestellter Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakte.

Zusammenfassung.

1.) Es wurden Tonerde-NiW-Kontakte hergestellt, die bei der Vorhydrierung von Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl Scholven B Mittelöl mit A.P. bis zu 52 geben. Mit dem Kontakt 7846 (M: wurde A.P. 40-42 erreicht.

2.) Für die Kontaktaktivität ist es gleichgültig, ob man
a) von Oppauer oder v. Füner'scher Tonerde ausgeht
b) bei Gegenwart von H_2S oder mit Ammonwolframat tränkt oder WO_3 und Ni_2O_3 als Carbonat trocken zur Al-Paste gibt, sofern der pulverförmige oder gepillte Kontakt später noch genügend gut geschwefelt wird.

3.) HF-Behandlung der Tonerde hat einen günstigen Einfluß auf die Hydrierwirkung der Tonerde. Dauerversuche liegen bisher noch nicht vor; jedoch deuten die bisherigen Ergebnisse darauf hin, daß der Fluoreffekt in 3 Wochen schon merklich nachläßt und die Kontaktaktivität sich der der entsprechenden nicht HF-behandelten Kontakte angleicht.

4.) Mit steigendem (W + Ni)-Gehalt (WO_3 : Ni_2O_3 immer 84 : 16 = Molverhältnis 2 W : 1 Ni) je Vol. Kontakt steigt die Hydrieraktivität der Kontakte etwa linear an bis 300 g WO_3 + Ni_2O_3/Ltr. Kontakt. Zwischen 300 und 600 g konnte ein wesentlicher Anstieg nicht mehr beobachtet werden.

5.) Auf Grund dieser Ergebnisse wurden für die Großapparatur 800 Ltr. des Kontaktes mit 300 g WO_3 + Ni_2O_3/Ltr. hergestellt, die zur Zeit geprüft werden.

Gemeinsam mit
Dr. Peters
" Graßl
" Rotter
Trbfimow
Dr.v.Füner
" Fürst.

gez. Günther

433

Nachdem es gelungen war, das Molybdän im Kontakt 7846 durch die etwa äquimolare Menge Wolfram vollwertig zu ersetzen, zeigte sich, daß verschiedene Chargen des Wolfram-Kontaktes verschiedene Aktivität zeigten (gemessen am A.P. des B-Mittelöls bei der Hydrierung von Scholvener S-Mittelöl). Zunächst zeigte sich, daß der Kontakt in geschwefelter Form verwendet werden muß, um auch nur einigermaßen genügende Hydrieraktivität zu haben. Jedoch wurden auch mit geschwefelten Kontakten noch größere Unterschiede zwischen den einzelnen Chargen beobachtet. In weiteren Versuchen wurde dann folgendes festgestellt:

1.) Kontakte aus Oppauer Tonerde oder v. Füner'scher (leichter) Tonerde haben bei sonst gleicher Herstellung gleiche Aktivität, also kein Einfluß des Trägers.

2.) Behandelt man die Tonerde (sowohl Oppauer als auch v.Füner'sche) mit HF, so werden bei sonst gleicher weiterer Herstellung bessere Kontakte erhalten als ohne HF-Behandlung (vgl. Kurvenblatt I); also günstiger Einfluß der HF-Behandlung. Dauerversuche mit HF-behandelten Kontakten liegen noch nicht vor; jedoch scheint es, als ob die Aktivität dieser Kontakte im Lauf der Zeit etwas nachläßt und sich der des nicht HF-behandeltes Kontaktes angleicht (vgl. Kurvenblatt II).

3.) Tränkung des Trägers mit WO_3 in Ammoniumsulfid bezw. Tränkung mit Ammonwolframat, jeweils mit nachfolgender Zersetzung in H_2 - H_2S-Atmosphäre, gibt bei Verwendung des gleichen Trägers auch Kontakte gleicher Aktivität; also kein Einfluß der Art der Tränkung.

4.) Man kann die Tränkung überhaupt umgehen, indem man der Tonerdepaste (mit oder ohne HF-Zusatz) Wolfram und Nickel trocken (als Wolframsäure und Nickelcarbonat) zusetzt, nach guter Durchmischung trocknet, in H_2-H_2S-Atmosphäre zersetzt und pillt. Derart hergestellte Kontakte sind ebensogut wie durch Tränkung hergestellte.

Alle diese Versuche wurden mit Kontakten ausgeführt, die pro Liter 150 g WO_3 und 26 g NiO_3 enthielten. Die Kontakte aus HF-behandelter (Oppauer oder leichter) Tonerde, hergestellt über Ammonwolframat-Tränkung und H_2-H_2S-Zersetzung, ergaben bei 250 at

und 22,5 MV aus Scholvener S-Mittelöl (P 1271) B-Mittelöle mit A.P. 48°C. (1.-14.Betriebstag.) Bei Verwendung unbehandelter Tonerde wurde nur A.P. 42°C erreicht.

Bei Versuchen zur Feststellung des Einflusses der (W + Ni)-Menge pro Liter Kontakt auf die Hydrierwirkung des Kontaktes zeigte sich, daß mit steigender (W + Ni)-Menge auch die Hydrieraktivität steigt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Ergebnisse. In den Spalten ist jeweils der A.P. des B-Mittelöls nach 8-tägiger Betriebsdauer angeführt. Das Verhältnis W : Ni wurde immer mit 84 Teile WO_3 auf 16 Teile Ni_2O_3 (= 2 Mol W auf 1 Mol Ni) festgehalten.

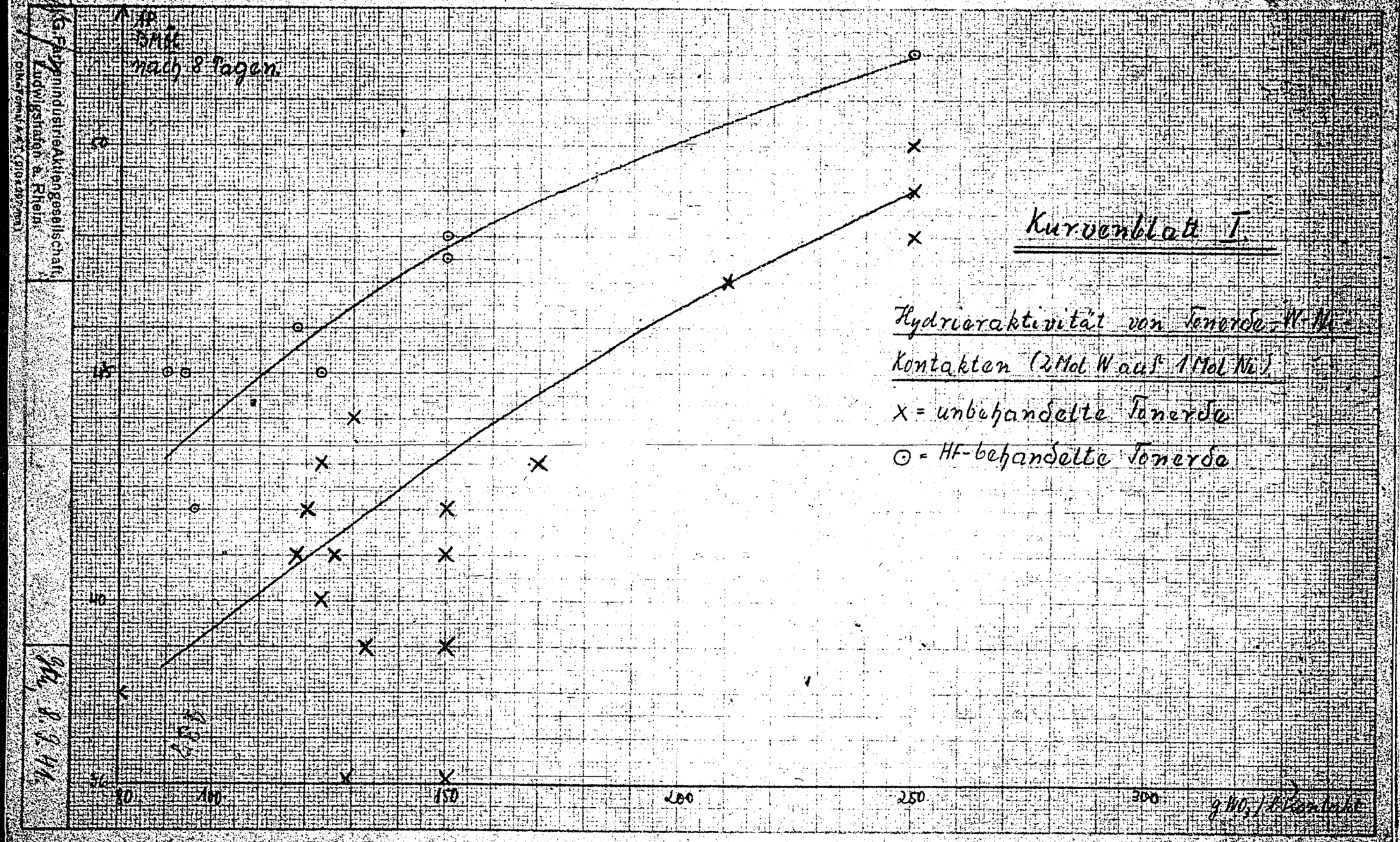
g (WO_3 + Ni_2O_3)/Ltr.	auf HF-behandelter Tonerde	auf unbehandelter Tonerde
100	A.P. M'Öl : 42,5	A.P. M'Öl : 37
150	46	41
175	48	42
200	--	43
250	--	46
300	52	48 2)
400	--	49 1)
500	--	50 1)
600	--	50 1)

1) nur in 30 ccm-Bleibadöfen geprüft und Werte sinngemäß korrigiert.

2) Dieser Kontakt wurde inzwischen bereits für Vorhydrierung von Scholvener tearhaltigem Mittelöl und von K 1242-S-M'Öl von Ka 804 eingesetzt sowie für Diisobutylenhydrierung überall mit gutem Erfolg. Für die Großapparatur sind 800 Ltr. hergestellt worden. (8376 Faß 1 bis 8) und werden zur Zeit geprüft.

Phenol- und N-Raffination waren bei allen Tonerde-W-Ni-Kontakten, die B-Mittelöle mit A.P. über 40°C gaben, sehr gut. Die Benzinierbarkeit entsprach immer den auf Grund des A.P. erwarteten Werten. Bei den B-Mittelölen von den besten Kontakten ist sie mindestens ebensogut wie bei 5058-B-Mittelöl. So wurden z.B. erhalten:

aus einem B-Mittelöl mit A.P. 42 bei 19 NV 65% Bi -150 im 6434-Abstr
" " " " " A.P. 4 " 19 " 70% " -150 " " "
" " " " " A.P. 50 " 19 " 70% " -150 " " "
aus 5058-B-Mittelöl mit A.P. 44 " 19 " 65% " -150 " " "



Kurvenblatt I.

Hydrieraktivität von Tonerde-W-Ni-Kontakten (2 Mol W auf 1 Mol Ni)

X = unbehandelte Tonerde

⊙ = HF-behandelte Tonerde

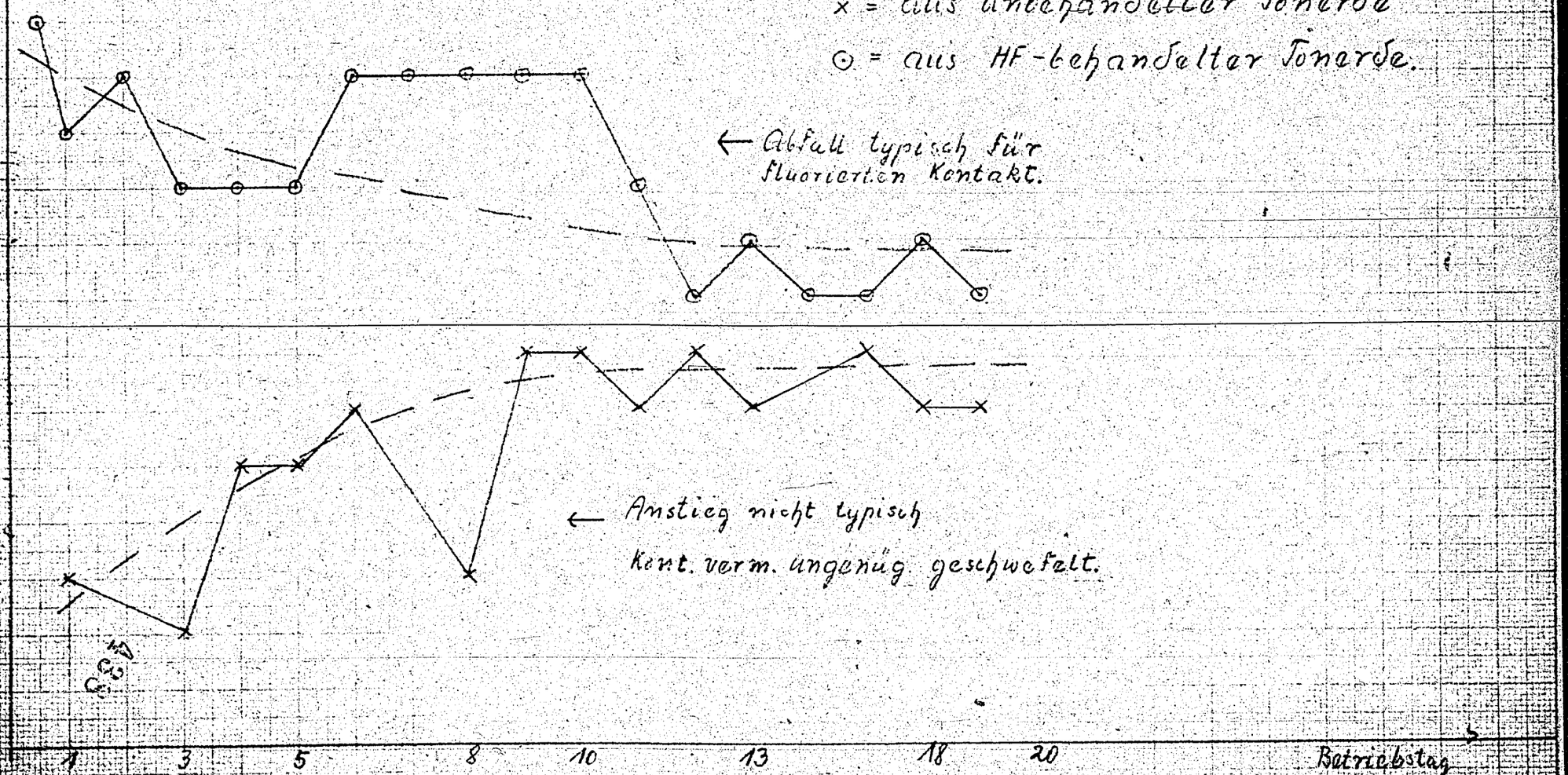
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

Kurvenblatt II.

Versuchsverlauf der Vorhydrierung mit Tonerde-W-Ni-Kontakt. (118 kg WO_3/l)

× = aus unbehandelter Tonerde

⊙ = aus HF-behandelter Tonerde.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Hochdruckversuche
Lu 558

14. November 1941 Gth/Ki

(90)

Zurück an
Verfahrens-Prüf

Zwei-Stufen-300 at-Gasphase-Benzine aus verschiedenen Rohstoffen und mit verschiedenen Vorhydrierungs-Kontakten.

Auf anliegenden 3 Tabellen ist umfangreiches Zahlenmaterial über die Ergebnisse der Verarbeitung Vorhydrierung-Benzinierung (meist ohne Sumpfbenzin) von verschiedenen Produkten mit verschiedenen Vorhydrierkontakten zusammengestellt.

Es befinden sich:

auf Tabelle I die Steinkohleprodukte
auf Tabelle II die Braunkohleprodukte
auf Tabelle III die Erdöl- und Schieferölprodukte.

Es liegen hierbei Versuche vor mit den Vorhydrier-Kontakten 5058, 6719 bzw. 6719 Al 10, 7846 Mo und 7846 W 250 (= 8376). Die Benzinierung wurde stets über Kontakt 6434 durchgeführt.

Seit etwa 1.10.1939 (= Ofenblatt 2800) wird auch bei den kleinsten Öfen bei allen derartigen Untersuchungen das Benzin stabilisiert, d.h. C_4-frei gemacht. Damit wurden bisher in allen Fällen Dampfdrucke unter 0,50 at/38° erhalten. Ergebnisse aus Versuchen vor ca. 1.10.1939 wurden auf stabilisiertes Benzin umgeschätzt. In den Tabellen befinden sich nur die umgeschätzten Werte. Dadurch bedingte Fehler sind vermutlich kleiner als die Streugrenzen bei mehrmaliger Wiederholung ein und desselben Versuches.

Bis ca. 1.7.1941 wurden die "87er-Kraftstoffe" bei uns generell bei 150° (nur die Vorhydrierbenzine manchmal auch tiefer) abgeschnitten. Dadurch auftretende Unterschiede in der Siedekurve (teilweise wurden untersiedegerechte Benzine erhalten) erschwerten vielfach die oktanzahlmäßige Beurteilung der Benzine. Seit ca. 1.7.1941 werden die 6434-Benzine so abgeschnitten, daß sie ca. 60% bis 100°C enthalten. Es bleiben dabei zwar trotzdem noch Unterschiede in der Siedekurve, besonders

19549

43

hinsichtlich des Siedeendes; jedoch wurde dadurch erreicht, daß in Zukunft keine untersiedegerechten Benzine mehr zur Beurteilung herangezogen werden müssen.

440

Folgen des Einsatzes neuer Vorhydrierkontakte anstelle von 5058 auf die Oktanzahl der Benzine und die Ausbeuten für das anschließende DHD-Verfahren.

Das vorliegende Material wurde besonders aus folgendem Grund zusammengestellt:

Ausgehend vom 5058 als Vorhydrierkontakt wurde von der Einführung neuer Vorhydrierungskontakte erwartet, daß dabei Benzine niedrigeren Anilinpunktes als die entsprechenden 5058/6434-Benzine erhalten werden, was einen Vorteil hinsichtlich der Ausbeute bei dem anschließenden DHD-Verfahren und auch der O.Z. der Benzine selbst bedeuten sollte. Bei der Betrachtung der Tabelle zeigt sich, daß generell bei aus gleichem Rohstoff mit verschiedenen Vorhydrier-Kontakten hergestellten Benzinen der Einfluß des Anilinpunktes auf die Benzin-Oktanzahl sehr gering ist, wahrscheinlich nicht höher als 1 Punkt Oktanzahl für 5 Punkte Anilinpunkt.

Bei Verwendung von 6719 (Fe-Ni-W) als Vorhydrier-Kontakt wurden Benzine tieferen Anilinpunkts erhalten als mit 5058. Jedoch genügte dieser Kontakt nicht in Bezug auf die Benzinierbarkeit der B-Mittelöle und hatte auch noch einige andere Unvollkommenheiten.

Die mit Kontakt 7846 (Tonerde-Mo-Ni) hergestellten 7846/6434 Benzine haben einen um ca. 1-2°C tieferen Anilinpunkt als 5058/6434-Benzine. In der Klopfzahl wirkt sich dies nicht erkennbar aus.

Der Kontakt 8376 = 7846 W 250 hydriert hingegen bei 22,5 MV die Mittelöle etwas stärker auf als 5058, und infolgedessen haben die 8376/6434-Benzine einen ca. 2 Punkte höheren Anilinpunkt als die 5058/6434-Benzine. Einen erkennbaren Einfluß auf die Oktanzahl der Benzine hat diese Anilinpunkt-Differenz nicht. Die Zusammensetzung der Benzine zeigt nun, daß die

Anilinpunkt-Differenz nur durch verschiedenes Aromaten-Naphthen-Verhältnis bedingt ist; d.h. die Summe Aromaten + Naphthene einerseits und Paraffine + Olefine andererseits ist bei einem 8376/6434-Benzin ebenschoch wie bei dem 5058/6434-Benzin aus dem gleichen Rohstoff. Bei Braunkohle wurde sogar festgestellt, daß das 8376/6434-Benzin trotz eines um 1°C höheren Anilinpunktes 4 % Aromaten + Naphthene mehr enthält (und entsprechend 4 % Paraffine weniger) als das 5058/6434-Benzin aus der gleichen Kohle. Von Herrn Dr. Nonnenmacher wurde auf Grund der Zahlen geschätzt, daß der Einsatz des Kontaktes 8376 anstatt 5058 bei Steinkohle für das anschließende DHD-Verfahren, wenn überhaupt, dann maximal einen Ausbeute-Verlust von ½ % bringt. Bei Braunkohle wäre vielleicht das 8376/6434-Benzin sogar geeigneter für DHD als 5058/6434-Benzin.

Im übrigen wird für das DHD-Verfahren nicht das Benzin -150°, sondern im allgemeinen die Fraktion ca. 90-170°C eingesetzt. Für Benzine aus Stein- und Braunkohlenprodukten kann generell angenommen werden, daß der Anilinpunkt der Fraktion 90-170 um ca. 3 Punkte tiefer liegt als der des stabilisierten 150°-Benzins. Bei Benzinen aus Erdöl-Produkten dürfte der Unterschied meist noch kleiner sein (flachere Anilin-Punkts-Kurve).

gez. Günther

Versuche gemeinsam mit:

Dr. Peters
Dr. Graßl
Dr. Rotter
Trofimow

Untersuchungen durch:

Dr. Fürst
Dr. Dehn
Dr. Meier

Tabelle I

Zweistufen-Gasphasebenzine aus Steinkohleprodukten

Ausgangsprodukt	Steinkohlenteer a-Mittelöl	Steinkohlen-Teer-a-M'öl	Steinkohlenteer a+s-Mittelöl	Steinkohlenteer a+s-Mittelöl	Scholvener a-M'öl (mit 30% Teer	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Gelsenberger Verfl.Mittel-öl	Gels Verf öl
Vorhydrierung: Ausgangsprodukt	P 1416-a-M'öl (Ruhrteer)	P 1416-a+s-Mittelöl	P 1094-a+s-Mittelöl v.Of. 411 1:2	P1094-a+s-M'öl v.Ofen 411 1:2	P 1468 B	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1439	P 14
Anilinpunkt °C	-37	-31	-40	-40	-24	-19	-14	-14	-14	-14	-18	-20
Siedegrenzen	207/350	195/325	198/336	198/336	140/340	160/325	160/325	160/325	160/325	160/325	63/334	68/3
Kontakt	7846	8376	5058	6719	8376	5058	5058/Scho	5058/Lu	7846	8376	5058	5058
Druck	250	250	200	250	250	(250)	(250)	250	250	250	250	250
Temperatur MV	22,5	22,5	20,5	22/22,5	22,5	21,5	21,5	19	22,5	22,5	21,5	21,5
Durchsatz	0,8	0,8	0,8	0,6	0,8	0,75	0,75	1,0	0;8	0,8	0,7	0,7
Anfall spez.Gewicht	0,864	0,856	ca. 0,860	0,896	0,854	0,813	0,830	0,844	0,844	0,846	0,812	0,812
Anilinpunkt	35	41	ca. 32	12	44	43	39	40	39	50	40	38
V/E %	0,7	1,3	0,9	0,8	1,3	ca.3,0	ca.3,0	1,8	1,3	1,3	ca.3,0	ca.3
Vorhydrierungsbenzin % im Anfall	11/150	9/150	15,2/140	-	13/150	36/155	30/155	19/150	16,7/150	13/150	36/155	37/15
spez.Gew./Anilinpunkt	0,768/30	0,762/36	0,770/25	-	0,767/38	0,757/38	0,757/38	0,764/28	0,773/31	0,769/38	0,752/39	0,742
% -100°C	51	44	59	-	44	ca.31	31	39	27	34	ca.48	48
0.2 ml Pb/0,12 Pb	73/-	71,5/-	-/-	-	70/-	ca.68,5/-	68,5/-	69,5/-	70,5/85	71/-	ca.72/-	72/-
% Paraffine	4	1	12	-	4	30	30	14	6	4	30	30
% Naphthene	84	94	68	-	91	57	57	69	83	92	58	57
% Aromaten	11	5	19	-	4	11	11	16	10	3	11	11
% Ungesättigte	1	0	1	-	1	2	2	1	1	1	1	2
B'M'Öl: spez.Gew./AP	0,880/36	0,870/40	0,874/34	0,892/15	0,867/46	0,850/39	0,850/39	0,856/44	C 1/39	0,861/52	0,855/40	0,855
Phenolgehalt %	u. 0,02	u. 0,02	0,06	0,01	u. 0,02	0,13	0,13	0,23	0,02	u. 0,02	0,03	0,03
N-Gehalt %	0,009	-	-	0,016	0,009	0,012	0,012	0,010	0,005	0,011	0,014	0,014
Ofenblatt	3572 b	4269 b	2888	2886	4222 a	in Scholven	in Scholven	3504	3594	4208 a	in G'berg	in G'
Benzinierung: Ausg.Prod.	P 1416-7846 B-M'öl über 150°C	P 1416-8376 B-M'öl über 150°C	P 1094-5058 B+M'öl über 140°C	P 1094-6719-B-Prod.(einschl. Vorhybi.)	P 1468-8376 B-M'öl über 150°C	P 1422 über 150°C	P 1422 über 150°C	P 1271-5058 B-Mittelöl über 150°C	P 1271-7846 B-M'öl über 150°C	P 1271/8376 B-M'öl über 150°C	P 1440 über 150°C	P 144 über
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	250	250	200	200	250	250	250	250	250	250	250	250
Temperatur MV	20	20,3	20,5	20,5	19,5	ca.22,5	20,5	19	19	19	ca.22,5	ca.22
Durchsatz	1,5	1,5	2,0	1,5	1,5	ca.0,85	1,5	1,5	1,5	1,5	ca.0,62	ca.0,
Anfall spez. Gewicht	0,772	0,762	0,750	0,798	0,755	0,740	0,763	0,744	0,743	0,748	0,762	0,756
Benzin: Konzentration %-	46/150	49/150	53/150	43/150	54/150	53/155	51/150	60150	64/150	64/150	50/150	49/150
Leistung	0,62	0,66	0,94	0,60	0,77	0,42	0,68	0,82	0,86	0,85	0,28	0,64
Vergasung %,stab.	24,8	18,3	18	19	16	21	24	20,5	21,2	19,6	22	27
spez. Gewicht	0,728	0,730	0,732	0,748	0,735	0,720	0,725	0,724	0,726	0,731	0,732	0,722
Siedeanteil I/II	46/51	50/51	46/53	36/48	49/52	49/55	47/53	51/54	47/53	51/54	49/55	47/54
Siedebeginn °C	51	52	48	45	48	-	50	48	48	57	-	50
-100°C	14	14	11	15	9	-	15	12	12	7	-	-
-130°C	57	56	58	59	54	69	59	51	51	54	65	69
-150°C	95	96	96	98	97	96	95	96	95	97	96	95
Siedeende	153/99	156/98	153	155	154	164	155	153	157	151	155	160
% Paraffine	37	35	40	29	39	47	41	44	41	45	48	42
% Naphthene	57	65	52	55	56	45	52	52	52	50	44	50
% Aromaten	5	1	7	13	4	6	6	3	6	4	6	7
% Ungesättigte	1	1	1	3	1	2	1	1	1	1	2	1
C % Mot/Roth. 0,12	76/86,5	74,5/-	74/-	76,5/91	75/-	75,5/-	76,5/90	74,5/89	75,5/91	74/-		

	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Scholvener Verflüssigungs-Mittelöl	Gelsenberger Verfl.Mittelöl	Gelsenberger Verfl.Mittelöl	Gelsenberger Verfl.Mittelöl	Saarkohle	schlesische Kohle	schlesische Kohle	schlesische Kohle	schlesische Kohle	schlesische Kohle
	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1439	P 1439	P 1439	K 1156-s-M'öl v.Ofen 451 v. 3.-15.5.39	K-1118-s-M'öl v.Ofen 451 v. 18.9.-9.10.39	K 1174-s-M'öl+ v.Ofen 451 v. 20.-28.11.39	K 1197-s-Bi+ Mi.v.Ofen 451 v.Vi+Mi-Fw.	K 1197-s-Bi+ Mi.v.Ofen 451 v.Heizöl-Fw.	K 1242-s-M'öl v.Ka 804 v.Sept.1941
	-19 160/325	-14 160/325	-14 160/325	-14 160/325	-14 160/325	-18 63/334	-20 68/337	-20 68/337	-19 170/315	-13 115/315	-17 161/312	-9 78/322	-5 68/320	-20 200-340
	5058 (250) 21,5 0,75	5058/Scho (250) 21,5 0,75	5058/Lu 250 19 1,0	7846 250 22,5 0,8	8376 250 22,5 0,8	5058 250 21,5 0,7	5058/Ge 250 21,5 0,7	5058/Lu 250 20 1,0	5058 250 19,5 1,0	5058 200 20,8 1,0	6719 250 23 0,8	5058/7846 250 19,5/22,5 0,8	5058/7846 250 19,5/22,5 0,8	8376 250 22,5 0,8
	0,813 43 ca.3,0	0,830 39 ca.3,0	0,844 40 1,8	0,844 39 1,3	0,846 50 1,3	0,812 40 ca.3,0	0,812 38 ca.3,0	0,830 40 2,1	0,834 ca. 49 -	0,834 37 1,8	0,862 24 2,0	0,840 37 2,0	0,820 39 2,0	0,852 49 2,0
	36/155 0,757/38 ca.31 ca.68,5/-	30/155 0,757/38 31 68,5/-	19/150 0,764/28 39 69,5/-	16,7/150 0,773/31 27 70,5/85	13/150 0,769/38 34 71/-	36/155 0,752/39 ca.48 ca.72/-	37/155 0,742/40 48 72/-	22/150 0,761/31 49 75/88	17/140 780/23 - -/-	16,3/140 772/22 50 73/-	- - - -	24,4/150 756/33 49 68/-	35/140 748/37 63 68	12/150 770/39 32 67,5
	30 57 11 2	30 57 11 2	14 69 16 1	6 83 10 1	4 92 3 1	30 58 11 1	30 58 11 1	18 66 15 1	- - - -	19 56 24 1	- - - -	17 70 12 1	21 68 10 1	8 87 4 1
	0,850/39 0,13 0,012	0,850/39 0,13 0,012	0,856/44 0,23 0,010	C 1/39 0,02 0,005	0,861/52 u. 0,02 0,011	0,855/40 0,03 0,014	0,855/40 0,03 0,014	0,85843 0,11 0,012	0,852/50 - -	0,850/41 0,1 -	0,862/24 0,09 -	0,867/39 u.0,02 0,005	0,854/42 u.0,02 0,006	0,870/51 u.0,02 0,005
	in Scholven	in Scholven	3504	3594	4208 e	in G'berg	in G'berg	3524	2730	2909	2973	3572 e	3572e	4208b
	P 1422 über 150°C	P 1422 über 150°C	P 1271-5058 B-Mittelöl über 150°C	P 1271-7846 B-M'öl über 150°C	P 1271/8376 B-M'öl über 150°C	P 1440 über 150°C	P 1440 über 150°C	P 1439/5053 B-M'öl über 150°C	K 1156-5058 B-M'öl über 140°C	K 1118-5058 B-M'öl über 140°C	K 1174-6719 B-Prod.(ein-schl.Vorhyb.)	K 1197-B-M'öl v.Bi+Mi-Fw. über 150°C	K 1197-B-M'öl v.Heizöl-Fw. über 150°C	K 1242-8376 B-M'öl über 150°C
	6434 250 ca.22,5 ca.0,85	6434 250 20,5 1,5	6434 250 19 1,5	6434 250 19 1,5	6434 250 19 1,5	6434 250 ca.22,5 ca.0,62	6434 250 1,5	6434 250 19,5 1,5	6434 200 20 2,0	6434 200 21,3 2,0	6434 250 20,7 1,5	6434 250 20 1,5	6434 250 20,3 1,5	6434 250 19,5 1,5
	0,740	0,763	0,744	0,743	0,748	0,762	0,756	0,755	0,758	0,754	0,758	0,763	0,760	0,758
	53/155 0,42 21	51/150 0,68 24	60150 0,82 20,5	64/150 0,86 21,2	64/150 0,85 19,6	50/150 0,28 22	49/150 0,64 27	57/150 0,77 24	56/150 0,97 20	66/150 1,18 18	61/150 0,85 20	58 50 0,78 17	50/150 0,69 20,5	56/150 0,76 21,5
	0,720 49/55	0,725 47/53	0,724 51/54	0,726 47/53	0,731 51/54	0,732 49/55	0,722 47/54	0,725 50/54	0,719 51/54	0,734 45/54	0,739 42/52	0,733 44/54	0,728 46/55	0,737 50/53
	- - 69 96 164	50 15 59 85 155	48 12 51 96 153	48 12 51 95 157	57 7 54 97 151	- - 65 96 155	50 17 65 95 160	48 11 47 93 161	41 23 (!) 62 96 153	49 15 55 95 153	44 12 55 99 150	56 9 51 95 157	57 11 55 - 147	55 5 46 (!) 97 156
	47 48 5 2	41 52 5 1	44 52 3 1	41 52 6 1	45 50 4 1	48 44 6 2	42 50 7 1	42 53 4 1	47 49 3 1	44 46 9 1	38 51 10 1	40 49 10 1	44 47 8 1	40 55 4 1

Phenolgehalt %	u. 0,02	u. 0,02	0,06	0,01	u. 0,02	0,13	0,13	0,23	0,02	u. 0,02	0,03	0,03
N-Gehalt %	0,009	–	–	0,016	0,009	0,012	0,012	0,010	0,005	0,011	0,014	0,014
Ofenblatt	3572 b	4269 b	2888	2886	4222 a	in Scholven	in Scholven	3504	3594	4208 a	in G'berg	in G'
Bemusterung: Ausg.Prod.	P 1416-7846 B-M'öl über 150°C	P 1416-8376 B-M'öl über 150°C	P 1094-5058 B+M'öl über 140°C	P 1094-6719-B Prod.(einschl. Vorhybi.)	P 1468-8376 B-M'öl über 150°C	P 1422 über 150°C	P 1422 über 150°C	P 1271-5058 B-Mittelöl über 150°C	P 1271-7846 B-M'öl über 150°C	P 1271/8376 B-M'öl über 150°C	P 1440 über 150°C	P 144 über
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	250	250	200	200	250	250	250	250	250	250	250	250
Temperatur MV	20	20,3	20,5	20,5	19,5	ca.22,5	20,5	19	19	19	ca.22,5	
Durchsatz	1,5	1,5	2,0	1,5	1,5	ca.0,85	1,5	1,5	1,5	1,5	ca.0,62	1,5
Anfall spez. Gewicht	0,772	0,762	0,750	0,798	0,755	0,740	0,763	0,744	0,743	0,748	0,762	0,756
Benzin: Konzentration %-	46/150	49/150	53/150	43/150	54/150	53/155	51/150	60150	64/150	64/150	50/150	49/15
Leistung	0,62	0,66	0,94	0,60	0,77	0,42	0,68	0,82	0,86	0,85	0,28	0,64
Vergasung %,stab.	24,8	18,3	18	19	16	21	24	20,5	21,2	19,6	22	27
spez. Gewicht	0,728	0,730	0,732	0,748	0,735	0,720	0,725	0,724	0,726	0,731	0,732	0,72
A.Punkt I/II	46/51	50/51	46/53	36/48	49/52	49/55	47/53	51/54	47/53	51/54	49/55	47/5
Siedebeginn °C	51	52	48	45	48	–	50	48	48	57	–	50
% - 70°C	14	14	11	15	9	–	15	12	12	7	–	17
% -100°C	57	56	58	59	54	69	59	51	51	54	65	65
% -150°C	95	96	96	96	97	96	95	96	95	97	96	95
Siedeende	153/99	156/98	153	155	154	164	155	153	157	151	155	160
% Paraffine	37	33	40	29	39	47	41	44	41	45	48	42
% Naphthene	57	65	52	55	56	45	52	52	52	50	44	50
% Aromaten	5	1	7	13	4	6	6	3	6	4	6	7
% Ungesättigte	1	1	1	3	1	2	1	1	1	1	2	1
O.Z. Mot/Meth. 0,12	76/86,5	74,5/-	74/-	76,5/91	75/-	75,5/-	76,5/92	74,5/90	75,5/91	74/-	72/90	78,5
C'M'Öl: spez.Gew./AP.	0,840/38	0,850/44	842/37	867/23,5	830/46	-/-	0,844/38	0,814/49	0,830/41	0,838/51	-/-	0,83
Ofenblatt	3661	4318	2930	2971	4270	Scholven	3503	3530	3644	4237	Gelsenberg	3509
Mischbenzin												
%Vorhyhi/% 6434-Benzin	13/87	12/88	17/83	0/100	17/83	42/58	33/67	25/75	20/80	17/83	42/58	43/5
spez. Gew./AP.	0,734/44	0,737/47	0,742/43	0,748/36	0,740/48	0,741/45	0,734/44	0,736/46	0,736/44	0,739/49	0,740/45	0,73
Siedebeginn °C	54	52	48	45	53	45	50	58	57	63	49	53
% - 70°C	10	11	10	15	7	14	10	4	6	3	12	9
% -100°C	56	57	58	59	51	58	50	47	46	50	57	58
% -150°C	95	96	98	96	97	96	96	96	94	98	97	95
Siedeende °C	153	157	151	155	153	155	155	154	159	150	152	160
% Paraffine	31	31	32	29	33	40	38	35	33	35	46	37
% Naphthene	62	65	59	55	63	50	53	59	59	62	44	55
% Aromaten	6	3	8	13	3	8	8	5	7	2	8	7
% Ungesättigte	1	1	1	3	1	2	1	1	1	1	2	1
OZ Motor/Meth. 0,12	76/87 ?	74/91	ca 73/-	765/91	73/91	74,5/-	75,5/92	73/91,5	75/90,5	73,5/90	74,5/90	76,5
Bemerkungen				6434-Bi ist Fertigbenzin, da nach der Vorhydrierung kein Benzin abgetrennt wurde.		Nach einem gemeins.Bericht v.Dr.Urban u.Dr. Schönfelder v. 12.Juni 40.(befindet sich bei Dr. Simon)					Nach einem gemeins.Bericht v.Dr.Urban u.Dr. Schönfelder v. 12.Juni 40.(befindet sich bei Dr. Simon)	

0,03	0,350/59	0,350/59		0,02	u. 0,02	0,05						
0,014	0,13	0,13	0,23	0,005	0,011	0,014	0,014	0,012	–	–	–	0,005
	0,012	0,012	0,010									
in G'	in Scholven	in Scholven	3504	3594	4208 a	in G'berg	in G'berg	3524	2730	2909	2973	3572 e
P 14	P 1422	P 1422	P 1271-5058	P 1271-7846	P 1271/8376	P 1440	P 1440	P 1439/5053	K 1156-5058	K 1118-5058	K 1174-6718	K 1197-B-M'Öl
über	über 150°C	über 150°C	B-Mittelöl über 150°C	B-Mittelöl über 150°C	B-M'öl über 150°C	über 150°C	über 150°C	B-M'öl über 150°C	B-M'öl über 140°C	B-M'öl über 140°C	B-Prod.(ein-schl.Vorhybi.)	v.Bi+Mi-Fw. über 150°C
6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434
250	250	250	250	250	250	250	250	250	200	200	250	250
	ca.22,5	20,5	19	19	19	ca.22,5		19,5	20	21,3	20,7	20
1,5	ca.0,85	1,5	1,5	1,5	1,5	ca.0,62	1,5	1,5	2,0	2,0	1,5	1,5
0,756	0,740	0,763	0,744	0,743	0,748	0,762	0,756	0,755	0,758	0,754	0,758	0,763
49/15	53/155	51/150	60/150	64/150	64/150	50/150	49/150	57/150	56/150	66/150	67/150	58/150
0,64	0,42	0,68	0,82	0,86	0,85	0,28	0,64	0,77	0,97	1,18	0,85	0,78
27	21	24	20,5	21,2	19,6	22	27	24	20	18	20	17
0,72												
47/5	0,720	0,725	0,724	0,726	0,731	0,732	0,722	0,725	0,719	0,734	0,739	0,733
	49/55	47/53	51/54	47/53	51/54	49/55	47/54	50/54	51/54	45/54	42/52	44/54
50	–	50	48	48	57	–	50	48	41	49	44	56
17		15	12	12	7	–	17	11	23 (!)	15	12	9
65	–	59	51	51	54	65	65	47	62	55	55	51
95	69	95	96	95	97	96	95	93	96	95	99	95
160	96											
	164	155	153	157	151	155	160	161	153	153	150	157
42	47	41	44	41	45	48	42	42	47	44	38	40
50	45	52	52	52	50	44	50	50	49	46	51	49
7	6	6	3	6	4	6	7	4	3	9	10	10
1	2	1	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
78,5	75,5/–	76,5/92	74,5/90	75,5/91	74/–	72/90	78,5/91,5	74/90	76/90,5	76/89	77/92,5	73/91
0,83	–/–	0,844/38	0,814/49	0,830/41	0,838/51	–/–	0,830/40	0,822/47	0,838/51	0,837/39	0,834/38	0,840/39
3509	Scholven	3503	3530	3644	4237	Gelsenberg	3509	3537	2763	2960	3066	3798
43/5												
0,73	42/58	33/67	25/75	20/80	17/83	42/58	43/57	25/75	20/80	20/80	0/100	25/75
	0,741/45	0,734/44	0,736/46	0,736/44	0,739/49	0,740/45	0,733/44	0,736/45	0,732 /42	0,740/41	0,739/42	0,738/41
53	45	50	58	57	63	49	53	54	46	52	44	60
9				6	3	12	9	7	16	13	12	–
58	14	10	4	46	50	57	58	48	56	53	55	50
95	58	50	47	94	98	97	95	93	96	98	99	95
160	96	96	96									
	155	155	154	159	150	152	160	160	158	150	150	157
37	38	38	35	33	35	46	37	37	40	38	38	35
55	56	53	59	59	62	44	55	56	54	48	51	54
7	6	8	5	7	2	8	7	6	5	12	10	10
1	2	1	1	1	1	2	1	1	1	2	1	1
76,5	74,5/–	75,5/92	73/91,5	75/90,5	73,5/90	74,5/90	76,5/92,5	74/91	74/90,5	75/89	77/92,5	72/90
e-	Nach einem gemeins.Bericht v.Dr.Urban u.Dr. Schönfelder v. 12.Juni 40.(befindet sich bei Dr. Simon)					Nach einem gemeins.Bericht v.Dr.Urban u.Dr. Schönfelder v. 12.Juni 40.(befindet sich bei Dr. Simon)						

4208b		
K 1242-8376		
B-M'öl über 150°C		
6434		
250		
19,5		
1,5		
0,758		
56/150		
0,76		
21,5		
0,737		
50/53		
55		
5		
46 (!)		
97		
156		
40		
55		
4		
1		
73,5/–		
0,821/48		
4287		
15/85		
0,742/49		
52		
4		
45 (!)		
98		
157		
36		
60		
3		
1		
72,5/89,5		

Tabelle II

Zweistufen-Gasphasebenzine aus Braunkohleprodukten.

Ausgangsprodukt	Sudeten-kohle	rheinische Braunkohle	rheinische Braunkohle	Leuna Verfl. Bi + Mi.	Leuna Verfl. Bi + Mi	Leuna Verfl. Bi + Mi	Sudeten-Teer	Sudeten-Teer	Böhlener Teer	Deubener Teer
Vorhydrierung: Ausgangsprodukt	K-209-B-M'öl v.Ofen 411 v.17.-22./12.38	K-177-s-M'öl v.Ofen 411 + s-Bi (10 : 1)	K 177-s-M'öl von Ofen 411	P 1251	P 1251	P 12 51	P 1397 a + s-M'öl v.Of. 411 v.Sept. 1939 (2:3)	P 1397 a+s-M'öl 1:1	P 1350 = a+s-M'öl	P 1206 filtriert benzinfrei
Anilinpunkt °C	-23	1	1	14	14	14	17	12	23,5	-
Siedegrenzen	180/340	90/350	170/360	60/340	60/340	60/340	213/348	136/343	68/301	215/über 350
Kontakt	6719	5058	7846	5058/Leu	7846/Lu	8376	6719	7846	6434	7360
Druck	250	250	250	190	200	200	250	250	250	250
Temperatur	23	19,5	22,5	?	22,5	22,5	22,5	22,5	22	22,5-25,5
Durchsatz	0,8	1,0	0,8	?	0,8	0,8	0,8	0,8	1,0	0,6 (RU > 325)
Anfall spez.Gewicht	0,874	0,830	0,853	?	0,818	0,816	0,856	0,828	0,786	0,814
Anilinpunkt	32 → 22	+ 48	43	?	48	49	ca. 45	55	46	(150-325°) 53
V/E	-	2,9	3,0	?	3,0	1,0	2,5	1,4	2,9	5,0
Vorhydrierungsbenzin % im Anfall	ca. 19/150	28/144	16/150	ca.30/150	ca.22/140	24/150	ca.12/150	17,5/140	24/140	wurde
spez.Gew./Anilinpkt.	0,784/21	0,768/+35	0,756/38	0,754/44	0,738/44	0,733/46	nicht abge-	0,754/40	0,732/39	nicht
% -100°C	37	37	39	47	58	54	trennt u.	46	57	abgetrennt.
O.Z. MM/0,12 Pb	69,5/86,5	67,2/83,8	66/-	65/-	62/-	62,5/85	untersucht.	69,5/-	67/-	
% Paraffine	18	26	16	41	32	33	Der ges.Vor-	19	50	gesamter Vorhy-
% Naphthene	56	61	76	49	59	62	hyanfall	74	29	anfall benzi-
% Aromaten	25	12,5	7	9	8	5	wurde ben-	6	20	niert.
% Ungesättigte	1	0,5	1	1	1	1	ziniert	1	1	
B'M'Öl: spez.Gew./AP.	0,890/32	0,866/53	0,869/45	0,843/48	0,842/49	0,844/51	0,856/45	0,845/57	0,818/46	0,828/46,5
Phenolgehalt	-	0,07	u.0,02	1,20	u.0,02	u.0,02	0,07	u.0,02	0,30	u.0,02
N'Gehalt	-	0,008	0,009	0,009	0,005	0,009	-	0,010	-	0,006
Ofenblatt	2283	s.u.	3583 c	in Leuna	3933 b	4222 b	3088	3583 b	2919	3646
Bensinierung: Ausgangsprodukt	K 209-6719 B-M'öl >150	K 177-5058-B-M'öl v.Of. 315 v.9.2.39	K 177-7846-B-M'öl >150	P 1424 über 150	P 1251-7846-B-M'öl >150	P 1251-8376-B-M'öl >150	P 1397/6719 B'Produkt	P1397/7846 B-M'öl >140	P 1350-6434-B-M'öl >140	P1206-7360-B-Produkt bis 325°C
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	250	200	250	200	200	200	250	250	200	250
Temperatur	19,5	19	21	20	20	20	19,8	18,5	19,5	19
Durchsatz	2,0	2,0	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0
Anfall: spez. Gewicht	0,788	0,742	0,782	0,740	0,756	0,755	0,758	0,742	0,743	0,752
Benzin: Konzentration	40/140	62/150	57/150	52/140	50/145	51/150	55/150	55/140	51/140	50/140
Leistung	0,70	1,10	0,77	0,73	0,65	0,70	0,99	1,04	0,88	0,96
Vergasung	ca. 18	ca. 18	24	19,5	19	22,5	ca. 20	17,4	22	13,5 (!)
spez. Gewicht	0,740	0,728	0,723	0,717	0,732	0,726	0,738	0,718	0,725	0,722
A.Punkt I/II	46/54	52/55	49/55	50/57	48/56	52/56	45/56	52/58	48/59	47/58
Siedebeginn °C	42	50	56	55	56	50	51	51	50	52
% -70°C	12	13	13	16	9	10	8	5	12	11
% -100°C	48	58	55	56	55	54	45	5	48	50
% -150°C	97	96	96	-	-	97	97	-	-	-
Siedeende	153	155	156	149	148	156	156	143	152	150
% Paraffine	43	48	47	51	47	51	46	56	58	52
% Naphthene	49	48	46	41	42	43	43	40	29	35
% Aromaten	8	3	6	7	10	6	10	4	12	12

Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	250	200	250	200	200	200	250	250	200	250
Temperatur	19,5	19	21	20	20	20	19,8	18,5	19,5	19
Durchsatz	2,0	2,0	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0	2,0
Anfall: spez. Gewicht	0,788	0,742	0,782	0,740	0,756	0,755	0,758	0,742	0,743	0,752
Benzin: Konzentration	40/140	62/150	57/150	52/140	50/145	51/150	55/150	55/140	51/140	50/140
Leistung	0,70	1,10	0,77	0,73	0,65	0,70	0,99	1,04	0,88	0,96
Vergasung	ca. 18	ca. 18	24	19,5	19	22,5	ca. 20	17,4	22	13,5 (!)
spez. Gewicht	0,740	0,728	0,723	0,717	0,732	0,726	0,738	0,718	0,725	0,722
A.Punkt I/II	46/54	52/55	49/55	50/57	48/56	52/56	45/56	54/58	48/59	47/58
Siedebeginn °C	42	50	56	55	56	50	51	[illegible]	50	52
% -70°C	12	13	13	16	9	10	8	13	12	11
% -100°C	48	58	55	56	55	54	45	51	48	50
% -150°C	97	96	96	-		97	97	-	-	-
Siedeende	153	155	156	149	148	156	156	143	152	150
% Paraffine	43	48	47	51	47	51	46	56	58	52
% Naphthene	49	48	46	41	42	43	43	40	29	35
% Aromaten	8	3	6	7	10	5	10	4	12	12
% Ungesättigte	0	1	1	1	1	1	1	0	1	1
OZ Mot/Meth. 0,12	74/91,5	72,5/90,0	72/89,5	74/88,5	-/-	72,5/90,5	73/89	74,5/87,5	67/-	72/93
C'M'Öl: spez.Gew./AP.	0,832/44,5	0,822/52	0,826/48	0,802/45	0,812/50	0,814/52	0,832/49	0,812/49	0,794/48	0,804/44
Ofenblatt	2318	2622	3731	3706	3996	4303	3187	3684 a	2986	3684 b
Mischbenzin										
% Vorhybi/% 6434-Bi	30/70	35/65	20/80	35/65	25/75	30/70	0/100	21/79	30/70	0/100
spez, Gewicht/AP.	0,750/41	0,738/47	0,730/47	0,724/48	0,734/47	0,728/50	0,738/45	0,734/50	0,726/46	0,722/47
Siedebeginn °C	49	47	59	58	58	53	51	55	48	52
% - 70°C	7	8	7	10	4	7	8	8	13	11
% 100°C	43	49	53	52	53	54	45	54	50	50
% -150°C	97	95	96	95	-	97	97	-	-	-
Siedeende	160	158	157	154	147	156	156	143	146	150
% Paraffine	36	39	40	48	43	44	46	47	56	52
% Naphthene	53	54	53	44	46	50	43	47	29	35
% Aromaten	10	6	6	7	10	5	10	5	14	12
% Ungesättigte	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
OZ Mot/Meth. 0,12	72,5/90,5	69/88	70/88	70,5/ca.85	70,5/90	69/89,5	73/88	73/87	69/87,5	72/93
Bemerkungen		Bei Dr.Do. vorhy.in Of.315 v. 7.-9.2.39 6434-Bi unstabil.					Vorhy.unter leichtem Abklingen			

Tabelle III

Gasphase-Benzine aus Erdölprodukten.

Ausgangsprodukt	Estnisches Schieferöl	Rohöl-Krack-Rückstand	Wietzer Öl	Elwerather Öl	Bruchsaler Öl	Zistersdorfer Schweröl
Vorhydrierung: Ausgangsprodukt	P 1317 a. M'öl	P 1307-s-M'öl v.Ofen 411 v.3.-6.12.	P 225 a+s-M'öl v.Ofen 411 v.Sept. 39 (37:63)	P 189 Gasöl	P 1203 Gasöl	P 1398 Druck-dest. Schweröl
Anilinpunkt °C	9	27,5	52	66	72	-
Siedegrenzen	150/360	204/335	220/350	200/325	160/335	über 325
Kontakt	6719	6719	5058	-	-	7846
Druck	250	250	200	-	-	250
Temperatur	22	23	18,5	-	-	23/25
Durchsatz	0,8	0,8	1,0	-	-	0,8
Anfall spez.Gewicht	0,818	0,835	0,815	-	-	0,840
Anilinpunkt	-	54	-	-	-	77
V/E	-	1,2	0,5	-	-	4,0
Vorhydrierungsbenzin						
% im Anfall	ca.9/150	ca.6/150	ca.5/150	-	-	17/150
spez.Gew./Anilinpkt.	-/ca.65	-/-	-/ca.50	-	-	0,712/52
% -100°C	-	-	-	-	-	56
O.Z. MM/0,12 Pb	-	-	-	-	-	56
% Paraffine	-	-	-	-	-	57
% Naphthene	-	-	-	-	-	34
% Aromaten	-	-	-	-	-	8
% Ungesättigte	-	-	-	-	-	1
B'M'öl: spez.Gew./AP.	0,830/67	(0,835/54)	0,826/70,5	-	-	0,836/56
Phenolgehalt	-	0,005	-	-	-	-
N-Gehalt	-	-	-	-	-	-
Ofenblatt	2203	2977	2803	-	-	3901
Benzinierung: Ausgangsprodukt	P 1317-6719 B-M'öl > 150	P 1307-6719 B-Produkt einschl.Vorhy-Benzin	P 225-5058 B-M'öl > 140	P 189 Gasöl 180-325.	P 1203-Gasöl 160-335	P 1398-7846 B-M'öl > 150
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	200	250	200	200	200	250
Temperatur	18,5	20	18,7	20	19,5	19,2
Durchsatz	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Anfall: spez.Gewicht	0,750	0,732	0,732	0,744	0,728	0,747
Benzin: Konzentration	49/140	62/150	63/150	47/150	49/140	51/150
Leistung	0,88	1,11	1,21	0,84	0,87	0,92
Vergasung	-	24,9	ca 18	17	18	21
spez.Gewicht	0,720	0,724	0,702	0,716	0,700	0,730
A.Pkt. I/II	55/59	52/56	56/58	54/61	59/63	49/59
Siedebeginn °C	45	47	30	46	46	59
% -70°C	16	19	24	15	24	4
% -100°C	59	62	52	49	62	42
% -150°C	-	98	90	93	-	96
Siedeende	145	150	152	155	144	152
% Paraffine	61	51	60	65	71	55
% Naphthene	34	44	37	26	22	32
% Aromaten	4	4	2	7	6	13
% Ungesättigte	1	1	1	2	1	0

Benzinierung: Ausgangsprodukt	P 1317-6719 B-M'öl > 150	P 1307-6719 B-Produkt einschl. Vorhy-Benzin	P 225-5058 B-M'öl >140	P 189 Gasöl 180-325.	P 1203-Gasöl 160-335	P 1398-7846 B-M'öl > 150
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	200	250	200	200	200	250
Temperatur	18,5	20	18,7	20	19,5	19,2
Durchsatz	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Anfall: spez.Gewicht	0,750	0,732	0,732	0,744	0,728	0,747
Benzin: Konzentration	49/140	62/150	63/150	47/150	49/140	51/150
Leistung	0,88	1,11	1,21	0,84	0,87	0,92
Vergasung	-	24,9	ca 18	17	18	21
spez.Gewicht	0,720	0,724	0,702	0,716	0,700	0,730
A.Pkt. I/II	55/59	52/56	56/58	54/61	59/63	49/59
Siedebeginn °C	45	47	30	46	46	59
% -70°C	16	19	24	15	24	4
% -100°C	59	62	52	49	62	42
% -150°C	-	98	90	93	-	96
Siedeende	145	150	152	155	144	152
% Paraffine	61	51	60	65	71	55
% Naphthene	34	44	37	26	22	32
% Aromaten	4	4	2	7	6	13
% Ungesättigte	1	1	1	2	1	0
OZ Mot/Meth. 012	72/ca.94	75,5/93,5	74,5/90	71,5/90	70,5/91	70,5/-
C'M'öl: spez.Gew./AP.	0,800/61	0,815/55	0,802/63	0,796/62	0,782/65	0,800/53
Ofenblatt	2265	3034	2863	2701	4082	3959
Mischbenzin						
% Vorhybi/% 6434-Benzin 10:90		0/100	-	0/100	0/100	20/80
spez.Gew./AP.	0,724/55	0,724/52	-	0,716/54	0,700/59	0,728/49
Siedebeginn °C	46	47	-	46	46	54
% -70°C	13	19	-	15	24	8
% -100°C	57	62	-	49	62	44
% -150°C	96	98	-	53	-	96
Siedeende °C	146	150	-	155	144	152
% Paraffine	59	51	-	65	71	56
% Naphthene	36	44	-	26	22	31
% Aromaten	4	4	-	7	6	12
% Ungesättigte	1	1	-	2	1	1
OZ Mot/Meth. 0,12	70/ca.88	75,5/93,5	-/-	71,5/90	70,5/91	68/88
Bemerkungen	Benzin unstabilisiert	Vorhydrierung unter Abklingen. In 24 Tg. AP.v.60 auf 48. 6434 Bi=Fertig Bi, da kein Vorhybi abgetrennt wurde.	Benzin unstabilisiert	Einstufig 6434	Einstufig 6434	Vorhy.mit Rü. über 350 gefahren.

Hochdruckversuche
Lu 1

(91)

5. Januar 1944 Gth/Ki

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Über den Einfluß des Schwefelzusatzes bei der Benzinierung über Kontakt 6434.

Zur Klärung der Frage, welchen Einfluß der Zusatz von Schwefel bei der Druckspaltung (Benzinierung) von Mittelölen über Kontakt 6434 hat, wurden drei Versuchsreihen (mit Braun- und Steinkohle-B-Produkt und mit Erdölgasöl) unter Zusatz von 0,0, 0,1, 0,3, 0,75, 1,5, 2,0, 3,0 und 5,0 % CS_2 zum Produkt durchgeführt. Als Testkonzentration zur genaueren Vergleichbarkeit der Versuche wurde Zusatz von 0,75 % gewählt und jedesmal vor bzw. nach Durchführung des eigentlichen Versuchs noch mit Zusatz von 0,75 % CS_2 geprüft. Setzt man die einzelnen Spaltleistungen bei Zusatz von 0,75 % CS_2 jeweils gleich 100, so ergeben sich für die eigentlichen Versuchskonzentrationen folgende relative Spaltleistungswerte:

CS_2-Zusatz (Gew.-%)	Versuchsreihe 1 Braunkohle-B-Prod.	2 Stk.-B.-Prod.	3 Erdölgasöl	Mittelwert
0,0	85	86	81	84
0,1	92	-	102	97
0,3	95	96	-	96
0,75	100	100	100	100
1,5	-	-	103	103
2,0	91	92	-	92
3,0	111	-	-	111
5,0	107	127	(102?)	112

Im ganzen zeigen die Mittelwerte (bis auf den herausfallenden Wert bei Zusatz von 2 % CS_2) einen mit ansteigendem CS_2-Zusatz zuerst stark dann allmählich weniger stark ansteigenden Verlauf. Auf Grund dieser Werte kann ausgesagt werden:

1.) Schwefelzusatz hat eine spaltungsfördernde Wirkung.

2.) Zwischen 0 und 5 % CS_2-Zusatz liegt kein Maximum der Spaltwirkung ("Ausbeutemaximum" nach Varga) im Sinne von Varga.

3.) Die Spaltung scheint sich bei größeren S-Zusätzen einem Grenzwert zu nähern.

Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß bei noch höheren S-Zusätzen ein Maximum auftritt, wenn die Versuche sinngemäß, d.h. z.B. stets bei gleichem H_2- und Öldampfpartialdruck ausgeführt werden. Hierauf brauchte bei CS_2-Zusätzen bis zu 5 % noch keine Rücksicht genommen zu werden.

4.) Die Versuche zeigten weiterhin, daß der CS_2-Zusatz auch praktisch ohne Einfluß auf die Qualität (Aromatengehalt) des Benzins ist.

Hinsichtlich des Vargapatents ergeben sich aus diesen Versuchsergebnissen folgende Folgerungen:

1.) Bei den meisten Werken wird mit Schwefel-Konzentrationen x) unter 1 % gearbeitet. Diese Fahrweise verletzt schon deshalb das Vargapatent nicht, weil dieses den Bereich von 1 - 12 % S im Anspruch nennt.

2.) Weiterhin verlangt das Varga-Patent ein Arbeiten "bei den durch Vorversuche ermittelten optimalen S-Konzentration". Sofern es bei dieser Art von Versuchen überhaupt eine solche gibt, liegt sie über 5 % S. Das Arbeiten mit Schwefelzusätzen bis zu mindestens 2 % bei derartigen Reaktionen fällt als keinesfalls unter das Varga-Patent.

Versuchsunterlagen:

Ofenblätter 5422 (Gasöl)
5463, 5464, 5465, 5466, 5467, 5468 und 5490 (Brk-B M'öl)
5489, 5491, 5492, 5493, 5494 und 5501 (Stk-B M'öl)

gez. Günther

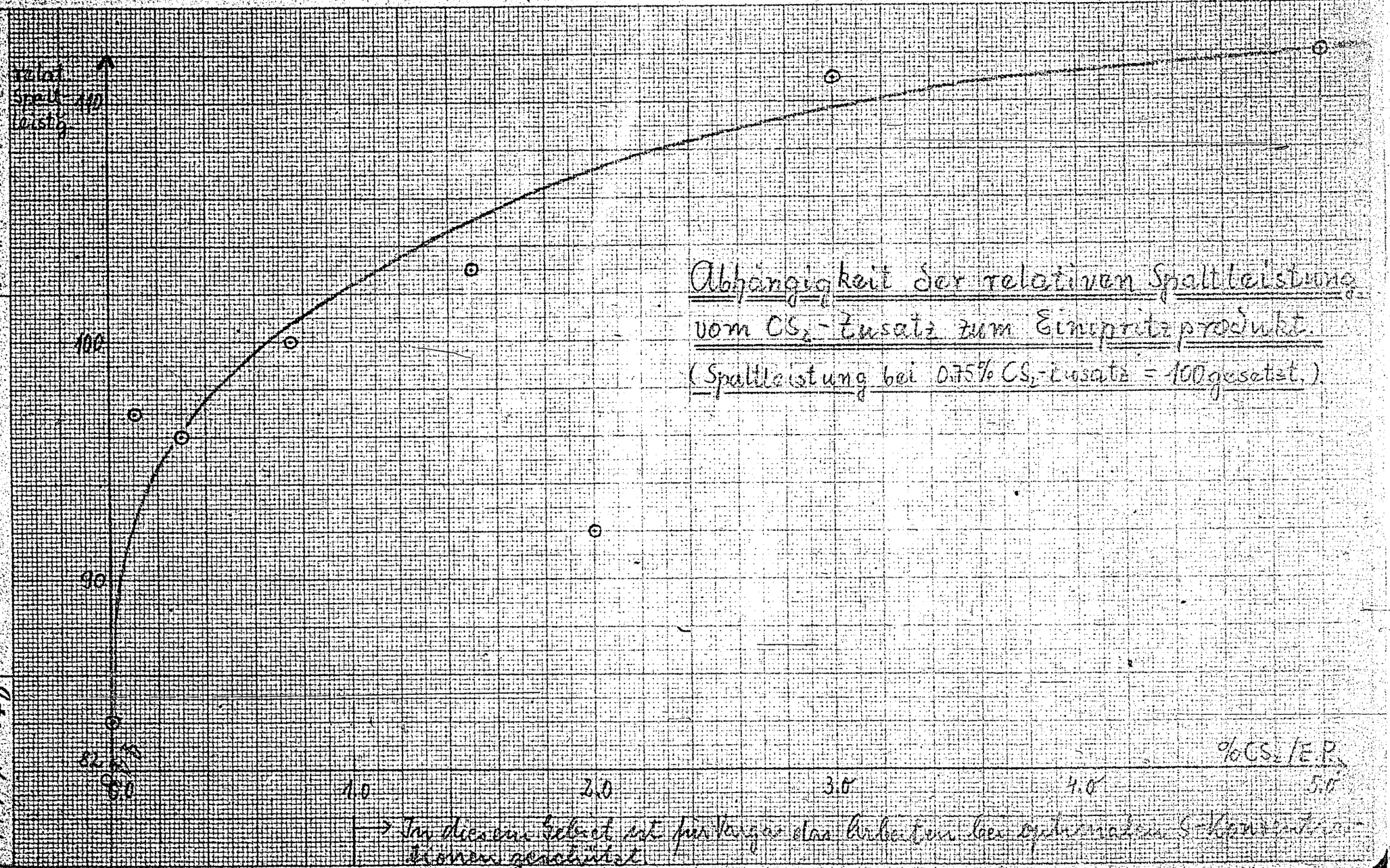
Gemeinsam mit:

Dr. Peters
Dr. Mesde
D.Ch. Trofimow

x) Die S-Konzentration ist hier im Sinne des Varga-Patentes definiert als Schwefel im Reaktionsraum in Form dampfförmiger Verbindungen, ausgedrückt in Gewichtsprozent S, bezogen auf das Einspritzprodukt.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A4 (210 x 297 mm)



Abhängigkeit der relativen Spaltleistung vom CS_2-Zusatz zum Einspritzprodukt.

(Spaltleistung bei 0,75% CS_2-Zusatz = 100 gesetzt.)

→ Typ dieses Gerätes ist für Vergasung eines Gemisches von Luft und Benzinmolekülen geeignet

Stk. v. 1.44

Hochdruckversuche
Lu. 558

23. Mai 1942. Gth/Pr.

(92)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Über die Wirkung von W, V, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Verhydrierkontakten.

Zusammenfassung.

1.) Durch Variation der Mengen aktiver Zusätze auf Tonerde und Prüfung der so erhaltenen Kontakte unter Verhydrierbedingungen wurden Gesetzmässigkeiten über den Einfluss dieser aktivierenden Zusätze auf die Hydrier- (und Raffinations-) Aktivität der Kontakte erhalten.

2.) Die Versuche wurden in 30 ccm-Bleibadöfen durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind hinsichtlich Hydrieraktivität gut reproduzierbar.

3.) Steigende Menge (WO_3 : Ni_2O_3 = 5 : 1) im Bereich 150 - 600 g pro Ltr. Kontakt bewirkt eine zuerst steilere, später schwächere Steigerung der Hydrieraktivität. Raffinationswerte wurden nicht bestimmt.

4.) Tonerde-W- bezw. Tonerde-W-V-Kontakte haben nur sehr geringe Hydrier- und Raffinationswirkung. Schon durch Zugabe geringer Mengen Ni werden grosse Effekte erzielt. Weitere Mengen Nickel bringen dann weitere geringe Steigerungen der Hydrierwirkung.

5.) Bei Gegenwart von Ni oder Ni + V auf Tonerde bewirkt steigender Wolfram-Gehalt im Gebiet 150-250 g WO_3/Ltr. Kontakt ein relativ schwaches Ansteigen der Hydrierwirkung (Anilinpunkt 43 auf 47).

6.) Zusätzliches Vanadin zu Tonerde-W-Ni- bringt zum mindesten keine Verbesserung der Hydrierwirkung.

7.) Vanadin kann in Tonerde-W-Ni-Kontakten weder das Wolfram noch das Nickel auch nur teilweise hinsichtlich Hydrier- (und Raffinationswirkung ?) ersetzen.

8.) Ersetzt man in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt das Nickel durch Kobalt, so geht die Hydrierwirkung fast ganz verloren, die Raffinationswirkung bleibt aber weitgehend erhalten. Zusätzliches Eisen zu Tonerde-W-Ni scheint eine schwache Desaktivierung des Kontaktes hinsichtlich Hydrierung zu bewirken.

9.) Mit zwei Kontakten, die sich von 8376 nur dadurch unterscheiden, dass sie im Träger noch etwas Kieselsäure enthielten, wurde im Abstreifer eine etwas höhere Benzinkonzentration als bei Kontakt 8376 (reiner Tonerdeträger) gefunden.

Gemeinsam mit

Dr. Petews
" Günther
" Rotter
D.Ch.Profimow
Dr.v.Füner
" Fürst
" Wittmann.

gez. Günther

2029

449

In Zusammenarbeit mit Herrn v. Füner wurde eine grössere Anzahl Vorhydrierkontakte auf Tonerdebasis hergestellt und in 30 ccm-Bleibadöfen geprüft. Im einzelnen wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

1.) Der Einfluss steigender Mengen (WO_3 + Ni_2O_3) bei gleichbleibendem Verhältnis der Komponenten ca. 5:1 auf aktiver Tonerde.

2.) Der Einfluss steigender Mengen Ni_2O_3 bei Gegenwart von
   a) 253 g WO_3/Ltr.
   b) 150 g WO_3/Ltr. + 25 g V_2O_3/Ltr. auf aktiver Tonerde.

3.) Der Einfluss steigender Mengen WO_3 bei Gegenwart von
   a) 47 g Ni_2O_3/Ltr.
   b) 25 g Ni_2O_3/Ltr. + 24 g V_2O_3/Ltr. auf aktiver Tonerde.

4.) Der Einfluss steigender Mengen V_2O_3 bei Gegenwart von 150 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3 auf aktiver Tonerde.

5.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni_2O_3 durch die gleiche Gewichtsmenge V_2O_3 in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.

6.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des WO_3 durch die äquimolare Menge V_2O_3 (ein W durch zwei V ersetzt) in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.

7.) Der Einfluss teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni_2O_3 durch äquivalente Menge Fe_2O_3 oder Co_2O_3 in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.

8.) Eine Anzahl weiterer Kontakte wurde in stichprobenartigen Einzelversuchen geprüft.

Die Ergebnisse der Reihen 1) und 2a) stammen aus älteren, teilweise schon zusammengestellten Versuchen, bei denen noch nicht die Basenzahlen bestimmt wurden.

In einer Serie von 4 Versuchen wurden jeweils drei der neu zu prüfenden Kontakte eingebaut, im vierten Versuch eine bestimmte Charge 8376 als Standart- bezw. Vergleichskontakt. Mit dem Standart-Kontakt wurde durchweg Mittelöl-A.P. 46 bis 48 erhalte womit eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche hinsichtlich Hydrieraktivität der Kontakte gewährleistet ist. Die Raffinationsergebnisse (Phenole, Stickstoff) sind hingegen weniger reproduzierbar [1] und geben nur rohe Anhaltspunkte für die Raffinations-Aktivitäten der Kontakte. Die apparativ bedingte Streufehlergrenze der Basenzahlen wird auf ± 20 geschätzt. Bei einzelnen Kontakten, vor allem der Reihe 8, wurden auch interessante Ergebnisse hinsichtlich der Spaltaktivität der Kontakte erhalten.

---

1) Vgl. Bericht 20 190 i Gth. 21.4.42.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1.) Der Einfluss steigender Mengen (WO_3 + Ni_2O_3) bei gleichbleibendem Verhältnis der Komponenten von ca. 5:1 auf aktiver Tonerde.

Vers. No.	g WO_3/Ltr.	g Ni_2O_3/Ltr.	Kont. No.	A.P. M'Öl	Basenzahl	Phenol-Gehalt	% -180 im Anfall
62	126	24	8354	42	—	0,02	—
63	169	31	8355	42	—	0,02	—
64	210	40	8356	47	—	0,02	—
(M)	253	47	8376	47	5,0	0,02	24
121	337	63	8452	46	-	0,02	—
123	422	78	8453	47	—	0,02	—
124	506	94	8454	48	—	0,03	—

Die Hydrierwirkung der Kontakte steigt mit zunehmender Menge aktives Metall und zwar bis 300 g ziemlich stark, darüber nur mehr schwach. Basenzahlen wurden hier noch nicht bestimmt.

2.) Der Einfluss von steigenden Mengen Ni_2O_3 bei Gegenwart von

a) 253 g WO_3 b) 150 g WO_3 + 25 g V_2O_3 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 pro Ltr. Kontakt	g V_2O_3	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. M'Öl	Basenzahl	Phenol-Gehalt	% -180 im Anfall
187	253	—	0	8564	?	—	—	—
204	253	—	10	8563	40	—	—	—
180	253	—	20	8551	45	—	—	—
194	253	—	25	8552	45	—	—	—
195	253	—	30	8550	46	—	—	—
205	253	—	40	8549	41	—	—	—
M.St.	253	—	47	8376	49	5,0	0,02	24
431	150	25	0	8742	-0,5	818,0	0,24	17
429	150	25	12	8741	+ 30,5	14,5	0,05	22
419	150	25	24	8740	+ 33,5	11,6	0,06	25
381	150	25	33	8705	+ 45,0	2,4	0,03	25
420	150	25	47	8689	+ 39,0	11,6	0,03	25

451

Die nickelfreien Kontakte sind jeweils sehr wenig aktiv. Schon sehr geringe Mengen Nickel wirken aber sehr stark, und zwar bei Gegenwart von 253 g WO_3/Ltr. Kontakt stärker als bei Gegenwart von 150 g WO_3 und 25 g V_2O_3/Ltr. Kontakt. Sofern es die Raffination zulässt (was in Versuchen in grösseren Ofeneinheiten festgestellt werden müsste), lässt sich die Hydrieraktivität im Gebiet A.P.40bis 50 bei Gegenwart von 250 g WO_3/Ltr. Kontakt mit der Ni-Menge gut steuern. Vergleiche hierzu auch Kurvenblatt I.

Die Werte der Versuche 203 und 381 fallen im Ergebnis aus den Reihen heraus.

3.) Der Einfluss steigender Mengen WO_3 bei Gegenwart von a) 47 g Ni_2O_3 b) 25 g Ni_2O_3 + 24 g V_2O_3 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 pro Ltr.	g V_2O_3 Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. M'Öl	Basenzahl	Phenolgehalt	% -180 im Anfall
432	150	--	47	8743	43	12,1	0,03	21
405	200	--	47	8733	43	18,0	0,12	23
M.St.	253	--	47	8376	47	5,0	0,03	24
419	150	24	25	8740	34	11,6	0,06	25
422	253	24	25	8737	45	12,6	0,03	22

Die Unsicherheit der Werte ist bei diesen beiden Reihen noch relativ hoch, da nur 3 bzw. 2 Werte vorliegen. Die Steigerung des WO_3-Gehaltes von 150 auf 250 g/Ltr. bei Gegenwart von viel Ni hat nur wenig Einfluss auf die Hydrierwirkung. Von grösserem Einfluss ist die Wolframmenge bei Gegenwart von wenig Ni (und V). Vergleiche auch Kurvenblatt II. Weitere Versuche in der Reihe akt. Tonerde + 47 g Ni_2O_3/Ltr. + x g WO_3/Ltr. sind geplant.

4.) Der Einfluss steigender Mengen V_2O_3 bei Gegenwart von 150 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 pro Ltr.	g V_2O_3 Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. M'Öl	Basenzahl	Phenolgehalt	% -180 im Anfall
432	150	0	47	8743	43	12,1	0,03	21
420	150	25	47	8689	39	11,6	0,03	25

Auch hier ist die Zahl der Versuche (2) für die Abteilung von Gesetzmässigkeiten zu gering. Es ist danach aber wahrscheinlich, dass zusätzliches Vanadin für einen Tonerde-F-Ni-Kontakt, der schon mindestens mässig gut hydriert, keine Steigerung der Hydrieraktivität mit sich bringt.

5.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni_2O_3 durch die gleiche Gewichtsmenge V_2O_3 in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 prc Ltr.	g V_2O_3 Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. M'Öl	Basen-zahl	Phenol-Gehalt	% -180 im Anfall
432	150	0	47	8743	43	12,1	0,03	21
425	150	17	30	8744	39,5	6,5	0,03	20
419	150	23	24	8740	33,5	11,6	0,06	25
426	150	30	17	8745	33,0	12,4	0,03	20
427	150	47	0	8746	-2,5	846,6	0,17	18

Die Hydrierwirkung des Ni kann durch Vanadin auch nicht teilweise ersetzt werden. Auf Kurvenblatt I sind (u.a.) die Kurven für

Reihe 2b: Tonerde + 150 g WO_3 + 25 g V_2O_3 + x g Ni_2O_3 und

Reihe 5: Tonerde + 150 g WO_3 + (47-x) g V_2O_3 + xg Ni_2O_3 im selben Diagramm gezeichnet. Bei x = ca. 17 schneiden sich die Kurven. Bis zu x = 25 enthalten die Kontakte der Reihe 2b) mehr Vanadin als die der Reihe 5.), über x = 25 enthalten die der Reihe 5) mehr Vanadin als die der Reihe 2b). Es ist auffällig, daß von je zwei Kontakten, die gleich viel W und Ni enthalten und sich nur in ihrem Vanadingehalt unterscheiden, jeweils der Kontakt mit dem höheren Vanadingehalt schlechter hydriert. In der Raffinationswirkung ist mindestens Ni nicht völlig durch Vanadin ersetzbar.

6.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des WO_3 durch die äquimolare Menge V_2O_3 (ein W durch zwei V ersetzt) in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 prc Ltr.	g V_2O_5 Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. M'Öl	Basen-zahl	Phenol-gehalt	% -180 im Anfall
398	232	0	33	8712	45,5	6,1	0,01	24
390	203	19	33	8713	44,0	10,7	0,01	26
391	174	38	33	8714	39,0	7,8	0,01	23
392	116	75	33	8715	30,0	16,7	0,01	23
397	58	112	33	8724	8,0	114,0	0,04	20
399	29	131	33	8725	-1,5	789,6	0,11	19
400	0	150	33	8726	-8,5	2091,0	1,00	13

Weder die Hydrier- noch die Raffinationswirkung des W sind durch V zu ersetzen. Die Versuche sind neben den Kurven der Versuchsreihen 3a) und 3b) (Einfluss des W-Gehaltes bei Gegenwart konstanter Mengen Ni bezw. Ni + V) auf Kurvenblatt II aufgezeichnet. Die drei Kurven liegen nach steigendem Ni-Gehalt der Kontakte als Parameter

geordnet, annähernd parallel übereinander, und es sieht danach so aus, als ob das Vanadin keinen nennenswerten Einfluss auf die Hydrieraktivität der Kontakte hat. Die obigen Ergebnisse sind also vermutlich allein durch den WO_3-(und Ni-)-Gehalt der Kontakte gegeben. Ersatz grösserer Mengen WO_3 durch V_2O_5 wirkt sich auch sehr ungünstig auf die Raffinationswirkung der Kontakte aus.

7. Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni_2O_3 durch äquivalente Mengen Fe_2O_3 oder Co_2O_3 in einem Tonerde-W-Ni-(V)-Kontakt.

Vers. No.	g WO_3	g V_2O_5	g Ni_2O_3	g Fe_2O_3	g Co_2O_3	Kont. No.	A.P. B-M'Öl	Basen-zahl	Phenol-gehalt	% Bi -180 im Anfall
	pro Liter Kontakt									
420	150	25	47	--	--	8689	39	11,6	0,03	25
384	150	25	23	24	--	8707	22,5	17,3	0,07	23
383	150	25	--	47	--	8706	-5,5	--	0,09	19
407	150	25	--	--	47	8735	0,5	15,8	0,10	20
419	150	25	23	--	--	8740	33,5	11,6	0,06	25

Ersetzt man in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt das Ni durch Fe, so geht die Hydrierwirkung bei teilweisem Ersatz stark, bei völligem Ersatz praktisch vollständig zurück. Co ist nur unwesentlich besser als Eisen. Überraschend ist aber, dass der Kobaltkontakt trotz seiner geringen Hydrierwirkung die Stickstoffverbindungen zum mindesten ähnlich gut entfernt wie der Nickelkontakt. Von dem Versuch mit dem Eisenkontakt ist die Basenzahl des B-Mittelöls versehentlich nicht bestimmt worden. Eine Wiederholung dieses Versuches erscheint aussichtsreich.

Beim Vergleich der Versuche 384 und 419 (dieser gehört eigentlich nicht in diese Reihe) fällt auf, daß Zusatz von Eisen zu einem Tonerde-W-Ni-Kontakt mässiger Hydrieraktivität keine Erhöhung derselben bringt, ja, vermutlich sogar eine Desaktivierung des Nickels bewirkt (mit zusätzlichem Fe ist der A.P. um 11° tiefer !).

8.) Einzelne weitere Kontakte.

Vers. No.	Zusammensetzung des Kontaktes Bei 8376: Erläuterungen zum Kontakt	Kont. No.	A.P. B-M'öl	Basenzahl	Phenol-Gehalt	% Bi -Mo im Anfall
Mittel 418	8376 Durchschn. Probe Einb. Ka 501, P. 4-8. 8376, Fass 302-373	8376 8376	47 48,5	5,0 6,3	0,03 0,03	24 24
428	8376, Ausbau Ofen 325 vom 25.2.42, reg. + geschwefelt	8376	38	14,6	0,06	18
423	253 g WO_3/Ltr. + 47 g Ni_2O_3/Ltr. auf 80 Teilen Al_2O_3 und 20 Teilen SiO_2, zus. gefällt	8738	46	7,1	0,01	27
424	253 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3/Ltr. auf 80 Teilen Al_2O_3 und 20 Teilen synth. Terrana (6752) gemahlen und gepresst	8739	45	9,7	0,03	30
406	8376 mit 47 g Co_2O_3 statt 47 g Ni_2O_3	8734	7,0	15,2	0,10	20
403	akt Tonerde + 150 g V_2O_3 + 53 g Co_2O_3/Ltr.	8736	0,0	1300,0	0,02	17

Die Partie 302 - 373 des Kontaktes 8376 ist in Hydrierwirkung und vermutlich auch Raffination einwandfrei.

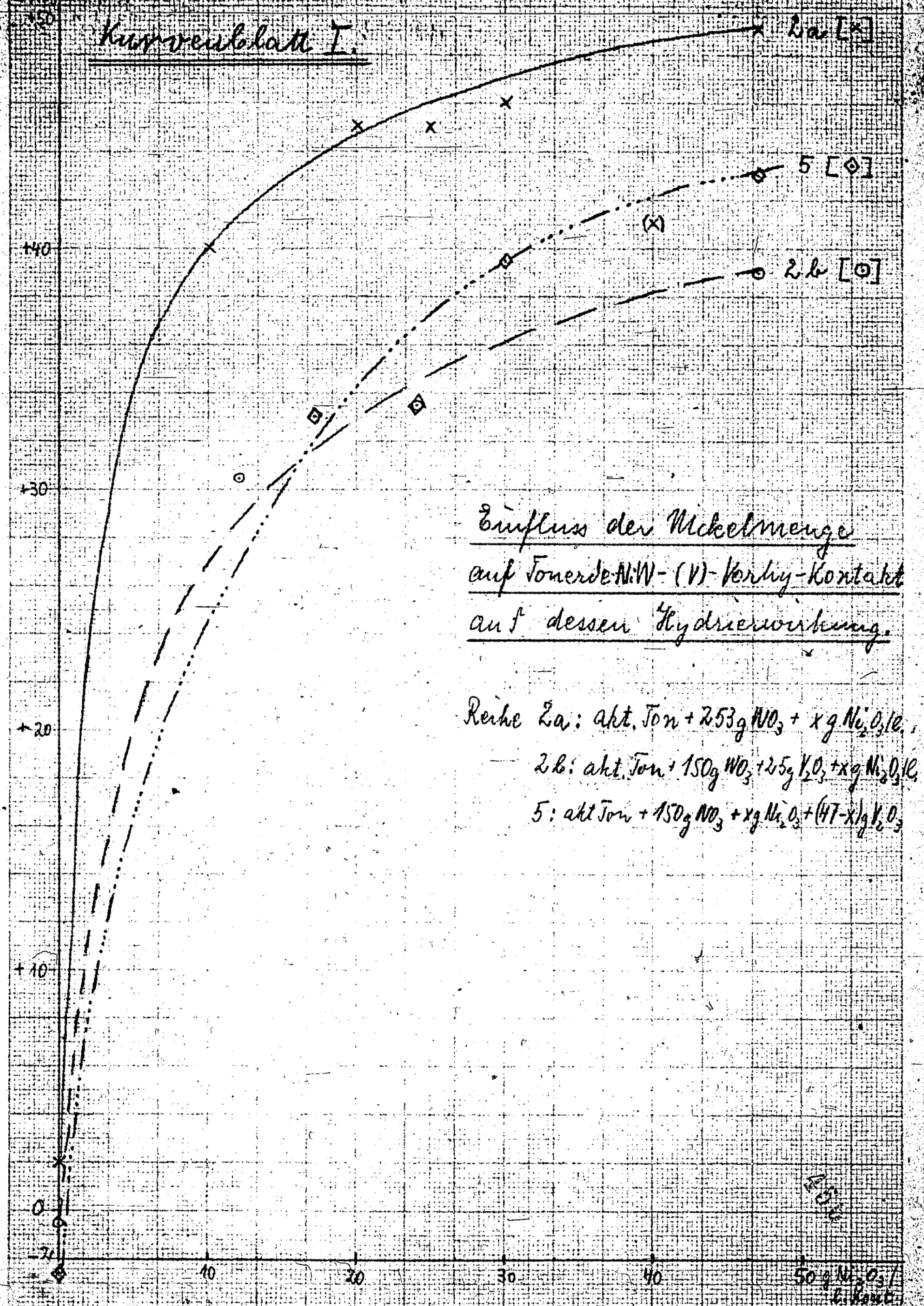
Der aus Ofen 325 am 25.2.42 ausgebaute Kontakt 8376 (T-Pillen) war 80 Tage mit Steinkohleschweröl gefahren und gab dann mit P 1271 nur mehr A.P. ca. 20°C. Er wurde daraufhin regeneriert, geschwefelt und im Versuch 428 im Bleibad geprüft. Seine Hydrieraktivität (und vermutlich auch seine Raffinationsaktivität) sind geringer als die eines neuen 8376.

Zwei Kontakte, die sich vom 8376 nur dadurch unterschieden, dass sie im Träger noch etwas Siliciumdioxyd enthielten, gaben praktisch dieselben Hydrier- und Raffinationsergebnisse wie 8376, zeigten dabei aber etwas Spaltung (höhere Benzinkonzentration im Abstreifer).

Versuch 406 bestätigte das Ergebnis von Versuch 407 (Abschnitt 7). Durch teilweisen Ersatz des Ni durch Co im 8376 ist vielleicht eine Möglichkeit gegeben, Kontakte zu entwickeln, die bei mässiger Aufhydrierung gut raffinieren.

Ein Tonerdekontakt mit nur Vanadin und Kobalt als „aktiven" Komponenten war weder hydrier- noch raffinationsaktiv.

Kurvenblatt I.



Einfluss der Nickelmenge auf Tonerde-Ni:W-(V)-Verhy-Kontakt auf dessen Hydrierwirkung.

Reihe 2a: akt. Ton + 253g WO_3 + x g Ni_2O_3/l.,

2b: akt. Ton + 150g WO_3 + 25g V_2O_5 + x g Ni_2O_3/l.

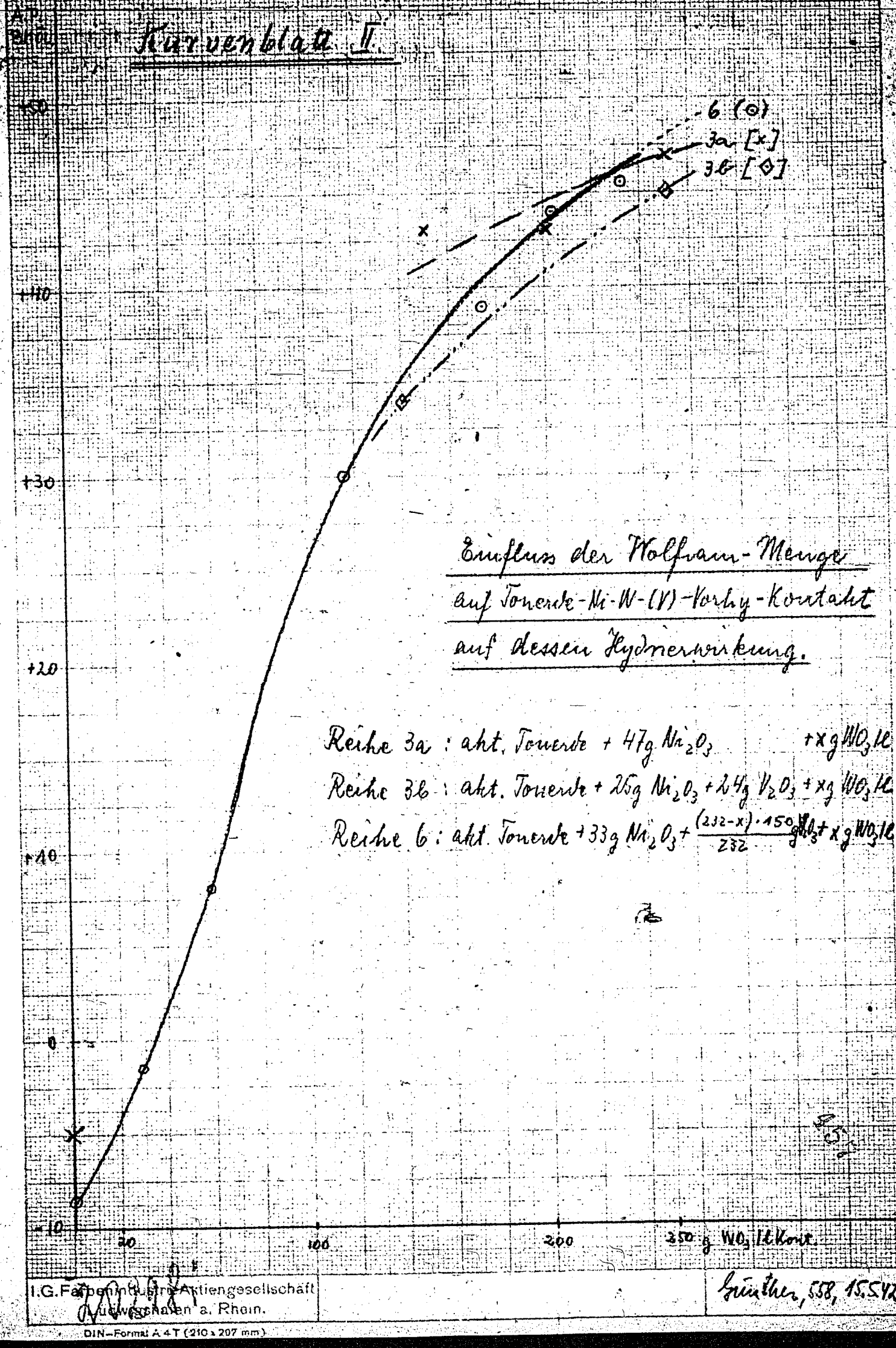
5: akt Ton + 150g WO_3 + x g Ni_2O_3 + (47-x/4) V_2O_5

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Günther, 558, 14.5.42.

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

Kurvenblatt II.



Einfluss der Wolfram-Menge auf Tonerde-Ni-W-(V)-Vorby-Kontakt auf dessen Hydrierwirkung.

Reihe 3a : akt. Tonerde + 47g Ni_2O_3 + x g WO_3 1t

Reihe 3b : akt. Tonerde + 25g Ni_2O_3 + 24g V_2O_3 + x g WO_3 1t

Reihe 6 : akt. Tonerde + 33g Ni_2O_3 + $\frac{(232-x)\cdot 150}{232}$ g V_2O_3 + x g WO_3 1t

Hochdruckversuche
Lu 558

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

8. Mai 1942 Ro/Kl

(93)

Einfluß des Trägers bei Kontakten vom Typ 6434 auf die Ergebnisse der Benzinierung.

(Kracken-Hydrieren; 7. Mitteilung)

Mit Bruchsaler Gasöl wurden unter den üblichen Benzinierungsbedingungen (vgl. z.B. 6. Mitteilung, 201711) Kontakte vom Typ: Träger + 10 WS_2 geprüft, um den Einfluß der Trägersubstanz auf die Ergebnisse der Benzinierung festzustellen.

Folgende Trägersubstanzen wurden untersucht:

Terrana, unbehandelt, 6108	(mit 10 WS_2 Kontakt Nr. 6432)
Terrana, HF-behandelt, 6109	" " " " 6434)
Synthetische Bleicherde, unbehandelt, 6792	" " " " 8611)
Synthetische Bleicherde, HF-beh., 6792 HF	" " " " 8032)
Synthetisches Al-Silikat, 6752	" " " " 7825)
Gemisch: 80 Tle. akt. Ton + 20 Tle. Kieselsäure	(" " " " 8687)

Zur Erreichung der Spaltung von Katalysator 6434 sind bei allen erwähnten Kontaktkombinationen um 1-1,5 mV (8687: 1,5-3 mV) höhere Temperaturen notwendig.

Die Vergasungen liegen bei den Kontakten mit synthetischen Trägern beträchtlich höher als bei 6434. Bei Anwendung natürlicher Bleicherde ohne HF-Behandlung als Träger (6432), die ebenfalls höhere Temperatur fordert, wurde demgegenüber keine höhere Vergasung festgestellt.

Der Gesamtbutangehalt, sowie der Gehalt an i-Butan in Gesamtbutan ist praktisch bei allen Kontakten gleich. Die Schwankungen sind eher auf Fehler bei der Bestimmung als auf verschiedene Kontaktwirkung zurückzuführen.

Die aus dem Anfallprodukt herausdestillierten Benzine mit ungefähr 60% bis 100° siedenden Anteilen (Siedeendpunkt ungefähr 155°) zeigen bei den synthetischen Kontakten merklich höhere Gew.-% an Aromaten (11-13%) als bei den Kontakten mit natürlicher Bleicherde (6-8%). Die Oktanzahlen sind im allgemeinen ziemlich gleich, nur die mit Kontakten 7825 und 8687 erhaltenen Benzine liegen um etwa 2 Oktanzahlen besser.

Besonders bemerkenswert ist, daß mit dem synthetischen Krackkontakt 6752 als Träger nicht nur ein Benzin mit besonders guter Grundoktanzahl (71,5 trotz etwas schlechterer Siedekurve, gegenüber 69,5 bei 6434) erhalten wurde, sondern, daß auch der Klopfwert des Restbenzins um ungefähr 4 Punkte besser ist, als bei den Restbenzinen, die mit den anderen Kontakten erhalten wurden.x)

---

x) Die einige Jahre zurückliegende Beobachtung, daß Kontakte vom Typ synthetisches Silikat + 10 WS_2 klopffestere Benzine geben als 6434, konnte bisher nur durch den höheren Aromatengehalt dieser Benzine erklärt werden.

22249

458

Der praktischen Ausnützung dieser Beobachtung steht leider die mit dem Kontakt erhaltene zu hohe Vergasung entgegen. (Das Ergebnis wird noch einmal überprüft.)

Aus dem beiliegenden Diagramm ist zu entnehmen, daß die Oktanzahl des Benzins von Kontakt 7825 in allen Fraktionen höher liegen als bei den übrigen Benzinen.

Die Aromatenkonzentration ist in allen Fraktionen des 6434-Benzins am niedrigsten, bei Kontakt 6432 um 3-4% und bei den mit synthetischen Silikaten als Träger erhaltenen Benzinen bis über 10% höher. Wie an einem Versuch mit 6434 bei verschiedenen Temperaturen (vgl. Zus.Rotter 19757i, 3. Mitteilung, 6.1.1942) bereits nachgewiesen wurde, ist die starke Aromatenbildung bei den synthetischen Silikat-Kontakten nicht auf die höhere Arbeitstemperatur zurückzuführen, sondern auf spezifische Kontaktwirkung.

Bei den natürlichen Bleicherden (6434 und 6432) wird durch HF-Behandlung, wie auch bei Aromatisierungsversuchen festgestellt, die Hydrierwirkung verstärkt. Bei den synthetischen Silikaten dagegen (3032 und 8611) zeigt der HF-behandelte Kontakt geringere Hydrierwirkung als der unbehandelte. (Im Gegensatz dazu steht die in Zus. Rotter 19992i, 4. Mitteilung, 24.2.1942 gemachte Beobachtung bei der Benzinierung mit meinem 6752 und 6752 HF).

gez. Rotter

Gemeinsam mit:

Dr. Peters	Dr. v. Füner
" Graßl	Dr. Fürst
" Günther	Dr. Meier.
" Trofimow	

Anlage

Kontakt	6108 + 10 WS_2 (6432)	6109 + 10 WS_2 (6434)	67[illegible]2 + 10 WS_2 (8611)	6792 HF + 10 WS_2 (8032)	6752 + 10 WS_2 (7825)	(80a Ton+20 Kieselsäure)+ 10 WS_2 (8687)	
Temperatur mV/°C	21/408	19,5/3[illegible]2	21/408	21/408	20,5/400	21-22,5 / 408 - 434	
Druck	250 at	200 at	250 at	200 at	250 at	200 at	
Ofen/Ofenblatt	3/4439	2/4367	9/4376	11/4518	12/4398	6/4506	
Spez.Gewicht des Anfalls	0,746	0,733	0,737	0,732	0,737	0,749	0,750
Benzin-Konzentration C_4	45/156	47/148	52/156	51/158	47/155	42/160	36/140
Leistung frei	0,86	0,87	(0,88) x)	0,86	0,82	0,76	0,63
% Vergasung/Benzin + Vergasung	18,9	19,5	23,8	32,2	31,3	Mittel 28,0	30,6
Ges. C_4 im Gas/i-C_4 i. ΣC_4	>80/55	ca 70/70	94 (?)/69	62/65	66/64	Mittel 68/65	-
Benzin: Spez.Gewicht	0,715	0,704	0,713	0,712	0,710	0,712	0,708
Anilinpunkt I/II	56/63	56/63	53/63	54/62	54/62	53/63	53/63
% - 70°C	10	21	18	24	20	18	25
% - 100°C	44 !	60	58	60	54	51	61
Paraffine	69	70	65	65	65	65	66
Naphthene	21	23	21	23	23	22	21
Aromaten	8	6	13	11	11	12	12
Ungesättigte	1	1	1	1	1	2	2
Oktanzahl Motor-Meth./Motor-Meth.+ 0,12 Pb	66/87	69,5/90	69,5/88,5	70,6/92,3	71,5/92,5	70,0/87,6	71,8/-
Restbenzin % - 100°C	42	66	-	-	59	53	
Naphthene/Paraffine	20/77	27/72	-	-	26/74	25/74	
Oktanzahl Mot.-Meth./Mot.-Meth.+ 0,12 Pb	63,3/88	64,5/87,5	-	-	69/90	64,8/87,4	
Fraktion: 75 - 100°C Anilinpunkt I/II	54/62	55/59	49/57	53/59	53/59	50/58	
Aromaten	10	6	10	8	7	10	
OZ Mot.-Meth./Mot./Meth.+ 0,12 Pb	72/91	71/-	72/89	72,5/89,5	74/-	69,5/-	
Restbenzin: OZ: Mot./Mot.+0,12Pb	69/90	-/-	-/-	-/-	-/-	(?) 69,2/-	
Franktion: 140 - 160°C Anilinpunkt I/II	54/66	56/65	48/64	45/66	47/65	47/66	
Aromaten	15	12	19	23	21	22	
OZ:Mot.-Meth/M.M.+0,12Pb	43,5/74,5	45,5/-	49/75,5	49,0/73,6	55/-	49,1/-	
Restbenzin: OZ: Mot.-Mot.+0,12Pb	33/70,8	29,0/0	-/-	-/-	-/-	ca. 30/-	

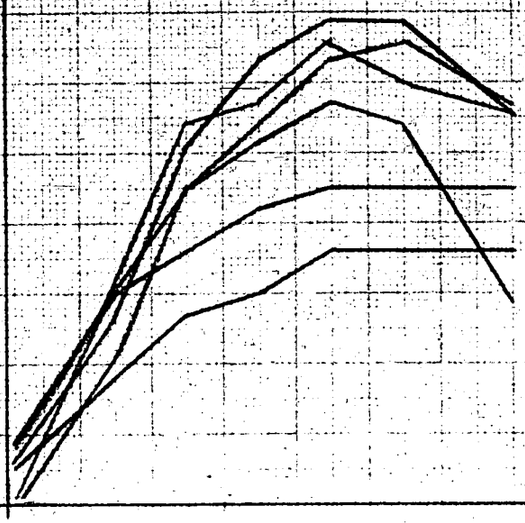
x) Gerechnet für Durchsatz 2

P 1203 (Benzol) 250 at

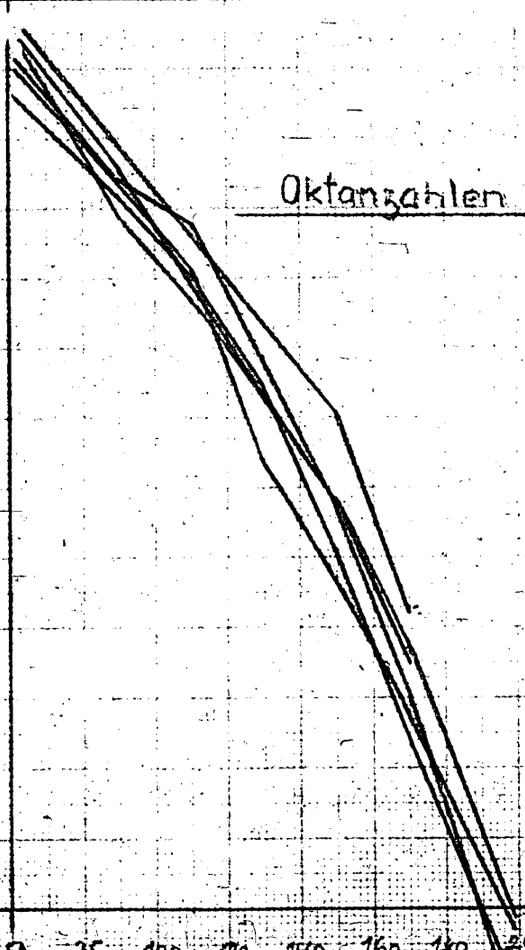
Kontakte:

- 6434
- 6432
- 8611
- 8032
- 7825
- 8687

Aromaten



Oktanzahlen - CFR-Mo.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Rotter 6.5.42.

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

Hochdruckversuche
Lu 558

(97)

24.April 1942 Gra/Eb.

Spaltung von Abstreifer-Schwerölen aus Steinkohle über festangeordnetem Kontakt bei 250 und 600 atm.

Zusammenfassung.

Bei früheren Schweröl-Spaltversuchen mit Tonerdekontakten wurde meist schon nach kurzer Betriebszeit der Kontakt weich und beim Spülen der Ausgangsleitung herausgespült. Durch Anwendung von fester gepreßtem Kontakt (T-Pillen) und besonders dadurch, daß vor Umstellen auf Abstreiferschweröl einige Tage mit Steinkohlemittelöl gefahren wurde, gelang es bei 8376 den Kontaktzerfall ganz zu beseitigen und diesen Kontakt für die Schwerölspaltung brauchbarer zu machen wie 5058. Wie die nachfolgend aufgeführten Versuche zeigen, ist der Kontakt 8376 gegen Betriebsstörungen unempfindlicher und der Ausbaubefund günstiger als bei 5058.

Folgende Spaltversuche wurden in 200 ccm-Öfen ausgeführt:

1.) Mit Abstreiferschweröl von Scholven:
   a) über Kontakt 5058 bei 250 atm.
   b) über Kontakt 8376 bei 250 atm.

2.) Mit Abstreiferschweröl von Ka 804 aus schlesischer Kohle:
   a) über 8376 bei 250 atm.
   b) " 8376 " 600 atm.

Zu 1a: Bei Durchsatz 0,5 wurde Mittelölleistung bis 350° von ca 0,15 erhalten. Das Mittelöl hatte Anilinpunkt -7° und 0,1-0,2% Phenole.

Zu 1b: Bei gleichen Versuchsbedingungen wie 1a gibt Kontakt 8376 etwas höhere Leistung (0,22-0,24) und besser aussehendes Anfallprodukt. Die Phenole im Mittelöl sind ca 0,05 % und der Anilinpunkt +8° bis 10°. 95%iges Destillat gibt keine günstigeren Ergebnisse. Der Coronengehalt ist bei Kontakt 8376 deutlich geringer als bei 5058.

Zu 2a: Abstreiferschweröl von Ka 804 gibt mit Kontakt 8376 etwa die gleichen Ergebnisse wie Scholvener Abstreifer-Schweröl, abgesehen vom Coronengehalt, der bei Abstreifer-Schweröl von Ka 804 etwa 8-10 mal so hoch ist.

Zu 2b: Bei 600 atm und Durchsatz 0,6 wurde Mittelölleistung 0,30 bis 0,35 erhalten. Die Hydrierung war mit Mittelölanilinpunkt +45° wesentlich höher als bei 250 atm, was auch in der Cetanzahl der erhaltenen Gasöle von 12 bzw. 36 zum Ausdruck kommt.

Die Vergasung beträgt etwa 1-2% auf Einspritzung.

Die Öfen konnten ohne Störung gefahren werden, jedoch war es notwendig 1 mal pro Tag die Ausgangsleitung zu spülen, um das sich dort absetzende Coronen zu entfernen.

Die ausgebauten Kontakte waren fest, dabei zeigte sich, daß vom Kontakt 5058 prozentual mehr Pillen gespalten wurden als beim 8376 (Tab. 3). Letzterer scheint stabiler zu sein, besonders wenn er vorher

2021i

462

mit Steinkohlemittelöl angefahren wird.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Ein Sammelprodukt bis 360° aus der 600 atm Periode mit Anilinpunkt +40° ließ sich auch nach Waschen mit Schwefelsäure nicht über 6434 benzinieren.

Vom 250 atm Versuch mit Scholvener Abstreifer-Schweröl wurde ein Produkt mit Anilinpunkt +11° über Kontakt 8376 vorhydriert. Im Anfallprodukt waren größere Mengen einer Komplexverbindung von Pyren + Perhydropyren enthalten. Die Aufhydrierung ging jedoch nur von Anilinpunkt +11 auf ca +26°, sodaß sich auch dieses Produkt noch nicht mit guter Leistung über 6434 verarbeiten lassen wird.

gez. Grassl

Gemeinsam mit:

Dr. Peters — Dr. Boente
" Günther — " Schiffmann
" Rotter — " Fürst
DCh Trofimow

Versuchsverlauf.

1.) Verarbeitung von Abstreifer-Schweröl von Scholven.

a) Mit Kontakt 5058 bei 250 atm.

Der Ofen lief mit einem Abstreifer-Schweröl vom 10 Ltr. Ofen aus schlesischer Kohle bei 600 atm und Durchsatz 0,5 an. Wegen zu geringer Spaltung wurde im Verlauf von 12 Tagen allmählich die Temperatur von 19,0 auf 22,0 MV vorgefahren. Nach Umstellen auf Abstreifer-Schweröl von Scholven wurde der Druck auf 450 atm und nach wenigen Tagen auf 250 atm zurückgenommen. Dabei gingen die Anteile bis 350° von ca 73 % auf 35-40 % und der Anilinpunkt des Mittelöls von +38 auf -7 zurück. Im geraden Durchgang ergab sich anfänglich eine Mittelölleistung bis 350° von 0,20, die sich später auf ca 0,16 einstellte. Umstellen auf Rückführung und geringe Temperaturerhöhung bewirkten vorübergehende Verbesserung. In etwa 8 Tagen war die Mittelölleistung jedoch auf ca 0,12 zurückgegangen. Zurücknahme des Durchsatzes auf 0,3 bewirkte bessere Hydrierung und besseres Aussehen des Produktes. Das Anfallprodukt enthielt bis ca 0,3 % Coronen. Nach Umstellen auf Steinkohlemittelöl wurde bei Vorhydrierbedingungen nur noch Anilinpunkt +15 erhalten.

b.) Mit Kontakt 8376 bei 250 atm.

Nach einer kurzen Anfahrperiode bei 600 atm wurde der Druck allmählich auf 250 atm zurückgefahren. Bei einer mittleren Temperatur von 22,7 MV und Durchsatz 0,5 wurde Mittelölleistung 0,22 bei 43 % bis 350° erhalten. Der Anilinpunkt des Mittelöls war -3°. Umstellung auf Rückführung (1:1) hob den Anilinpunkt auf ca +14° und die Leistung stellte sich auf 0,24 ein. Innerhalb von 16 Tagen ging die Konzentration bis 350° von etwa 50 auf 40 % zurück. Umstellung auf redestilliertes Produkt (5% Rückstand), Durchsatzerhöhung auf 0,6 und Erhöhung der Temperatur um ½ MV brachte keine Änderung; weitere Erhöhung um ½ MV ebenfalls keine Verbesserung. Der Coronengehalt im Anfallprodukt betrug durchschnittlich nur ca 0,05%.

Zwischendurch war der Ofen vom 20. bis 48. Tag mit Abstreifer-Schweröl von Ka 804 gefahren worden (s.u.). Nach Umstellen auf Vorhydrierbedingungen gab dieser Kontakt noch Anilinpunkt +23. Der ausgebaute Kontakt sah gut aus.

2.) Verarbeitung von Abstreifer-Schweröl aus K 1242 von Ka 804 über Kontakt 8376 bei 250 und 600 atm.

Bei 250 atm wurden praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten wie mit dem Abstreifer-Schweröl von Scholven; Abklingen war in 3½ Wochen nicht zu beobachten. Der Coronengehalt im Anfallprodukt war mit ca 0,6% etwa 10-20 mal so hoch wie beim Abstreifer-Schweröl von Scholven.

Der Ofen, in dem der 600 atm Versuch durchgeführt wurde, lief vorher ca 90 Tage mit verschiedenen Produkten bei 250 atm.

Bei 600 atm, 21^5 bis 23^5 MV (ca 434°C) und Durchsatz 0,6 hatte das Anfallprodukt, das gelb aussah, etwa 55-60% bis 350°, was einer Leistung von 0,35 entspricht. Das Mittelöl hatte Anilinpunkt +35 und nur 0,05 % Phenole. Durch Umstellung auf Rückführung (1:1) erhöhte sich der Anilinpunkt auf +46°. Im Verlauf von 1 Monat ging die Konzentration auf ca 50-55% zurück entsprechend ca 0,32 Leistung. Aus dem Anfallprodukt konnten 36 % eines Dieselöls herausgeschnitten werden.

das bei ca 45° Anilinpunkt die Cetanzahl 56 hatte. Die Viskosität war mit 1,51°E bei 38° noch etwas zu hoch. Temperaturerhöhung auf 442° gab keine nachhaltige Verbesserung. Nach 46 Tagen wurde der Ofen auf 250 atm umgestellt und mit Steinkohlemittelöl auf Vorhydrierbedingungen gefahren, wobei noch Anilinpunkt +31° erhalten wurde. Der Kontakt zeigte also trotz der langen Betriebszeit von 134 Tagen noch gute Aktivität.

Die ausgebauten Kontakte (T-Pillen) waren fest. Die Übersicht in Tabelle 4 zeigt, daß vom 5058 prozentual mehr Pillen gespalten wurden als beim Kontakt 8376. Letzterer scheint, wie schon mehrfach beobachtet wurde, bei Schwerölen hinsichtlich Festigkeit stabiler zu sein als 5058, insbesondere, wenn er einige Tage vor Umstellung auf Schweröl mit Mittelöl gefahren wurde.

Die Abstreifer-Schweröle wurden in 200 ccm Öfen von oben nach unten gefahren. Um durch das dabei anfallende Coronen Verstopfungen in der Ausgangsleitung zu vermeiden, wurde diese täglich mit je 200 g geschleudertem Rückführprodukt gespült. Sowohl im Anfallprodukt als auch im Spülprodukt wurde täglich Festes (Rohkoronen) und Asche bestimmt. Im Spülprodukt waren etwa 30-40 % des insgesamt angefallenen Rohkoronens enthalten. In Tabelle 5 sind die eingebrachten und angefallenen Feste und Aschemengen gegenübergestellt. Darnach gab Abstreifer-Schweröl von Scholven im Durchschnitt 0,087 % Rohkoronen im Anfall bzw. ca 0,13 % auf eingesetztes Frischprodukt. Die im Frischprodukt eingebrachte Asche wurde im Anfallprodukt wieder gefunden. Aus dem Abstreifer-Schweröl von der Ka 804 wurde etwa 8-10 mal soviel Coronen erhalten. Ein deutlicher Unterschied zwischen 250 und 600 atm scheint nicht vorhanden zu sein, zumal der bei 600 atm etwas geringere Wert bei Ofen 322 durch Abscheider gefundenes Rohkoronen (ca 16,5 g), das z.Teil auch aus früheren Versuchen stammen kann, erklärbar ist. Das Produkt aus dem Abstreifer war orangerot gefärbt und ist nach der Untersuchung von Dr. Boente durch Benzokoronen verunreinigt (ca 0,1 - 1%).

Weiterverarbeitung der Sammelprodukte aus Abstreifer-Schweröl.

Ein Sammelprodukt +360° aus der 600 atm Fahrperiode über Kontakt 8376 von Abstreifer-Schweröl K 804, das Anilinpunkt ca+40° hatte, ließ sich auch nach Waschen mit Schwefelsäure nicht mit 6434 benzinieren.

Das Anfallprodukt vom 250 atm Versuch aus Abstreifer-Schweröl von Scholven, das Anilinpunkt +11 und Endpunkt 360° hatte, wurde versucht über K 8376 nochmals vorzuhydrieren. Bei 250 atm Druck fiel ein Produkt mit viel weißem Niederschlag an, der nach der Untersuchung von Dr. Boente aus einer Komplexverbindung von Pyren und Perhydropyren besteht. Bei +20° betrug der Niederschlag ca 0,1 % und bei -10° ca 1,2% bezogen auf Anfallprodukt. Die Aufhydrierung ging nur von Anilinpunkt +11 auf ca +26 bis 27 und auch dieses Produkt dürfte sich noch eben über 6434 benzinieren lassen.

gez. Grassl

F05

Tabelle 1.

Spaltung von Abstreifer-Schwerölen aus Steinkohle über festangeordneten Kontakt bei 250 und 600 atm Druck.

Produkt	Abstreifer-Schweröl v.Scholven v.6.10.41 v. 6. 10. 41					Ditc 95%iges Destillat		Abstreifer-Schweröl v.Ka 804 aus Ka 1242 v. Großversuch					
Kontakt	5058 T-Pillen	5058 -	5058 -	8376 T-Pillen	8376 -	8376 -	8376 -	8376 T-Pillen	8376 -	8376 -	8376	8376	8376
Druck atm Temperatur °C	250 425 (22,0 MV)	250 434 (22-23)	250 434 (22-23)	250 438 (22-23⁵)	250 438 (22-23⁵)	250 445 (22⁵-24,0)	250 455 (23-24,5)	600 434 (21⁵-23⁵)	600 434 (21⁵-23⁵)	600 442 22-24	250 438 (22-23⁵MV)	250 438 (22-23⁵)	250 438 (22-23⁵)
Durchsatz	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6
Öl : Gas	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3
CS_2-Zusatz	ohne	ohne	ohne	0,4%	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Rückführung	ohne	>350(1:1)	>350(1:1)	ohne	>350(1:1)	>350(1:1)	>350(1:1)	ohne	>350(1:1)	>350(1:1)	ohne	Rü>350(1:1)	Rü>350(1:1)
Spez.Gew.v.Anfall /20°	1,018	1,030	1,016	1,022	1,012	1,010	1,018	0,956	0,950	0,950	0,994	0,994	0,998
Siedebeginn °C	105	137	123	235	138	140	140	134	138	158	230	138	138
% -325°	17	12	15	18	18	12	15	30	24	23	21	18	15
% -350°	40	30	35	43	47	36	37	58	55	50	46	47	39
Anilinpunkt-350°	- 7	- 5	- 1	- 3	+ 12	+ 8	+ 7	+ 35	+ 45	+ 42	+ 8	+ 16	+ 12
Phenole i.M'öl -350°	0,24	0,12	-	-	-	0,024	0,07	0,05	0,05	-	-	-	0,05
Leistung bis 350°	0,20	0,15	0,11	0,22	0,24	0,22	0,22	0,35	0,33	0,30	0,23	0,24	0,23
Coronengehalt i.Anfallprodukt	0,28	<0,3	<0,3	0,04	0,03	0,05	-	ca 0,6	ca 0,5	-	ca 0,4	ca 0,6	ca 0,8
Ofen	325	325	325	325	325	325	325	322	322	322	325	325	325
Betriebsstd.	681	979	1300	190	480	1630	1920	648	830	1120	600	980	1150

Tabelle 2.

Eigenschaften der Einzelprodukte.

	Abstr.Schweröl v.Scholven v.6.10.41	Abstr-Schweröl v.Scholven v.6.10.41 redest. (95% Destillat)	Abstr.Schweröl v.K 804 aus K 1242 (Großversuch)
Spez.Gew.	1,080/50	1,091/20	1,059/50
Siedebeginn	-	348°	-
% - 325°	0	0	0
% - 350°	2,5	4,1	0
Vakuum Kurve:	10 m/m	10 m/m	-
Beginn	180°	175	
-225°/Spez.Gew.	47% 1,060/40	39,0 1,055/40	
-275° " "	84,9 1,078/60	80,8 1,073/60	-
-325° " "	94,8 1,091/90	99,0 1,080/90	
% Wasser	0,2	0	Spur
% Festes	0,1	0,003	0,03
% Asche i.Gz.	0,03	0,002	0,007
% s-Asphalt	0,5	0,2	1,4

Tabelle 3.

Eigenschaften der Gasöle.

Ofen (Blatt) Kontakt	325 (4282 a u. b) 5058 T Pillen	325 (4404) 8376(T Pillen)	322 (4452b) 8376 (T Pillen)
Druck	600	250	600
Einspritzprodukt	Abstr. Schweröl v. Scholven	Abstr-Schweröl red. Scholven(95%iges Destillat)	Abstr. Schweröl Ka 804
Spez. Gew. °/20	0,900	0,957	0,929
Siedebeginn	212°	180°	178
-225°	6,5	2,5	2,8
-250	34,0	6,0	6,8
-275	59,0	14,9	14,8
-300	83,0	33,8	32,8
-325	94,5	63,3	62,5
-350	-	91,5	93,0
Endpunkunkt	335°	-	-
Anilinpunkt:	+ 37	+ ?	+ 45
Cetanzahl	34	12	36
Stockpunkt	< - 38	< - 38°)	- 53°
Viskosität bei /20°	1,37	1,87	2,00
bei /38°	-	1,45	1,51
Datum:	9.10.41	3.2.42	v.1.2.42

Tabelle 4.

Kontakt-Ausbau.

Ofen (Blatt)	325 (4282a+b)		325 (4404)		322 (4452b)	
Kontakt	5058 T-Pillen		8376 T-Pillen		8376 T-Pillen	
Betriebszeit (Tage)	55		83		41[1]	
Druck	250		250		600	
Einspritzprodukt	Abstr.Schweröl v. Scholven		Abstr.Schweröl v.Scholven und Abstr.Schweröl v. K 804		Abstr.-Schweröl v. K 804	
Kontakt:	g	%	g	%	g	%
Einbau	505	100	175	100	186	100
Ausbau	549	108,5	231	132	194	104,5
Davon: Ganze	415	76	185	80	160	82,5
halbe	98	18	7	3	20	10,3
Staub	36	6	39	17[2]	14	7,2

1) Kontakt war zuvor 90 Tage mit Steinkohle und Braunkohleverflüssigungsmittelöl auf Vorhydrierung und mit Braunkohlenschwelteer auf TT-Hydrierung gefahren worden.

2) Vermutlich zu hoch, durch zerkleinerte Eisensulfidkrusten aus Ofenwand.

Tabelle 5a

Feststoff und Aschebilanz.

Ofen (Blatt)	325 (4404)		322 (4452b)
Kontakt	8376 (T-Pillen)		8376 (T-Pillen)
Betriebszeit (Tage)	83		41
Druck (atm)	250		600
Einspritzprodukt	Abstreifer-Schweröl v.Scholven	v.K 804	Abstreifer-Schweröl v. Ka 804
Einspritzmenge (kg) (Frischprodukt)	86,9	41,2	82,0
darin Festes (g)	42,3	12,3	24,6
Asche (g)	13,19	2,87	5,7
Anfallmenge (kg)	131,8	70,4	128,5
darin Festes (g) (Rohcoronen)	127,5	554,0	ca 850
Asche (g)	13,25	5,25	11,77
%Rohcoronen i.Anfallpr.	0,087	0,78	0,65
" " a.durchgesetztes Frischprodukt	0,132	1,33	1,02

420

Ofen 322, Of.-Be. 44526. Kontakt 8376

K 1242 Abstr. Schweröl (Kra 804)

P 1271

eigene Rü 1:1

22-24 MV

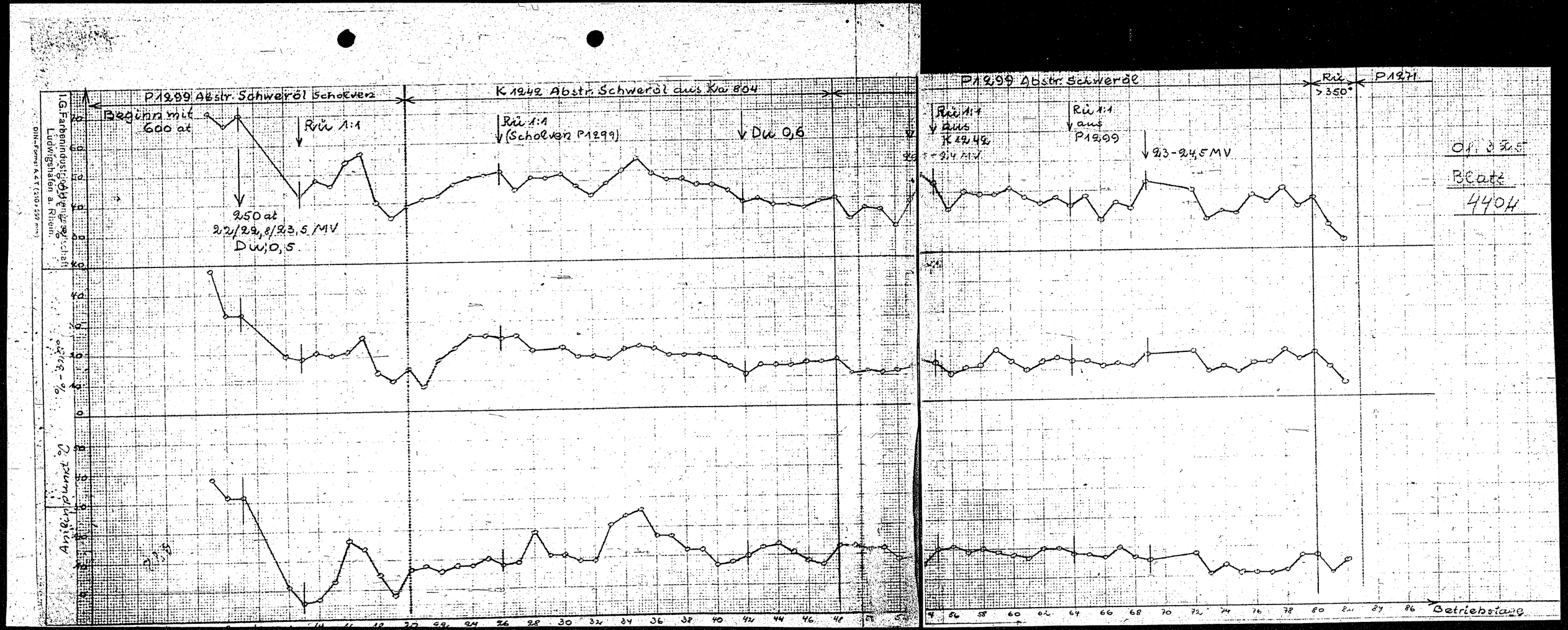
600 atü
Durchsatz 0,6
21,5 – 23,5 MV

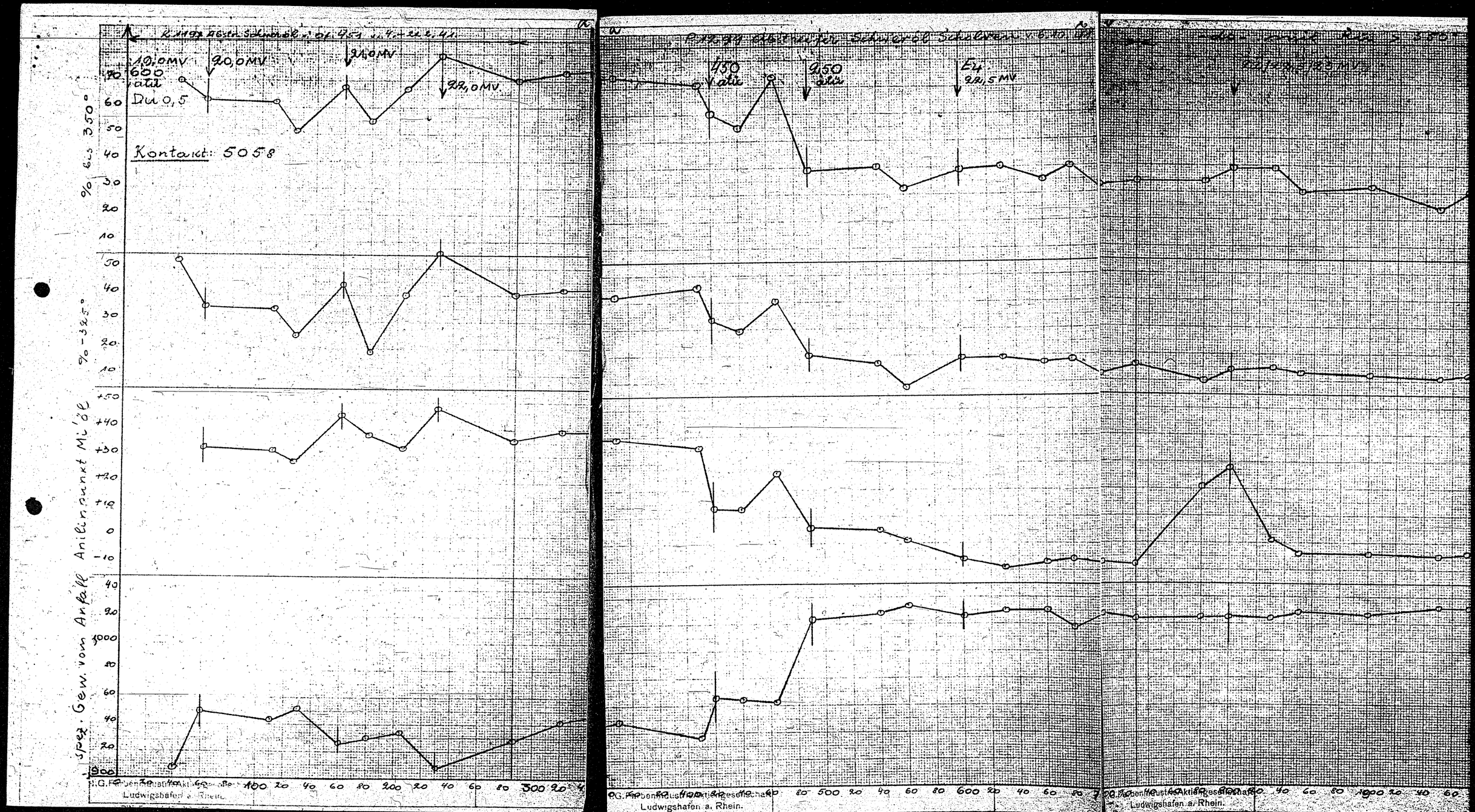
K 1242

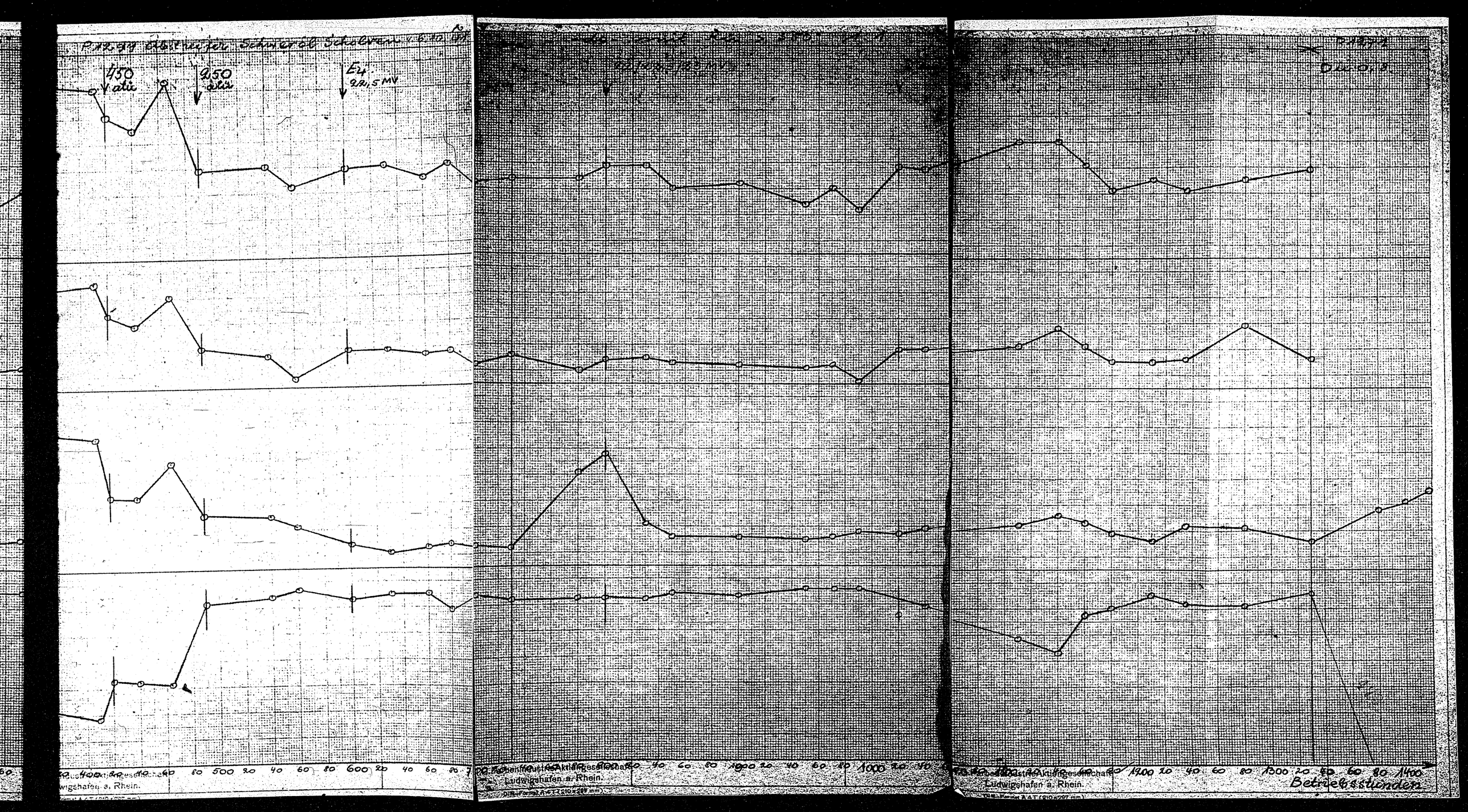
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

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

Betriebstage


P1299 Abstr. Schweröl Scholven
K 1242 Abstr. Schweröl aus Ka 804
P1299 Abstr. Schweröl
P1271
Beginn mit 600 at
Rü 1:1
250 at
22/22,5/23,5 MV
Dw 0,5
Rü 1:1 (Scholven P1299)
Dw 0,6
Rü 1:1 aus K 1242
Rü 1:1 aus P1299
23-24,5 MV
Rü > 350°
01.3 Ku.5
BCatt
4404
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein
DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)
Betriebstage


Kontakt: 5058
Du 0,5
19,0 MV
20,0 MV
21,0 MV
22,0 MV
1/50 Vatii
950 Vatii
E4 22,5 MV
% 65-350°
% -325°
Anilinpunkt Mi °C
spez. Gew. vom Anfall
BASF
Ludwigshafen a. Rhein.


450 Vatü
950 Vatü
E4 22,5 MV
500
600
1000
1400
Betriebsstunden

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Im 558.

22. August 1942. Ps/Le.

Aktennotiz.

Betr. Hydrierung von Paraffingatsch.

Besprechung am 22.8.1942 in Im 558.

Anwesend: Dr.Ringer, Dr.Simon, Dr.Schiffmann, Dr.Eisenhut, Dr.Peters.

Herr Dr.Ringer hat mit Brief vom 15.8.1942 angeregt, die in grösseren Mengen vorhandenen Paraffingatsche durch Hydrierung so zu veredeln, dass das durch Destillation daraus abtrennbare Paraffin ohne nachträgliche Entparaffinierung zur Herstellung von Schmieröl geeignet ist.

Die Schmierölfabrik Pölitz verarbeitet FTH-Paraffin und Hartparaffin aus der Synthese. Die Rhenania in Harburg dagegen verarbeitet Produkte aus der Erdölentparaffinierung und zwar nur die aus leichten Destillaten. Gatsche aus Rückständen oder von der Herstellung hochsiedender Zylinder- und Neutralöle können nicht verarbeitet werden. Gatsche aus mittleren Fraktionen, die 20 - 25 % Öl enthalten, geben bei der Verarbeitung schlechte Endprodukte mit zu hohem Kokstest.

Dr.Ringer schwebt der Plan vor, alle Paraffingatsche für die Pölitzer Schmierölfabrik zu sammeln, in der Hydrierung Pölitz zu veredeln und durch Destillation für die Schmierölherstellung geeignete Fraktionen abzutrennen. Er rechnet mit einer Menge von 30 000 Jato.

Unsere Versuche in 200 ccm Öfen bei 450 und 600 atm mit den Kontakten 5058, 6434 und 8375 haben gezeigt, dass eine Sendung sogenanntes Reinparaffin aus Zeitz, welche für die Paraffinoxydation in Oppau ungeeignet war, sich schon bei sehr niedrigen Temperaturen so weit raffinieren lässt, dass nach Abtrennung eines Vorlaufes und eines Rückstandes nach Untersuchungen von Dr.Eisenhut ein gutes Paraffin für die Oxydation darstellbar ist. Die Versuchsergebnisse von Oppau (Dr.Keunecke) stehen noch aus.

Versuche mit Paraffingatschen, die von Dr.Eisenhut in der Ludwigshafener Apparatur aus Mittelndorfer Rückstand (aus deutschem Erdöl) hergestellt waren, ergaben, dass bei geringer Spaltung keine nennenswerte Anreicherung des Paraffins in den Mittelfraktionen eintritt, dagegen sprechen orientierende Versuche bei höheren Temperaturen dafür, dass bei stärkerer Gesamtspaltung (ca. 50 %) eine erhebliche Anreicherung der Paraffine in den mittleren und oberen Fraktionen eintritt.

Von den Kontakten ist 6434 offenbar weniger geeignet als 5058 und 8376. 600 atm scheinen keine Vorteile zu bringen.

Wenn aus den Versuchen noch nicht mit Sicherheit geschlossen werden kann, dass man nach der Hydrierung durch Destillation reine Paraffine abtrennen kann, so ist zu mindestens zu schliessen, dass

-2-

durch die Hydrierstufe Gatsche, die für Schmierölherstellung oder Entparaffinierung ungeeignet sind, brauchbar gemacht werden können.

Dr. Ringer schlägt vor, dies zum Patent anzumelden, besonders in Anbetracht des Umstandes, dass in Amerika grosse Mengen Paraffing atsche vorhanden sind.

Die von Dr.Ringer veranlassten Probesendungen aus Livorno und von Rhenania (vergl. Schreiben vom 9.6.42) sind bis jetzt noch nicht in Ludwigshafen eingegangen. Herr Dr.Ringer wird uns eine Aufstellung über Mengen und Arten der verfügbaren Paraffingatsche zukommen lassen. Ausserdem wird er Proben der verschiedenen Gatsche in Grösse je eines Fasses besorgen. Er wird ferner mit Dr.Baumeister in Oppau sprechen, der die Versuchsprodukte der Hochdruckversuche zur Untersuchung bekommen soll. Diese Untersuchung soll sich auch auf die Feststellung des Verzweigungsgrades der gereinigten Paraffine erstrecken.

gez. Peters

gez. Fr

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

96

17. August 1942 Gth/Ob.

Kontaktprüfungen für den Weißerdebetrieb Lu.
8376 = 7846 W 250, Fässer 302-753

(vergl.hierzu den letzten Bericht 20190i v.21.4.42)

Die Produktion (Fässer 302-753) wurde in 10 Chargen geprüft, und zwar bei 250 atm und 22,5 mV im absteigenden 200 ccm-Ofen mit Durchsatz 0,8 an Steinkohlenverflüssigungsmittelöl.

Die einzelnen Chargen gaben meistens b-Mittelöl vom AP 44-46 (vergl. die doppelt eingerahmte Spalte auf der Tabelle). Eine der letzten Partien lag in der Hydrierwirkung besser (AP 48) Die Partie 454 - 493 war schlecht, was auch durch Wiederholung des Versuchs bestätigt wurde. Ein Teil davon wurde nachgeschwefelt (Fässer 449-472), was jedoch auch nicht eine Steigerung der Hydrierwirkung des Kontaktes bewirkte. Der Rest der Partie 454-493 wurde mit später hergestelltem Kontakt zu einer neuen Partie (473-513) vereinigt, die wie alle nachfolgenden Partien bis Fass 753 wieder einwandfrei war.

Auffällig ist, dass die schlechte Partie sowohl in ihrem ursprünglichen als auch in nachgeschwefeltem Zustand bei AP 41 Basenzahlen von 2,0 und 1,8 erhalten wurden, während bei den guten Partien 634 - 753 mit Anilinpunkten 45 - 48 Basenzahlen von 4,9 8,5 und 14,0 bestimmt wurden.

Eine Betriebsprobe vom 26.5., die durch Schwefelung im Schneckenofen erhalten wurde, zeigte mit AP 47 und Basenzahl 1,4 überdurchschnittliche Hydrier- und Raffinationswirkung.

Zwischen den normalen Partien und den gesondert hergestellten 8376 - T-Pillen besteht ein erheblicher Unterschied in der Hydrierwirkung (durchschnittliche Anilinpunkte 44 und 49). Als naheliegender Grund hierfür wurde die Verschiedenheit in den Schüttgewichten (0,75 bezw.1,0) und damit auch in den Konzentrationen an aktiven Massen angenommen. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde eine normale Partie (554-593 mit Schüttgewicht 0,74) vermahlen und in der T-Pillenpresse auf Schüttgewicht 1,00 gepresst. Die Versuche mit beiden Kontakten bestätigten nicht die Hypothese, denn beide Kontakte hatten sowohl dieselbe Hydrier- als auch Raffinationswirkung.

Während die gesondert hergestellten 8376-Pillen dem 5058 hinsichtlich der Benzinbarkeit der b-Mittelöle vollwertig ersetzen, ist dies bei den normalen 8376-Partien nicht ganz der Fall; es ist ratsam, diese bis auf weiteres nur mit vorgeschaltetem 5058 einzusetzen.

gez. Günther

Anlage:1 Tabelle

gemeinsam mit:

Dr.Peters — Dr.v.Füner
" Graßl — " Fürst
D.Ch.Trofimow — " Wittmann

476

21525

8376-Partien, Pässer 302 - 753, und andere 8376-Kontakte.

Partie	Ofen-blatt	Schütt-Gew.	AP Du	Anilinpunkt nach ... Betriebsstunden: 8	16	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	am unterstrichn. Tag AP 150	Phenole	Basenzahl	Bem.
302-373	4597	0,74	44	-	46	44	44	45	45	-	44	-	-	-	-	45	0,04	0,7	
374-453	4665	0,75	46	-	49	49	46	48	46	47	46	-	-	-	-	46	0,02	3,4	
454-493	4631	0,77	35	38	35	35	32	-	28	35	-	-	-	-	-	36	0,05	-	
"	4691	0,76	40	40	37	39	-	40	41	-	-	-	-	-	-	41	0,02	2,0	
449-472	4680	0,75	41	-	38	41	39	46	42	-	-	-	-	-	-	46	0,02	-	b.AP 46
"	4689	0,75	40	39	44	43	42	39	40	40	41	40	-	-	-	42	0,02	1,8	Durchs. 0,7
473-513	4699	0,77	44	47	46	44	44	41	43	42	46	44	45	-	-	42	0,04	1,7	
514-553	4657	0,74	44	-	46	44	47	44	44	43	43	-	40	44	-	44	0,02	2,8	
554-593	4682	0,74	45	-	47	46	45	45	-	44	44	-	-	-	-	44	0,02	3,4	norm.Parti
"	4711	1,00	45	47	48	48	45	46	45	44	45	45	-	-	-	44	0,02	3,2	T-Pillen
594-633	4700	0,77	44	49	47	46	45	43	44	-	-	-	-	-	-	43	0,02	-	
634-673	4709	0,74	48	-	-	51	47	49	49	48	48	49	-	-	-	49	0,02	14,0	
674-713	4710	0,72	46	-	-	46	41	45	47	45	47	46	-	-	-	46	0,02	4,9	
714-753	4724	0,74	44	43	44	44	43	43	42	41	43	45	44			45	0,04	8,5	
Betr.Probe vom 26.5.	4675	0,71	47	47	45	45	45	48	47	47	47	47	-	-	-	47	0,02	1,4	im Schnek-kenofen ge-schwefelt
TPi.J 4972	4608	0,88	48	47	49	49	-	49	49	49	47	48	48	-	48	49	0,03	1,4	
TPi.J 249	4695	1,02	50	48	47	47	49	49	-	49	49	-	-	-	-	50	0,02	2,4	

2.2.B

Hochdruckversuche
Lu 558

5. April 1941 Gth/Pf.

(91)

Zurück an
Vorzimmer Dr. Dr. Pier

Ursachen für Qualitäts-Unterschiede von Restbenzinen aus der Aromatisierung von Steinkohleverflüssigung.

Zusammenfassung.

1.) Für die Qualität eines Restbenzins aus Aromatisierungsbenzin, gemessen als Oktanzahl nach Motormethode, sind 3 Faktoren ausschlaggebend:

a) die Siedekurve dieses Restbenzins
b) der Naphthen- und Paraffingehalt des Restbenzins
c) der Isomerisierungsgrad der Paraffine des Restbenzins.

2.) Der Einfluß der Siedekurve wurde festgestellt, indem bei 38 Restbenzinen die O.Z. Motor in Abhängigkeit von dem Gehalt an bis 100°C siedenden Anteilen aufgetragen wurde. Zwischen 15 und 75 % bis 100°C steigt die O.Z. im Mittel von 52 auf 75. (Kurvenblatt I).

3.) Die Siedekurve des Restbenzins wird durch die Art des Kontaktes wesentlich beeinflußt. Kohlekontakte geben Restbenzine mit sehr wenig % - 100°C, etwas höher liegen die Tonerdekontakte, und wesentlich höher Terrana-Kontakte.

4.) Die O.Z. eines Restbenzins ist um so höher, je mehr es Naphthene enthält. Für die Naphthene bis 160° kann O.Z. 73 angenommen werden. Für die Paraffine ergibt sich daraus je nach Isomerisierungsgrad O.Z. 15 bis 35 (Ableitung Seite 6/).

5.) Auch dieser Einfluß ist kontaktbedingt, indem stärker hydrierende Kontakte weniger Aromaten im Benzin und mehr Naphthene im Restbenzin geben.

6.) Aus der Zusammensetzung der Restbenzine und der Oktanzahl kann durch Einsetzen der O.Z. 73 für die Naphthene eine O.Z. für die Paraffine errechnet werden. Trägt man diese in Abhängigkeit vom Siedeverhalten des Restbenzins auf, so zeigt sich, daß umso höhere O.Z. der Paraffine erhalten werden, je mehr das Restbenzin

18459c

bis 100°C siedende Anteile enthält. (Kurvenblatt II.)

7.) Auch hier zeigt sich ein Einfluß der Kontakte, indem bei gleichem Siedeverhalten die O.Z. der Paraffine von Terrana-Kontakten etwa um 7 Punkte im Mittel höher liegen als die O.Z. der Paraffine von Kohle- und Tonerde-Kontakten; d.h. Terrana isomerisiert besser als Kohle und Tonerde, zwischen denen ein Unterschied nicht feststellbar ist.

8.) Terrana-Kontakte geben im allgemeinen bei gleichem Siedepunkt des Benzins eine um 10 Punkte höhere Restbenzin-O.Z. als Kohle-Kontakte. Dies beruht

zu ca. 40% auf Unterschieden in der Siedekurve der Restbenzine
zu ca. 40% auf Unterschieden im Naphthengehalt der Restbenzine
zu ca. 20% auf Unterschieden im Isomerisierungsgrad der Paraffine.

9.) Aus der Siedekurve und dem Naphthengehalt (A.P.) eines Restbenzins kann mit großer Näherung die Oktanzahl berechnet werden.

Bei der Aromatisierung fallen Benzine an, die neben 50% Aromaten noch 50% andere Bestandteile (Naphthene und Paraffine) enthalten, das sogenannte „Restbenzin". Neben dem Aromatengehalt eines Benzins ist die Qualität des Restbenzins von ausschlaggebender Bedeutung für die Brauchbarkeit des Benzins als Hochleistungskraftstoff. Die Qualität des Restbenzins wird ausgedrückt durch seine Oktanzahl. Sie wird im wesentlichen durch drei Einflüsse bestimmen:

1.) Die Siedekurve des Restbenzins.
2.) Das Verhältnis von Naphthenen zu Paraffinen im Restbenzin.
3.) Der Isomerisierungsgrad der Paraffine im Restbenzin.

Die Siedekurve läßt sich leicht mit großer Genauigkeit feststellen, ebenso das Naphthen : Paraffin-Verhältnis; der Isomerisierungsgrad hingegen kann nur durch außerordentlich zeitraubende Arbeiten (Feinfraktionierung, evtl. Herstellung größerer Mengen engster Fraktionen und Bestimmung von deren Klopfzahl) ermittelt werden. Einen Hinweis auf den Isomerisierungsgrad liefert außerdem der durch Podbielniak-Gasanalyse ermittelte Isobutangehalt des gleichzeitig mit dem Benzin anfallenden Butans.

Sowohl die Siedekurve des Restbenzins als auch das Naphthen : Paraffinverhältnis und der Isomerisierunsgrad der Paraffine sind vermutlich durch Kontaktwahl oder die Wahl der Hydrierbedingungen zu beeinflussen.

A) Einflüsse der Kontakt-Träger auf die Restbenzinqualität.

In der vorliegenden Arbeit wurden alle Aromatisierungsversuche seit ca. Oktober 1939 erfaßt, bei denen das Restbenzin untersucht wurde, darunter auch ein Restbenzin aus DHD-Benzin. Die Oktanzahlen nach Motor-Methode aller dieser Restbenzine wurden in Abhängigkeit vom Siedeverhalten (charakterisiert durch den Gehalt an bis 100°C siedenden Anteilen) auf Kurvenblatt I aufgetragen. Links der Zickzacklinie liegen die Benzine mit Siedeende ca. 185°C, rechts der Linie die mit Siedeende ca. 165°C.

1.) Siedekurve und O.Z. von Restbenzinen.

Sämtliche Punkte des Diagramms liegen auf einem ziemlich schmalen Band; mit dem %-Gehalt an bis 100°C siedenden Anteilen steigt auch die O.Z. an. Es wurden ungefähr erhalten:

bei	20%	bis 100°C,	Oktanzahl	55 ± 4
"	30%	" "	"	61 ± 4
"	40%	" "	"	66 ± 4
"	50%	" "	"	70 ± 3
"	60%	" "	"	72 ± 3
"	75%	" "	"	75 ± 1 (nur 1 Wert).

Damit ist vorerst der Einfluß der Siedekurve auf die O.Z. des Restbenzins geklärt.

2.) Restbenzinqualität in Abhängigkeit vom verwendeten Kontakt.

Um den Einfluß der Kontaktwahl auf die Qualität des Restbenzins zu klären, wurden in dem Diagramm bezeichnet:

Kohlekontakte durch liegendes Kreuz.
Tonerdekontakt durch stehendes Kreuz.
Terranakontakte durch Kreis.
Mischkontakte durch Zueinanderzeichnen der entsprechenden Symbole.

Das Diagramm weist folgende Gesetzmäßigkeiten:

1.) Betrachtet man die Grupe der 160°- bezw. die der 180°-Benzine für sich, so haben die Kohlekontakte-Restbenzine den geringsten Gehalt an tiefsiedenden Anteilen, darauf folgen die Tonkontakte-Restbenzine und die Restbenzine von Terranakontakten haben die meisten % - 100°C. Damit ist ein Einfluß des Kontakt-Trägers auf die Siedekurve (und damit auf die O.Z.) der Restbenzine festgestellt.

2.) Betrachtet man die einzelnen Punkte des Diagramms hinsichtlich ihrer Lage zu der ausgezogenen Linie, die eine ungefähre Mittelwertskurve über alle Punkte darstellen soll, so zeigt sich:

a) Sämtliche Kohlekontakte liegen unter der Kurve.

b) Die Terrana- und Tonerde-Kontakte liegen meist über der Kurve, die Terranakontakte jeweils höher als die Tonerdekontakte.

Diese anscheinend kontaktbedingte Streuung kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

1.) Verschiedenheiten im Naphthen : Paraffin-Verhältnis in den Restbenzinen.

2.) Verschiedenheiten im Isomerisierungsgrad der Paraffine der Restbenzine.

Zu 1.) Die Naphthen : Paraffin-Verhältnisse in den Restbenzinen sind bekannt. Wie im Abschnitt B erläutert wird, kann man für die Naphthene aus CV_2b Oktanzahl Motor 73 einsetzen. Vermutlich gilt diese Zahl auch für die Naphthene bei anderen Kontakten, da zwischen de niederen Naphthenen (bis mit 8 C-Atomen) nur geringe Unterschiede in der O.Z. bestehen. Durch Rechnung kann man so den unterschiedlichen Naphthengehalt der Restbenzine [illegible] und eine O.Z. der Paraffine im Restbenzin berechnen.

Zu 2.) Trägt man diese errechnete O.Z. der Paraffine in einem Diagramm in Abhängigkeit vom %-Gehalt bis 100°C der Restbenzine (genau genommen mußte die Siedekurve der Paraffine allein bestimmt werden) auf, so sind Abweichungen von der Mittelwertskurve als reiner Isomerisierungseffekt zu deuten.

Dies wurde auf Kurvenblatt II (ähnlich wie auf Kurvenblatt I) durchgeführt. Hierbei zeigten sich außerordentlich klare Effekte:

1.) Wie zu erwarten, sind die Oktanzahlen der Paraffine vom Siedeverhalten (charakterisiert durch % - 100° im Restbenzin) noch stärker abhängig als die Oktanzahlen der ganzen Restbenzine. Die berechneten O.Z. erstrecken sich über einen Bereich von 4 bis 77.

2.) Durch die Gesamtzahl der Punkte läßt sich eine Linie legen, die nach steigenden % - 100 zu in der Oktanzahl ansteigt und im ganzen etwas tiefer als eine gedachte Mittelwertslinie liegt. Durch diese Linie wird die Fläche des Diagramms in zwei

Gebiete geteilt. Im Gebiet über der Linie sind die Paraffine des Benzins stärker verzweigt (isomerisiert) als im Gebiet unter der Linie.

Von den 19 Punkten, die Terrana-Kontakte oder terranahaltige Mischkontakte bezeichnen, liegen 18 im Gebiet der besseren Isomerisierung.

Von den 8 Punkten, die reine Tonerde-Kontakte bezeichnen, liegen 6 im Gebiet der schlechteren Isomerisierung.

Die 7 Punkte, die reine A-Kohle-Kontakte bezeichnen, liegen sämtlich im Gebiet der schlechteren Isomerisierung. Danach ist auszusagen: Terrana ist in der Isomerisierung der Tonerde und der Kohle weit überlegen. Tonerde isomerisiert, wenn überhaupt, dann nur eine Kleinigkeit besser als Kohle.

B) Zur Oktanzahl der Paraffine und der Naphthene in einem Restbenzin aus CV_2b.

(vgl. die Diagramme IIIa und IIIb).

Ein Restbenzin aus CV_2b (R 1) hatte bei 34 % - 100°C die O.Z. Motor 59 (Punkt A des Diagramms IIIa). Es enthielt 26 % Paraffine und 74 % Naphthene. Das Benzin wurde über Ni-W-S dehydriert und aus dem Anfall die Aromaten durch Extraktion entfernt. Das übrigbleibende Restbenzin (R 2) hatte bei 39 % - 100°C die O.Z. 51 (Punkt B). Es enthielt 47 % Paraffine und 5 % Naphthene. R 2 wurde ebenso wie R 1 behandelt. Das übrigbleibende Restbenzin (R 3) hatte bei 51 % bis nur mehr O.Z. 45 (Punkt C). Es enthielt 69% Paraffine und 31% Naphthene. Nunmehr wurde die O.Z. der Benzine R 2 und R 3 auf Benzine mit der Siedekurve von R 1, aber den Zusammensetzungen von R 2 und R 3 korrigiert. Zu diesem Zwecke wurde die in Abschnitt A festgestellte Abhängigkeit der O.Z. des Restbenzins vom Gehalt an bis 100°C siedenden Anteilen benutzt (vgl. Kurvenblatt I). Durch die Punkte B und C wurde je eine Kurve (gebrochen) parallel zur Mittelwertskurve des Kurvenblattes I gezogen. Diese Kurven schneiden die Gerade (34 %-100°C) bei O.Z. 48 (für R 2) und O.Z. 35 (für R 3). Damit sind jetzt für

drei 7019-Restbenzine, die 26 bezw. 47 bezw. 6 % Paraffine enthalten, angenäherte Oktanzahlen gefunden. Trägt man nun die für 34 % - 100 erhaltenen Oktanzahlen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf (Diagramm IIIb), so sieht man, daß sie auf einer Geraden liegen. Die Gerade schneidet „100 % Naphthene" bei 73, „100 % Paraffine" bei 18. Diese Werte scheinen nach den bisherigen Anschauungen über die 7019-Aromatisierung als [illegible]cht vernünftig; sie bestätigen, daß die Vernachlässigung einiger Tatsachen, die rechnungsmäßig nicht erfaßt werden konnten (Siedekurve der Paraffine=Siedekurve des Restbenzins gesetzt, Anreicherung von 5 Ring-Naphthenen infolge Verschwindens von 6 Ringnaphthen nicht berücksichtigt, Verschwinden von Paraffinen durch Vergasung nicht berücksichtigt), das Ergebnis nicht entscheidend beeinflußt hat.

Eine weitere Kontrolle des Wertes 18 für die O.Z. Motor der Paraffine des CV_2b-Restbenzins mit 34 % - 100 gibt das Kurvenblatt 2. Legt man dort durch die Punkte, die die Kohle-Kontakte bezeichnen, eine Kurve, so schneidet diese die Gerade 34 % - 100 bei O.Z. 28. Die Übereinstimmung zwischen 18 und 28 muß in Anbetracht der Ungenauigkeiten, mit denen die beiden (weitgehend unabhängigen !) Rechnungen belastet sind, als gut bezeichnet werden. Man kann danach schätzen, daß die Paraffine gleichen Siedebereic von Terrana-Kontakten eine um ca. 7 Punkte höhere O.Z. haben als die von Kohlekontakten. Da die Restbenzine im allgemeinen ca. 30 % Paraffine enthalten, würde der Isomerisierungseffekt allein in der Restbenzinoktanzahl einen Unterschied von nur 2 Punkten zwischen Terrana- und Kohle- (bezw. Ton-) Kontakten bedingen. Im allgemeinen bestehen nur zwischen Terrana- und Kohle-Kontakten ca. 10 Punkte Unterschied. Diese können auf Grund der vorstehend gewonnenen Erkenntnisse wie folgt aufgeteilt werden:

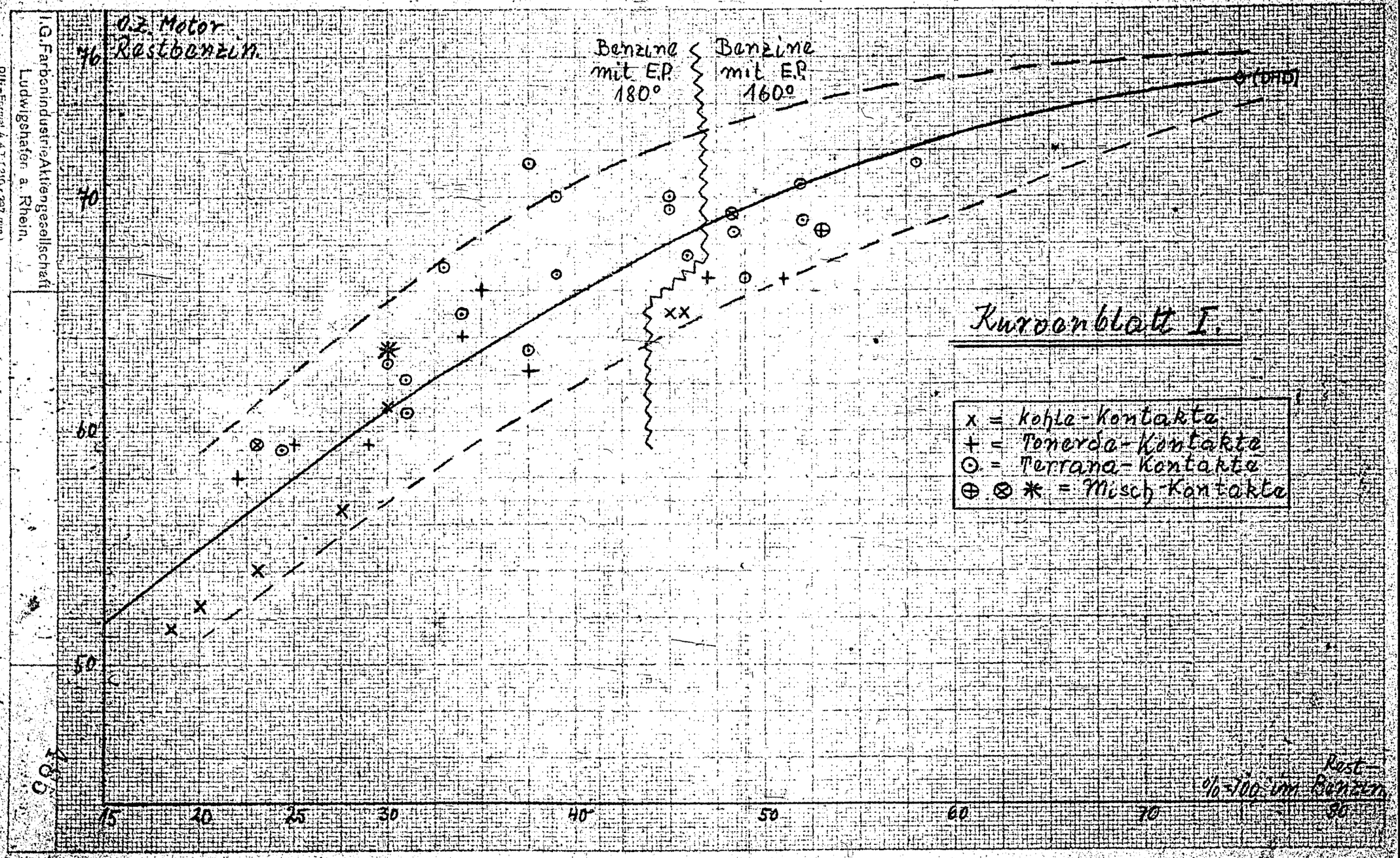
40 % beruhen auf Unterschieden in der Siedekurve

40 % beruhen auf Unterschieden im Naphthen : Paraffin-Verhältnis

20 % beruhen auf Unterschieden in der Isomerisierung.

Das Naphthen : Paraffin-Verhältnis ist im übrigen von dem Aromatengehalt des Gesamtbenzins abhängig. Höherer Aromatengehalt des Gesamtbenzins bedingt niedrigeren Naphthengehalt des Restbenzins.

3 Kurvenblätter.


O.Z. Motor
Restbenzin
Benzine mit E.P. 180°
Benzine mit E.P. 160°
Kurvenblatt I.
x = Kohle-Kontakte
+ = Tonerde-Kontakte
⊙ = Terrana-Kontakte
⊕ ⊗ ✱ = Misch-Kontakte
76
70
60
50
15
20
25
30
40
50
60
70
80
Rest-%-Tgo. im Benzin
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Abb. 4441

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

0,2 Motor-Methode der Paraffine (berechnet).

◇ DVID.

Benzine mit EP 180°

Benzine mit EP 160°

Kurvenblatt II.

× = Kohle-Kontakte
\+ = Tonerde-Kontakte
⊙ = Terrana
⊕ ⊗ ✳ = Misch-Kontakte

0 10 20 30 40 50 60 70 80

% TCC im Restbenzin.

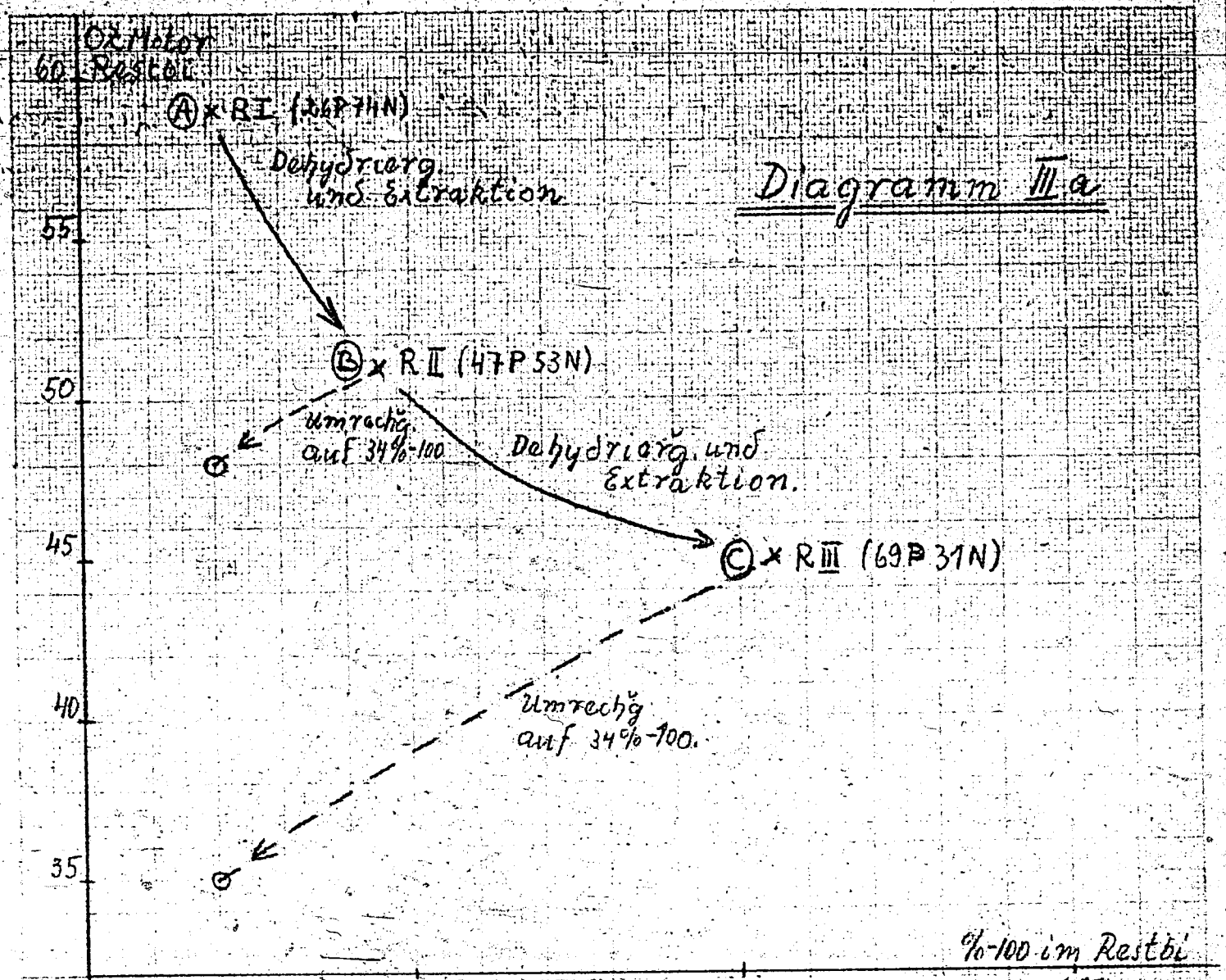


Diagramm III a

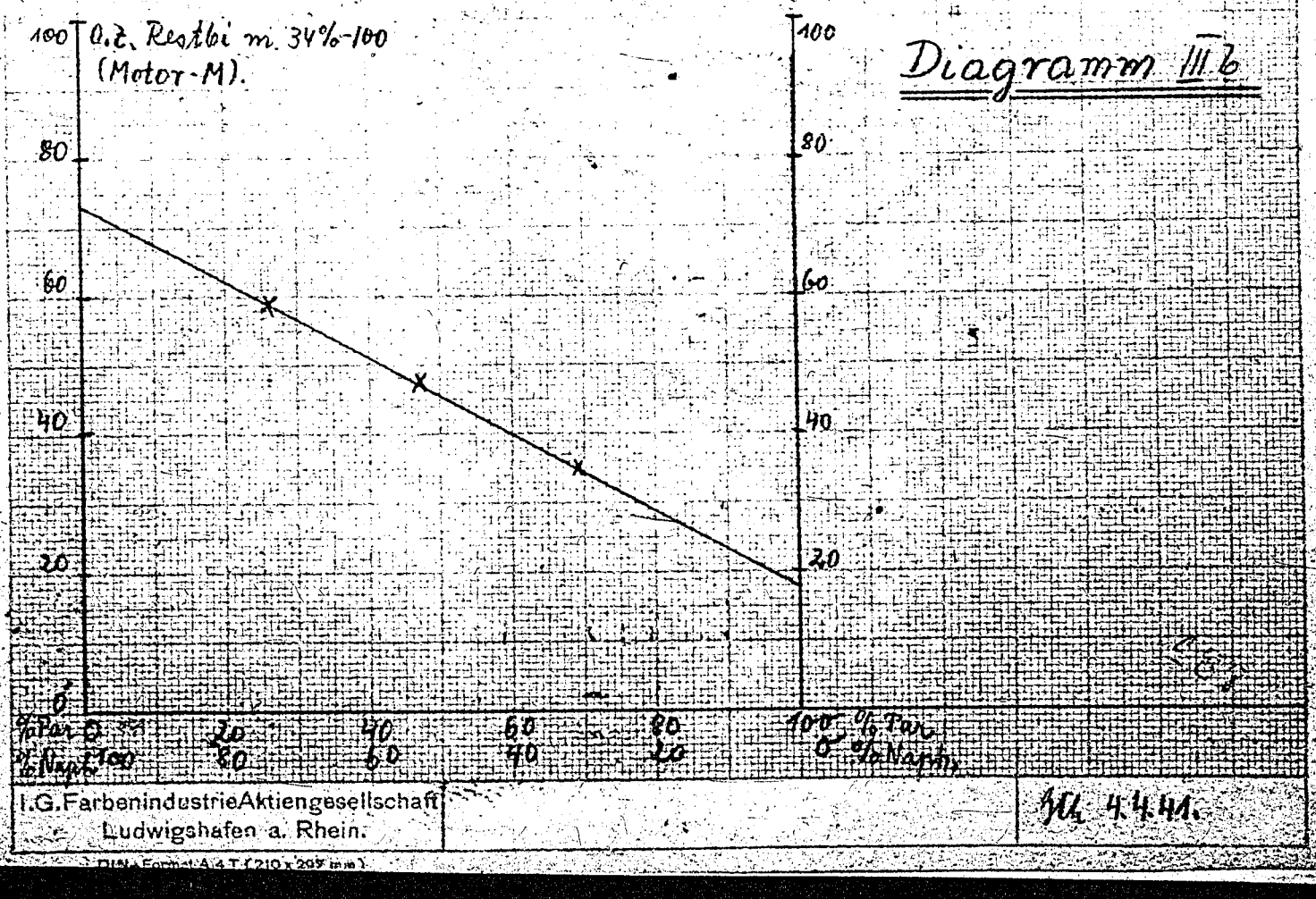


Diagramm III b

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Hk. 4441.

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

Translate

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

Gegnerische Veröffentlichungen

Vapor phase # 112

19. Mai 1943 Hg/Fe

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Aus "Die Wirkung des Schwefels und Selenwasserstoffes auf die Hydrierung von Naphthalin, m-Kresol und Teeröl."

Von Varga und Makray.

Brennstoffchemie 17, 81, 1936.

Im Anschluß an die Arbeit von Czeszich und Hupe (Brennstoffchemie 14, 221, 1933), die zeigte, daß sich mit bestimmten Schwefelwasserstoffmengen die hydrierende Wirkung von Molybdän- und Wolframverbindungen erhöhen läßt, wurde anstelle von Schwefelwasserstoff Selenwasserstoff untersucht.

Bei der Naphthalinhydrierung beschleunigt die Zugabe von Selen zu Molybdänsäure die Hydrierung stärker als die von Schwefel, wie folgende Versuche bei 400° zeigen:

Zusatz	umgewandelte Naphthalinmenge in %
2 % MoO_3 + 0 % S	2,0
2 " " + 2 % S	78,6
2 " " + 4 % S	89,1
2 " " + 2 % Se	97,6

Bei der Hydrierung von m-Kresol dagegen beeinflußt Selen die Umwa Umwandlung in Kohlenwasserstoff ungünstig, wie folgende Tabelle zeigt:

Zusatz	in Lauge löslich, %
2 % MoO_3 + 0 % S	3,5
2 % " + 2 % S	0,0
2 % " + 2 % S + 2 % Se	15,0
2 % " + 2 % Se	25,3

Auch die Hydrierung von Teerphenolen wird durch Zusatz von Selenwasserstoff gehemmt. Selbst die Anwesenheit von Spuren von Selenverbindungen wirkt hemmend auf die Umwandlung der Phenole.

21464

Hochdruckversuche
Lu 558

27. 3. 1941 Bue/Pf.

(1)

Hydrierende Spaltung von Naturkautschuk bezw. Buna (Zahlenbuna).

In dem Vortrag von Prof. Staudinger am 28.II.41 wurde auf den besonders bei der technischen Verarbeitung in Erscheinung tretenden Unterschied zwischen Naturkautschuk und Buna hingewiesen. Vom chemischen Standpunkt erklärte Prof. St. das verschiedene Verhalten der beiden Polymerisate so, daß er sich das Naturkautschukmolekül als eine mittellange C-Kette mit einigen fast ebenso langen oder nur wenig kürzeren Seitenketten denkt, während er sich das Buna-Molekül als eine lange Haupt-C-Kette mit vielen kurzen und eventuell auch ungesättigten Seitenketten vorstellt. Diese Anschauung würde den im Vergleich zu Naturkautschuk wesentlich erschwerten thermischen Abbau von Buna durch eine stärkere Vernetzung erklären. Daher durfte man vermuten, daß bei einer spaltenden Hydrierung Buna wesentlich weniger stark abgebaut werden würde als Naturkautschuk. Darüber hinaus könnte man evtl. noch erwarten, aus den Eigenschaften der Abbauprodukte Schlüsse auf die Konstitution des Buna- bezw. Naturkautschuk-Moleküls zu ziehen.

Zu diesem Zweck wurden je 500 Buna und Naturkautschuk fein geschnitzelt einige Tage in 2 Ltr. Benzol, als dem besten Lösungsmittel gequollen und dann in einer B-Bombe in Gegenwart von ca. 30 % 5058 Kt. Pulver in 6 Stunden bei 20 MV und 300 atm H_2-Druck behandelt, wobei Buna eine wenig viskose, Kautschuk eine sehr stark viskose Emulsion ergibt; während bei der Hydrierung von 500 g Buna etwa 585 Ltr. H_2 absorbiert wurden, wurden bei der Naturkautschuk-Hydrierung nur ca. 315 Ltr. H_2 aufgenommen. Das als Quellmittel benutzte Benzol war in ganz geringem Maße (ca. 5%) aufhydriert worden. Die Untersuchung der Abbauprodukte bestätigte die Vermutung, daß Buna weniger stark als Naturkautschuk durch spaltende Hydrierung abgebaut werden würde, vollauf. Buna war zu 62,5 % Gasöl und 33,6 % Schmieröl, Naturkautschuk dagegen zu 37,5 % Benzin -200°C, 51% Gasöl und nur 5% Schmieröl abgebaut worden. Die Eigenschaften der Abbauprodukte ergaben keine wesentlichen Unterschiede. Aus den Anilinpunkten der Gas- und Schmieröle aus beiden Gummiarten darf man schließen, daß eine starke Cyclisierung zu naphthenischen Kohlenwasserstoffen eingetreten ist.

Nachstehend das Untersuchungsergebnis:

Buna (Zahlenbuna 85)

Versuchs-Ansatz:
500 g Buna, geschnitzelt u. in Benzol gequellen
Kontakt: 30% Kt. 5058
Druck: 300 atm
Temp.: 20 M.V.
Versuchsdauer: 6-7 Std.

Aufgenommene Menge Wasserstoff
585 Ltr.

Zerlegung des Abbauproduktes:
Benzin: -
Gasöl : 62,5 %
Schmieröl: 33,6 %

Untersuchungs des Gasöles:

d_{20} = 0,886 M.g. 178
A.P. = 35,4
Jodzahl: 19,5
Ceten-Zahl: 34
H_D^{20} = 1,4907

Siedeverhalten
Siedebeg.: 174°C
- 200° = 7,0%
- 225° = 24,0%
- 250° = 49,0%
- 275° = 68,0%
- 300° = 76,0%
- 325° = 85,0%
- 330° = 94,0%
R. = 6,0
V. = 0

Schmieröl-Untersuchung:

d_{20} = 0,902 V_{38}: 13,0
M.g. = 412 V_{99}: 1,8
Jodzahl = 11,5 V.I.: 75

Naturkautschuk

Versuchs-Ansatz:
500 g Naturkautschuk, geschnitzelt u. in Benzol gequollen
Kontakt: 30% Kt. 5058
Druck: 300 atm
Temp.: 20 M.V.
Versuchsdauer: 6-7 Std.

Aufgenommene Menge Wasserstoff
315 Ltr.

Zerlegung des Abbauproduktes:
Benzin: 37,5 %
Gasöl : 51,0 %
Schmieröl: 5,5 %

Untersuchung des Benzins:

d_{15} = 0,8240
A.P. I = + 27,6
Jodzahl = 9,0
H_D^{20} = 1,4613
M.g. = 132

Siedeverhalten
S.Beg. 150°C
-160° = 15 Vol.%
-170° = 39,5
-180° = 56,5
-190° = 67
-200° = 75,1
-210° = 81,0 %
-230° = 91,0 %
-250° = 96 %
R. = 3,5%
V. = 0,5%

Untersuchung des Gasöles:

d_{20} = 0,868
A.P. I = + 43,9
A.P. II = + 80,6
M.g. = 170
Jodzahl: 14,3
Ceten-Zahl: 35
H_D^{20} = 1,4852

Siedeverhalten
Siedebeg.= 203
-225°C = 19 Vol.%
-250°C = 47 " "
-275°C = 66 " "
-300°C = 78,5" "
-350°C = 89,5" "
-360°C = 95,0
R.= 4,5 Verl.=2,5

Schmieröl-Untersuchung

d_{20} = 0,880 V_{38} = 10,6
M.g. = 360 V_{99} = 1,7
Jodzahl: 10,7 V.I. = 67

gez. Buerer
" Christmann

Hochdruckversuche
Lu 558

27. 3. 1941 Bue/Pf.

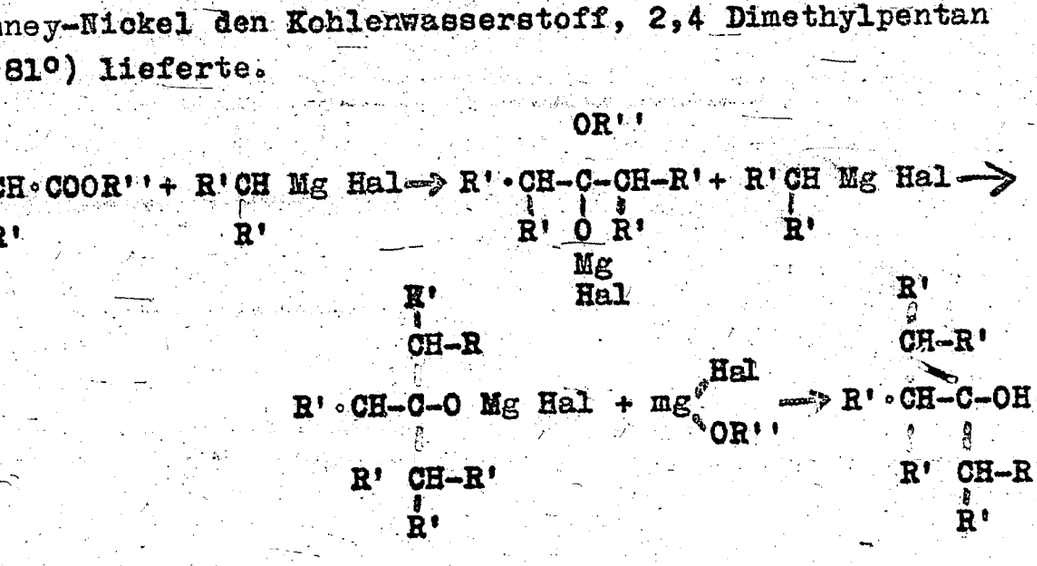
Zurück an
Herrn Dir. Dr. Pier

Synthetische Studien über die Herstellung verzweigter Kohlenwasserstoffe.

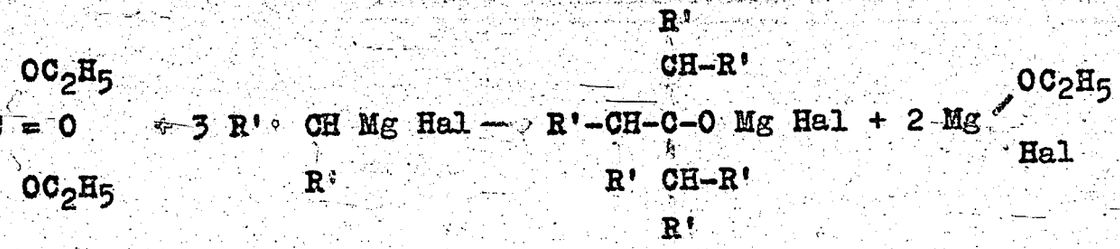
Trialkyl - Carbinole.

Es sollte versucht werden, durch die Umsetzung von Magnesium-Verbindungen verzweigter Halogenalkyle mit ebenfalls verzweigten Estern Trialkylcarbinole darzustellen, wobei die Annahme gemacht wurde, daß 2 Mol Alkylmagnesiumhalogenid mit einem Mol Ester reagieren würde. Die erhaltenen Carbinole sollten sodann entweder direkt oder über die Olefine in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden.

Zunächst ließ man 1 Mol Isobuttersäureäthylester unter den üblichen Bedingungen der Grignard-Reaktion auf 2 Mol Isopropylmagnesiumchlorid einwirken. Das Reaktionsprodukt erwies sich jedoch als ein Diisopropylcarbinol Sp. 134°C, welches durch Wasserabspaltung mittels 85%iger Phosphorsäure das entsprechende Olefin, 2,4 Dimethylpentan - 2, Sp. 84°C und durch Hydrieren in Gegenwart von Raney-Nickel den Kohlenwasserstoff, 2,4 Dimethylpentan (Sp.: 81°) lieferte.



Da Fettsäureester speziell solche mit verzweigter Konstitution als Komponente bei der Grigard-Reaktion offensichtlich nur den Umsatz eines Mol Äthylhalogenid mit einem Mol Ester gestatten, wurde letzterer durch den wesentlich reaktionsfähigeren Kohlensäurediäthylester ersetzt, von dem bekannt ist, daß er mit 3 Mol Halogenalkyl unter Bildung von Tri-n-Äthylcarbinolen reagiert. Die Darstellung von Tri-Äthylcarbinol und von Tri-n-Butylcarbinol durch Umsetzung des Kohlensäurediäthylesters mit 3 Mol Bromäthyl bezw. n-Butylchlorid gelang glatt in Ausbeuten von 80% bezw. 70%.



Einen ganz anderen Verlauf aber nimmt die Reaktion , wenn man die n-Halogenalkyle durch solche verzweigter Konstituion ersetzt, indem ein Mol Kohlensäurediäthylester sich nur mit 2 Mol einfach verzweigtem Alkylchlorid (z.B. Isopropylmagnesiumchlorid bzw. -bromid) und nur noch mit einem Mol zweifach verzweigten Alkylhalogenids (z.B. tert. Butylchlorid bezw. -bromid) umsetzt. So wurde bei der Einwirkung von 3 Mol Isopropylchlorid bezw. -bromid auf Diäthylcarbonat das Diisopropylcarbinol, aber ein Triisopropylcarbinol auch nicht in Spuren erhalten, während bei der Umsetzung von 2 Mol tert. Butylchlorid bezw. -bromid stets ausschließlich tert. Butylcarbinol entstand, jedoch kein Ditert. Butylcarbinol. Die Ausbeuten waren bei Verwendung der Alkylbromide meistens ca. 20 % besser als bei Verwendung der entsprechenden Alkylchloride, obschon die entstandenen Carbinole in beiden Fällen identisch waren.

Schließlich wurde noch festgestellt, daß nur bei Anwendung eines einzigen Moles verzweigten Halogenalkyls neben 2 Mol unverzweigten Halogenalkyls ein Trialkylcarbinol erhalten wird, So konnte durch Umsetzung von 2 Mol Äthylbromid und 1 Mol Isopropylbromid mit einem Mol Diäthylcarbonat das Diäthyl-isopropylcarbinol gewonnen werden, während ein Versuch, 2 Mol Isopropylbromid und 1 Mol Äthylbromid mit einem Mol Diäthylcarbonat umzusetzen, wiederum nur zum Diisopropylcarbinol führte.

Offenbar spielen bei Grignard-Reaktionen sterische Gründe eine besonders große Rolle, obschon Studien am Atommodell keine Aufschluß über die gemachten Beobachtungen geben.

Der einzige, nach vorstehend beschriebener Arbeitsweise erhaltene, neue (in der Literatur nicht beschriebene) Kohlenwasserstoff, das aus Diäthylisopropylcarbinol dargestellte, 3 Isopropylpenten C_8H_{18}, hat die folgenden Eigenschaften:

Sp. 745 = 102

C_{15} = 0,6956

H_D^{20} = 1,4021

O.Z. Res. = 92.

gez. Buesen

Hochdruckversuche
Lu 558

11.November 1941 Bue/Pj

(3)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Über Verfahren zur Herstellung klopffester Kohlenwasserstoffe.

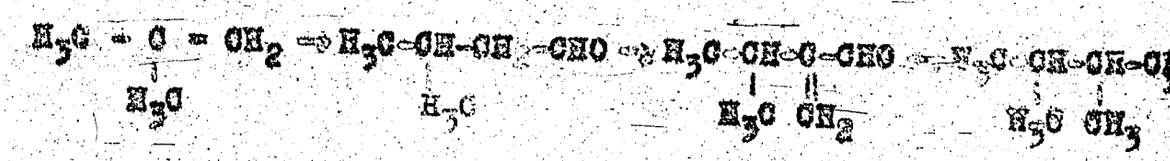
Alle Versuche zur Reduktion sauerstoffhaltiger Verbindungen haben zur Voraussetzung, dass diese während der Hydrierung keine wesentliche Veränderung erleiden. Es hat sich herausgestellt dass es mittels nichtspaltender, sulfidischer Kontakte möglich ist, so gut wie alle Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester, Ketoalkohole u.a. in sauerstofffreie Verbindungen umzuwandeln.

In einem längeren kontinuierlichen Versuch wurde Pinakon und Pinakolin in befriedigender Ausbeute in ein sehr klopffestes Hexan (im wesentlichen 2,3 Dimethylbutan) übergeführt.

Eine Reihe von Ketonen wurde mit Hilfe eines speziellen Kondensationskontaktes in einer besonders geeigneten Apparatur in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Ketoalkoholen kondensiert. Aus diesen wurden durch Hydrieren in befriedigender Weise die entsprechenden Kohlenwasserstoffe bezw. ein Gemisch derselben mit guter Klopffestigkeit und Bleiempfindlichkeit erhalten.

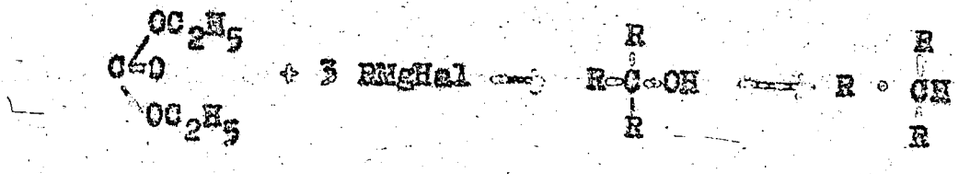
Durch Kondensation von Aldehyden und Ketonen mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkali stellte man Oxymethylaldehyde, α-Alkylacroleine, Di- und Trimethylolkane bezw. Mono- und Dimethylolketone, ungesättigte Ketone, ferner eine Reihe von Aldolisierungsprodukten durch Kondensation besonders geeigneter Aldehyde untereinander bezw. Aldehyde mit Ketonen her und reduzierte sie mit geeigneten Kontakten zu den Kohlenwasserstoffen. Anstelle von Formaldehyd kann auch Aethylenoxyd zur Darstellung von in α-Stellung zur Carbonylgruppe durch Dimethyl-mono- bezw. disubstituierten Ketocarbonsäureestern, Aldehyden und Ketonen verwendet werden. Die Kondensationsprodukte konnten gleichfalls in Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden.

Die Oxo-Synthese wurde in Verbindung mit der zu α-Alkylacroleinen führenden Formaldehyd-Kondensation von Aldehyden zur Darstellung von 2,3-Dimethylbutan und 2,4-Dimethylpentan, ausgehend von Isobutylen bezw. Isoamylen benutzt.



Die Ausbeuten an Isovaleraldehyd betrugen im Durchschnitt 80 % bezogen auf Olefine, die an α-Isopropylacrolein ca. 90 %, und die Hydrierung des letzteren zum Kohlenwasserstoff ging fast ohne Verluste. Stark ungesättigte Krackprodukte konnten durch Oxonieren und Hydrierung der so entstandenen Aldehyd- zur Methylgruppe durch Herbeiführung eines höheren Verzweigungsgrades in gesättigte Kohlenwasserstoffe von höherer Klopffestigkeit verwandelt werden als sie durch bloßes Aufhydrieren der Ungesättigten erreicht wird.

Zur Herstellung verzweigter Kohlenwasserstoffe ist auch die Umsetzung von Kohlensäurediaethylester mit mehr oder weniger verzweigten Alkylmagnesiumhalogeniden und die Hydrierung der Karbinole geeignet. Die sogewonnenen Isoparaffine können als

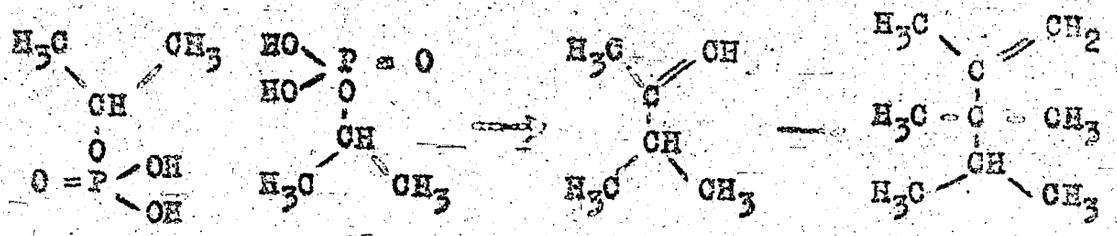


Paraffin-Komponente anstelle von Isopentan bezw. Isobutan für das Alkylektan-Verfahren benutzt werden.

Weiter wurde eine Reihe von Ketonen (wie Methylaethylketon oder Methylisopropylketon) durch Reduktion in die Pinakone, durch Pinakolin-Umlagerung in die Ketone und durch Hydrierung derselben in die Kohlenwasserstoffe umgewandelt, die auf Grund ihrer stark verzweigten Konstitution eine hohe Klopffestigkeit aufwiesen.

Durch Hydrierung von Olefin-$AlCl_3$ bezw. BF_3-Polymerisation an besonderen Kontakten konnten besonders klopffeste gesättigte Benzine gewonnen werden.

Nach einer älteren Anmeldung der I.G. Werdingen lässt sich Propylen mit Phosphorsäure zu Isononylen und Isododecylen polymerisieren. Durch Hydrieren derselben müssten sehr klopffeste Nonane und Dodecane herzustellen sein.



Schliesslich wurden andere Mittel als Schwefelsäure für die Alkylierung von Isobutan oder Isopentan mit Olefinen, wie Aluminiumchlorid, Borfluorid bezw. Flußsäure usw. erprobt.

ges. Buerex

Hochdruck-Versuche

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 12972.

Ludwigshafen a/Rh., 4.September 1941
E/Sp.

Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten.

Die Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sind im allgemeinen nur in Wasser oder Alkoholen löslich. Um sie elastischer und auch in Kohlenwasserstoffen und fetten Ölen löslich zu machen, hat man u.a. schon vorgeschlagen, die noch unfertigen Kondensationsprodukte mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen oder fetten Ölen zu verschmelzen. Dabei bleibt aber ein Teil der Produkte unlöslich; ausserdem wird ihre Farbe ungünstig beeinflusst.

Es wurde nun gefunden, dass man in Kohlenwasserstoffen und fetten Ölen lösliche, härtbare, elastische Produkte erhält, wenn man in Gegenwart von Alkoholen -zweckmässig in Gegenwart saurer oder alkalischer Beschleuniger- vorkondensierte Harnstoff- oder Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in Gegenwart von Alkohol mit den durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase erhältlichen, Fettsäuren, Oxyfettsäuren und deren Derivate enthaltenden Produkten weiter kondensiert. Zweckmässig wird dabei das bei der Kondensation gebildete Wasser fortlaufend durch Destillation entfernt. Man kann bei Temperaturen von etwa 80° bis 100° arbeiten.

438.

Man kann mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, z.B. mit Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxyd und Salpetersäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie Vanadinpentoxyd, in flüssiger Phase erhaltene Oxydationsprodukte, die gegebenenfalls einer Reinigung oder Zerlegung unterworfen sind, verwenden. Besonders geeignet sind solche Oxydationsprodukte, die durch weitgehende Oxydation der Kohlenwasserstoffe erhalten sind und deshalb neben Fettsäuren Oxysäuren und deren Derivate, z.B. Ester, in beträchtlicher Menge enthalten. Produkte dieser Art erhält man z.B. nach den in den Patentschriften ..... und ..... (Anmeldungen I.66 643 IVd/12 o und I.69 045 IVc/12 o) beschriebenen Verfahren.

Oxydationsprodukte aus niedrigersiedenden Kohlenwasserstoffen, z.B. aus einer Benzinfraktion vom Siedebereich 150° bis 200°, besonders stärker oxydierte mit einem spezifischen Gewicht über 1, liefern zähflüssige, stärker klebende Produkte, die z.B. als wasserfeste Klebstoffe verwendet werden können. Oxydationsprodukte aus höhersiedenden Kohlenwasserstoffen ergeben ölähnlichere und elastischere Produkte. Produkte, die durch weitgehende Oxydation von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, z.B. Weich- und Hartparaffin(en), hergestellt sind, ergeben in unverdünntem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur pastenartige Kondensationsprodukte mit wasserabweisenden Eigenschaften und guter Verträglichkeit mit Kohlenwasserstoffen. Oxydationsprodukte aus hydrierten Aromaten und Naphthenkohlenwasserstoffen führen bei der Kondensation entsprechend ihrem Molekulargewicht zu ähnlichen Endprodukten wie die Oxydationsprodukte aus Paraffinen bezw. Olefinen, jedoch ist deren Löslichkeit in Benzol- oder Benzin-Kohlenwasserstoffen etwas besser.

Auch Oxydationsprodukte von aliphatisch-aromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen kann man verwenden, soweit sie -wie die aus den Olefinen und Paraffinen gewonnenen Oxydationsprodukte- freie Fettsäuren neben Oxysäuren und deren Derivaten, z.B.inneren Estern, enthalten. Solche Produkte erhält man z.B. durch Oxydation von Hydrierungsölen, die durch schonende Hydrierung von Teerölen, Schwerölen u.s.w. erhalten werden, mit Luft bei Temperaturen um 100° in Gegenwart von Oxydationskatalysatoren.

Im allgemeinen trocknen die Produkte umso schneller und liefern umso sprödere Filme, je mehr von der Harnstoff-Formaldehyd-Komponente angewandt wird. Nimmt man mehr Kohlenwasserstoffoxydationsprodukt, sodass das Enderzeugnis 50 - 75% davon enthält, so trocknen die Produkte bei gewöhnlicher Temperatur langsamer zu zähen elastischen Filmen; solche Produkte besitzen aber bessere Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen.

Es ist überraschend, dass die in den Oxydationsprodukten vorhandenen freien Säuren, selbst wenn sie in grösseren Mengen vorhanden sind und die Lösung erhitzt wird, keine Ausfällung des Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsproduktes bewirken. Man erhält Produkte von heller Farbe. Durch geeignete Wahl der Oxydationsprodukte der Kohlenwasserstoffe kann man die Kondensationsprodukte ihrem Verwendungszweck weitgehend anpassen.

Auch Kondensationsprodukte aus zweibasischen Säuren oder ihren Anhydriden mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. solche aus Phthalsäureanhydrid und Glycerin können mitverwendet werden, wobei man einen Teil des Kohlenwasserstoffoxydationsproduktes schon bei der Herstellung des Phthalsäureharzes zugeben kann.

Weiter kann ein Teil des Harnstoffs oder Thioharnstoffs auch durch andere mit Formaldehyd kondensierbare Stoffe, insbesondere Phenol oder Kresol oder dgl., ersetzt werden.

Als alkoholische Verdünnungsmittel eignen sich am besten Alkoholgemische, z.B. solche von Methanol oder Äthanol mit Propyl- oder Butylalkohol. Die Alkohole können wiedergewonnen werden. Wenn auf hohe Wasserfestigkeit kein Wert gelegt wird, kann man bei der Herstellung des Vorkondensationsproduktes aus Harnstoff oder Thioharnstoff und Formaldehyd auch mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, Trimethylolpropan usw., in geringen Mengen zugeben. Auch kann man mehrwertige Alkohole zum Verestern der in den Kohlenwasserstoffoxydationsprodukten enthaltenen freien Fettsäuren benützen.

Die neuen Produkte lassen sich vor allem auf dem Farbenbindemittel-, Firnis-, Lack-, Harz-, Leim- und Klebstoffgebiet verwenden, z.B. auch als Bindemittel für Glaserkitt. Das Verfahren bietet den grossen Vorteil, dass aus durch Oxydation von leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffen hergestellten nichttrocknenden Produkten gut trocknende fettartige Kondensationsprodukte erhalten werden, die sich wie trocknende Öllacke verhalten. Dabei genügen schon geringe Mengen Lösungsmittel, z.B. 5 - 10% Alkohol oder Gemische aus Alkohol, Benzol und Benzin, um eine gut streichfähige Lösung zu erhalten, während bei den bekannten harzartigen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten erheblich grössere Mengen Lösungsmittel hierfür benötigt werden. Man kann die Produkte auch mit Polymerisationsprodukten von Vinylverbindungen, z.B. mit Polyvinylchlorid, kombinieren, wobei gummiartige härtbare Stoffe entstehen.

Beispiel 1:

Man löst 150 Teile Paraformaldehyd, 120 Teile Harnstoff und 20 Teile konzentriertes wässriges Ammoniak in einem Gemisch von 250 Teilen n-Butyl- und 250 Teilen Methylalkohol und erhitzt die Mischung unter Rückfluss 1 - 3 Stunden. Dann gibt man 250 Teile eines Oxydationsproduktes, das in der unten angegebenen Weise erhalten ist, hinzu und erhitzt unter lebhaftem Rühren weitere 3 bis 4 Stunden. Dann wird aus der meist ganz klaren Lösung, gegebenenfalls nach Filtration, auf dem Wasserbad im Vakuum mit dem Alkoholgemisch das gebildete Wasser entfernt, wobei man zweckmäßig durch Zugabe von weiterem Methanol die restlose Entfernung des Wassers unterstützt.

Das noch etwas alkoholhaltige gelbe Produkt hat zähflüssige, honigartige Konsistenz und ist in Alkoholen, Estern, Aceton, fetten Ölen, sowie in Gemischen von Alkoholen und Benzin oder Benzol löslich. Seine Lösungen verhalten sich wie fette Öllacke und trocknen wie diese zu harten, zähen Filmen, die allmählich unlöslich werden. Beim Erhitzen der Filme, z.B. im Trockenofen, tritt schnelles Aushärten ein.

Das in Absatz 1 erwähnte Oxydationsprodukt wird folgendermassen erhalten:

Ein durch katalytische Hydrierung von Kohlenoxyd mit Eisenkatalysatoren gewonnenes Mittelöl von den Siedegrenzen 260 bis 325° wird mit Luft und einem Oxydationskatalysator, z.B. Magnesium-Manganstearat, bei 105° oxydiert. Das helle flüssige Oxydationsprodukt besitzt nach der Entfernung geringer Mengen niedrigsiedender Anteile durch Vakuumdestillation ein spezifisches Gewicht von 0,992 bei 20°, eine Säurezahl von etwa 75 und eine

Verseifungszahl von 167; es besteht unter anderem aus Fettsäuren, Oxycarbonsäuren und deren Estern.

Beispiel 2:

Man erhitzt auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung 120 Teile Harnstoff, 20 Teile konzentriertes wässriges Ammoniak und 450 Teile 35%ige wässrige Formaldehydlösung, bis Harzbildung eingetreten ist. Dann gibt man 250 Teile iso-Butylalkohol und gegebenenfalls etwas von dem in Beispiel 1 erwähnten Oxydationsprodukt zu und entfernt das Wasser durch Vakuumdestillation bei 50° bis 70°; darauf setzt man die Hauptmenge der auch im Beispiel 1 benutzten 250 g des gleichen Oxydationsproduktes sowie 250 Teile Methanol zu, erhitzt weiter 3 bis 5 Stunden auf dem Wasserbad und destilliert das vorhandene Wasser mit dem Alkohol ab; es entsteht ein Produkt von den gleichen Eigenschaften wie nach Beispiel 1.

Beispiel 3:

35 Teile Phenol, 150 Teile Paraformaldehyd und 15 Teile konzentriertes wässriges Ammoniak werden mit 250 Teilen n-Butylalkohol und 250 Teilen Methanol auf dem Wasserbad 2 bis 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann gibt man 150 Teile Harnstoff und weitere 10 Teile konzentriertes wässriges Ammoniak zu und erhitzt weitere 2 bis 3 Stunden. Danach fügt man 270 Teile eines weitgehend oxydierten von niedrigsiedenden Bestandteilen befreiten Paraffinoxydationsproduktes zu, das bei 60° ein spezifisches Gewicht von 0,928 aufweist und neben Fettsäuren Oxysäuren sowie Oxysäureester enthält. Man führt die Kondensation und nachfolgende Wasserentfernung wie in Beispiel 1 durch, verwendet aber zum Schluss statt

Methylalkohol als Verdünnungsmittel ein Gemisch von Methylalkohol und Benzin-oder Benzolkohlenwasserstoffen, z.B. Xylol. Das Produkt ist in Kohlenwasserstoffen leichter löslich als die ohne Mitverwendung von Phenol hergestellten Erzeugnisse.

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Herstellung elastischer, härtbarer Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von Alkoholen vorkondensierte Harnstoff- oder Thioharnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in Gegenwart von Alkohol mit den durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase erhältlichen, Fettsäuren, Oxysäuren und deren Derivate enthaltenden Produkten weiter kondensiert.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man andere mit Formaldehyd kondensierbare Verbindungen, insbesondere Phenole, mitverwendet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Synthetischer Kautschuk

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

12.Januar 1942 He/Eb

Polybutylen-Kautschuk.

Im allgemeinen gibt es bei der Untersuchung und Verwertung von Naturprodukten drei Stufen: 1. Aufklärung der chemischen Konstitution durch Abbau.
2. Synthese des Stoffes.
3. Herstellung durch Synthese in technischem Maßstab.

Beim Kautschuk verlief die Entwicklung jedoch anders, da man bis heute die Konstitution des Kautschuks nicht endgültig aufgeklärt hat und damit auch eine genaue Synthese nicht möglich ist. Es handelt sich bei allen diesen Stoffen um kautschukartige Produkte. Besonders in Deutschland, Rußland und den U.S.A. wurde auf diesem Gebiete gearbeitet. In Deutschland und Rußland kommt es darauf an in den Kunstprodukten möglichst billige kautschukähnliche Stoffe zu haben; in den U.S.A. ist man dagegen darauf bedacht, die Qualität des synthetischen Kautschuk besser zu machen als die des natürlichen, wobei der Preis keine Rolle spielt. In Deutschland soll die Selbstversorgung erreicht werden, in den U.S.A. soll mit dem Produkt auf dem Weltmarkt ein höherer Preis erzielt werden als mit dem natürlichen Kautschuk. Folgende Tabelle gibt ca. 30 verschiedene synthetische Kautschukarten:

19809

Synthetic Rubber

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

12.Januar 1942 He/Eb

Polybutylen-Kautschuk.

Im allgemeinen gibt es bei der Untersuchung und Verwertung von Naturprodukten drei Stufen: 1. Aufklärung der chemischen Konstitution durch Abbau.
2. Synthese des Stoffes.
3. Herstellung durch Synthese in technischem Maßstab.

Beim Kautschuk verlief die Entwicklung jedoch anders, da man bis heute die Konstitution des Kautschuks nicht endgültig aufgeklärt hat und damit auch eine genaue Synthese nicht möglich ist. Es handelt sich bei allen diesen Stoffen um kautschukartige Produkte. Besonders in Deutschland, Rußland und den U.S.A. wurde auf diesem Gebiete gearbeitet. In Deutschland und Rußland kommt es darauf an in den Kunstprodukten möglichst billige kautschukähnliche Stoffe zu haben; in den U.S.A. ist man dagegen darauf bedacht, die Qualität des synthetischen Kautschuk besser zu machen als die des natürlichen, wobei der Preis keine Rolle spielt. In Deutschland soll die Selbstversorgung erreicht werden, in den U.S.A. soll mit dem Produkt auf dem Weltmarkt ein höherer Preis erzielt werden als mit dem natürlichen Kautschuk. Folgende Tabelle gibt ca. 30 verschiedene synthetische Kautschukarten:

19809/1

Name	Art	Bemerkungen	Hersteller	Ursprungsland
Buna 85	Butadien-polymer	Mol.Gew.ca.85000	I.G.Farbenind.	Deutschland
" 115	" " "	" " "115000	" "	"
" N	Butadien-Copolymer	Copolymeres mit Acrylnitril;Perbunan	" "	"
" S	" " "	Copolymer m.Styrol	" "	"
" SS	" " "	" " " höher.Styrolgeh. als Buna S	" "	"
Dupren	Chloropren-Polymer	heißt heute Neopren	Dupon	U.S.A.
Ethanit	org.Poly-sulfid	ähnl.Thiokol A	Belg.Krack Co.	Belgien
Flamenol	Vinylchlo-ridpolymer	-------	General Electric, Co	U.S.A.
Ker	Butadien-polymer	-------	Stomil,Co	Polen
Korogel	Vinylchlo-ridpolymer	hochplastisch Koroseal	B.F.Goodrich Co	U.S.A.
Koroseal	"	-------	"	"
Levulkan	Butadien-copolymer	heißt heute Buna SS	L.G.Farbenind.	Deutschland
Methyl-kautschuk B	Dimethyl-butadien Polymer	Na als Kontakt	Bayer & Co; 1915-18	"
Methyl-kautschuk H	"	kalte Polymeri-sation	"	"
Methyl-kautschuk W	"	heiße "	"	"
Neopren	Chloropren-polymer	-------	Dupont	U.S.A.
Mustone	"	-------	Umeno Inst.	Japan
Oppanol	Isobutylen-polymer	-------	I.G.Farbenind.	Deutschland
Perbunan	Butadien-Copolymer	Acrylnitril	" "	"
" extra	"	m.höher.Acryl-nitrilgeh. als Perbunan	" "	"
Perduren	org.Poly-sulfid	-------	" "	"

Name	Art	Bemerkungen	Hersteller	Ursprungsland
Resinit	org. Polysulfid	------	------	Rußland
S K A	Butadienpolymer	aus Erdöl	------	"
S K B	" "	" Alkohol	------	"
Sovpren	Chloroprenpolymer	------	------	"
Thiokol	org. Polysulfid	------	Thiokol Corp.	U.S.A.
Thionit	" "	------	------	Japan
Vistanex	Isobutylenpolymer	------	Standard Oil	U.S.A.
Vulcaplas	org. Polysulfid	------	I.C.I.	England

In einfacher Weise gibt folgende Tabelle die Ausgangsstoffe, aus denen die verschiedenen synthetischen Kautschukarten durch Polymerisation entstehen:

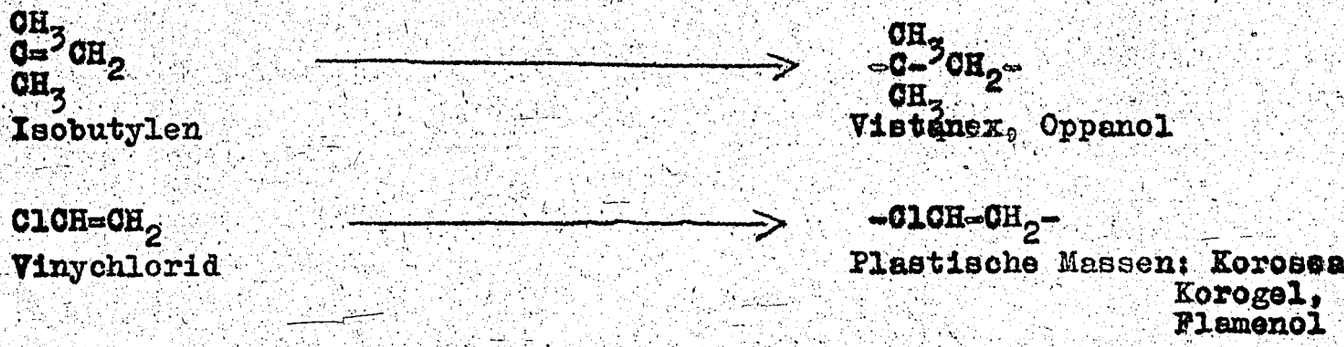
Einfache Polymere.

$CH_2=CH-CH=CH_2$ ⟶ $-CH_2-CH=CH-CH_2-$
1.3-Butadien — Buna 85, Buna 115, SKA, SKB, Ker

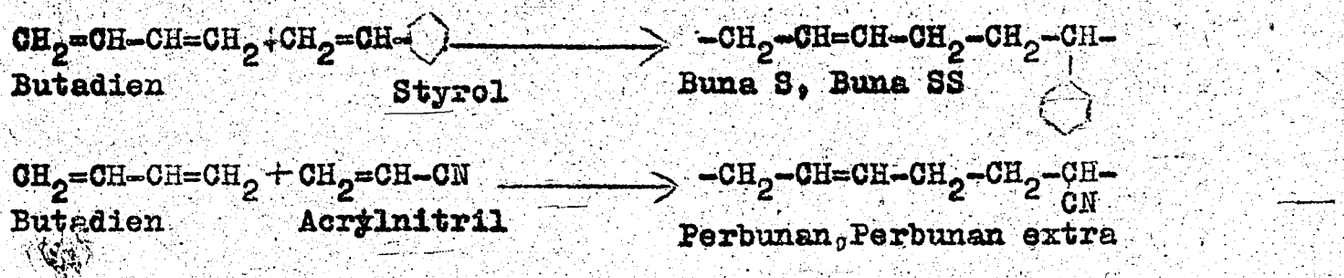
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ ⟶ $-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$
Isopren — Naturkautschuk

$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ ⟶ $-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-$
2.3-Dimethyl-Butadien-(1.3) — Methylkautschuk

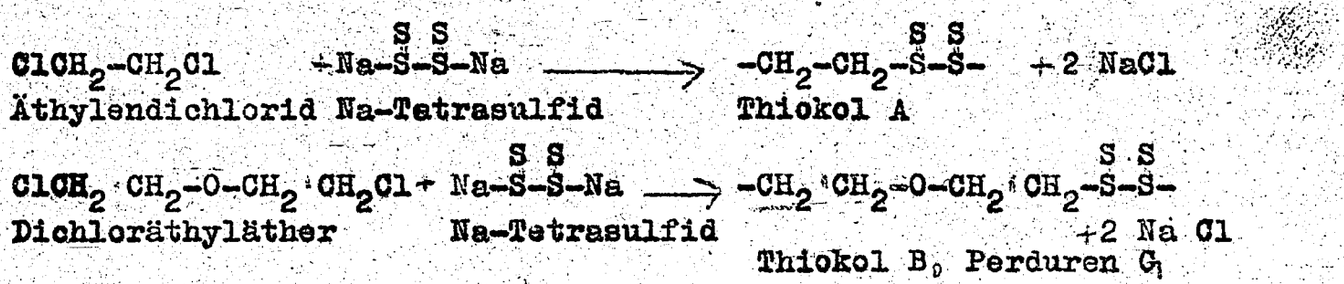
$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ ⟶ $-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-$
Chloropren — Neopren, Sovpren, Muston



Kopolymere.



Organische Polysulfide.



Die Herstellung des synthetischen Kautschuks setzt sich aus zwei Stufen zusammen: 1. Herstellung der monomeren Verbindung und 2. Polymerisation der monomeren Verbindung zum synthetischen Kautschuk. Während die erste Stufe eine chemisch gut definierte Reaktion vorstellt, ist die zweite Stufe nicht genau erforscht; jedenfalls sind dafür immer Druck und ein Katalysator notwendig.

Die Polymerisation von Isobutylen zu synthetischem Kautschuk wurde in Deutschland unter dem Namen Oppanol entwickelt. Weitere Untersuchungen wurden in U.S.A. angestellt, wo das Produkt unter dem Namen Vistanex verkauft wird. Die Polymerisation wird bei tiefer Temperatur ausgeführt mit Substanzen wie Borfluorid oder Aluminiumchlorid als Katalysatoren. Der Umsatz geht äußerst schnell manchmal in Bruchteilen von Sekunden vor sich. Erhöhung der Temperatur beschleunigt den Polymerisationsvorgang, vermindert aber den Polymerisationsgrad. Bei - 10° C beträgt das Molekulargewicht (nach der Staudingerschen Viskositäts-

methode) ca. 10 000; bei - 95°C ca. 250 000. Auf diese Weise können Isobutylenpolymerisationsprodukte mit einem Molekulargewicht von 400 000 hergestellt werden. Die Katalysatoren haben eine ähnliche Wirkung wie die Temperaturerhöhung. Verdünnungsmittel vermindern das Molekulargewicht.

Da die Vulkanisation des Kautschuks ein Vorgang ist, der unter Mitwirkung der vorhandenen Doppelbindungen vor sich geht, ist es nicht überraschend, daß sich Isobutylenkautschuk, der nur eine Doppelbindung im Molekül hat, nicht vulkanisieren läßt. Er ist thermoplastisch, das heißt er behält seine Elastizität nur in einem bestimmten Temperaturbereich. Isobutylenpolymere sind herunter bis zu Temperaturen von - 50°C und herauf bis 100°C elastisch. Weiter oben sind sie plastisch und formbar.

Die Butylen-Polymere umfassen einen weiten Bereich des Molekulargewichts. Hier werden nur die Eigenschaften derjenigen mit mittlerem Molekulargewicht (30 000-300 000) behandelt.

Im Gegensatz zum Naturkautschuk, der auf jedes 5.C-Atom eine Doppelbindung im Molekül enthält, ist der Isobutylenkautschuk bis auf eine einzige Doppelbindung gesättigt.

Beim Mahlen nimmt das Molekulargewicht des Isobutylenkautschuks in nicht so stakem Maße ab wie bei Naturkautschuk.

Die Polyisobutylene sind mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen in jedem Verhältnis mischbar. Die höhermolekularen Polymerisationsprodukte lösen sich schwerer, auch infolge des vorangehenden Quellens und der Bildung hochviskoser Lösungen. Dioxan löst nur die niederen Polymeren, Äthylendichlorid löst bis zu den festen mittleren Polymeren, und Benzol löst alle außer den höchsten Polymerisationsstufen. Die meisten Eigenschaften des Isobutylenkautschuks stehen in Beziehung zu den Viskositätseigenschaften, während wenige vom Molekulargewicht unabhängig sind.

Durch die Vulkanisation des Isobutylenkautschuks mit Schwefelmonochlorid im Überschuß bei erhöhter Temperatur werden die Eigenschaften nur wenig in der Richtung verändert wie beim Vulkanisieren vom Naturkautschuk. Beim Erhitzen mit Schwefel bleibt er löslich in Kohlenwasserstoffen und verändert sich überhaupt wenig; durch anhaltendes Erhitzen nimmt die Streckbarkeit ab, so daß durch das Vulkanisieren eine Verschlechterung des Materials erreicht werden kann.

Die Streckfestigkeit und Verlängerung des Isobutykenkautschuks hängt weitgehend vom Molekulargewicht ab: je höher das Molekulargewicht, desto größer ist die Streckfestigkeit. Unter 80 000 ist die

Streckfestigkeit gering. Wenn Isobutylenkautschuk von hohem Molekulargewicht in einer kalten offenen Mühle ca. 5 Minuten gemahlen wird, ist es sehr viel weniger fest als wenn dasselbe Material in einem heißen Banbury-Mischer für ca. 20 Minuten vor dem Verpressen geknetet wird. Es findet also eine mechanische Vulkanisation statt.

Beim Mischen mit Naturkautschuk überwiegen die Eigenschaften des letzteren bis zu einem Gehalt an Naturkautschuk von mehr als 50 %. Sinkt der Gehalt an Naturkautschuk darunter, dann überwiegen die Eigenschaften des Polyisobutylens. Die Streckfestigkeit ist bei Mischungen, in denen der Gehalt an Naturkautschuk prozentual überwiegt, nicht abhängig vom Molekulargewicht.

Im Molekulargewichtsbereich von 27 000-30 000 haben die Polybutylene eine verminderte Deformierbarkeit und zeigen eine hohe Dehnbarkeit. Mit wachsendem Molekulargewicht wächst die Fähigkeit sich wieder zusammenzuziehen und die Streckfestigkeit wird bedeutend, das Verlängerungsvermögen ist etwas reduziert und es läßt sich eine Grenze der Elastizität erkennen. Die höheren Polybutylene zeigen ein elastisches Erinnerungsvermögen in einem unerwünschten Ausmaß und das Material hat das Bestreben sich zu rollen, was jedoch durch kurzes Erwärmen auf 90-100°C behoben werden kann.

Der Temperaturbereich in dem die höheren Polybutylene ihre Elastizität bewahren ist sehr groß. Es wird bei -78°C nicht spröde und schmilzt nicht und wird auch nicht weich bei Temperaturen von 180°C; sie verlieren aber die Kohäsion, wenn sie bei diesen Temperaturen gemahlen werden. Diese Stoffe haben also eine Elastizität, die der des Naturkautschuks ähnelt. Man kann diese Eigenschaft daher nicht mit dem Grade des ungesättigten Charakters des Kautschuks in Beziehung setzen.

Die Elastizität und die Streckbarkeit werden durch das Gleichgewicht zwischen inter- und intramolekularen Kräften bedingt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Polybutylen eine hohe bleibende Dehnung, geringes elastisches Arbeitsvermögen und Druckempfindlichkeit besitzt, da er sich nicht vulkanisieren läßt. Je höher das Molekulargewicht ist, desto zäher und fester und desto weniger elastisch ist sein Verhalten.

Infolge seines chemisch neutralen Charakters besitzt der Isobutylenkautschuk eine hervorragende Beständigkeit gegen die meisten Chemikalien wie Säuren, Laugen, Sauerstoff oder Ozon. Gegen Ozon ist der Naturkautschuk besonders bei Streckung empfindlich, wobei schon eine Verlängerung von 5-10 % genügt. Man nimmt an, daß der

Angriff des Ozons durch Anlagerung an die Doppelbindungen des Kautschuks erfolgt. Wie erwartet besitzt der Isobutylenkautschuk infolge seines gesättigten Charakters eine große Widerstandsfähigkeit gegen Ozon. Auch bei Mischungen mit Naturkautschuk kommt diese Eigenschaft zum Ausdruck: Die Proben, die 10-25 % Polybutylen enthalten, werden sofort durch Ozon zerstört; die Proben mit 50 % Polybutylen erst nach 8-10 Minuten.

Ein ähnliches Verhalten ergibt sich bei der Einwirkung von Säuren. Weichgummi-Vulkanisate werden schnell durch starke Mineralsäuren bei Zimmertemperatur angegriffen. Oxydierende Säuren wirken noch stärker. Die Polybutylene sind unter diesen Bedingungen unempfindlich, obgleich starke Salpetersäure auch ein gelbes Polymerisationsprodukt nach längerer Behandlung erzeugt. Was im übrigen für die Behandlung mit Ozon gilt, trifft auch für die Einwirkung von Säuren zu.

Läßt man einen Ball aus Isobutylenkautschuk aus einer Höhe von 1 m auf eine Stahlplatte fallen, so springt er bei gewöhnlicher Temperatur praktisch überhaupt nicht in die Höhe. Dagegen ist diese Springhöhe bei ca. 100° fast ebenso groß wie bei Naturkautschuk.

Die Polybutylene haben ausgezeichnete elektrische Eigenschaften wie es auf Grund des gesättigten Charakters zu erwarten ist. Sie zeigen eine gute Widerstandsfähigkeit gegen Feuchtigkeit und ändern die elektrischen Eigenschaften nicht beim Eintauchen. Da die elektrischen Eigenschaften des Isobutylenkautschuks denen des Naturkautschuks überlegen sind, wird er als Isolierung für Drähte und Kabel verwendet.

Polybutylene können wie Naturkautschuk durch Hitze in kleine Moleküle gespalten werden. Dabei liefern sie 50 % der monomeren Verbindung zurück; der Rest enthält 25 % Dimeres.

Gestreckter Isobutylenkautschuk gibt ein Röntgenfaserdiagramm, das dem des Naturkautschuks sehr ähnlich ist. In nicht gerecktem Zustand sind die Polybutylene röntgenographisch amorph. Die Eigenschaften von Vistanex HM (Oppanol B 200) sind folgende:

Dichte bei 25°%	0,9225	
Brechungsindex bei 10°	1,5131	
Dehnbarkeit, atm.	60	bei einem Mol.Gew. von 100 000-200 000
Verlängerung, %	1000	
Identitätsperioden längs der Faserachse, Å	18,63	
Elektr.Widerstand, Ohm	10^{15}-10^{16}	
Dielektizitätskonstante	2,3	

Literatur:

Wood, Engineering 1940, 316, 335, 356, 419;

Sparks, Lightbrown, Turner, Frolich, Klebsattel, Ind. Eng. Chem. 32 (1940), 731

Springer, Kunstkautschuk (1941)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

3.Februar 19[illegible] Bu/Eb

Die Verarbeitung von Michael Produkt auf Alkohol.

In einem früheren Bericht war die Vermutung ausgesprochen worden, daß das Michael-Produkt der neuen Rührschaumfahrweise (250°C/20 atü) so gut wie ausschließlich aus Olefinen, Alkoholen, Estern, Aldehyden und Ketonen, sowie freien Säuren besteht. Demzufolge wurden einige 50°-Fractionen durch eine stufenweise Behandlung, die in der Abtrennung der Alkohole durch Veresterung mit Borsäure, in der Verseifung der als Ester vorliegenden Komponenten sowie in der Oxonierung und Reduction der Olefine bezw. Ketone und Aldehyde und der daran anschließenden wiederholten Behandlung mit Borsäure und der Hydrolyse der Borsäureester bestand, zu 90 % in Alkohol umgewandelt. Dieses Ergebnis wurde in einer weiteren Versuchsreihe bestätigt und gleichzeitig mit einer anderen 2-stufigen Behandlungsweise verglichen, derart daß die im Original vorhandenen Ester und Alkohole, die beim 3 Stufen-Verfahren durch Lauge- und Borsäure-Behandlung abgetrennt wurden, durch Überleiten über auf 400° erhitzte Bauxit in Alkohol und Säure gespalten und weiterhin zu Olefine dehydratisiert wurden; die weiter durch Oxinierung, Reduction und Veresterung mit Borsäure in Alkohole umgewandelt wurden.

A.

I. Laugenbehandlung
(Dest. über 30%iger NaOH)

Vorlauf ca. 90% — Rückstand 10% (Seifen, Aldehyd-Harz)

II. Borsäurebehandlung

Vorlauf bis S-Endp. d. Ausgr. — Rückstand S-Endp. d. Or. Fr. — Hydrolyse ca 20% Alkohole

III. Oxonierung u. Reduction

Borsäurebehandlung

B.

I. Spaltung u. Dehydratisieren d. Orig. Fraction d. Leiten über auf [illegible]° h. Bauxit.

II. Oxonierung u. Reduction

Borsäureveresterung

Vorlauf bis S-Endp. d. Orig. Fr. ca. 17% — Rückst. S-Endp. d. Orig. Fr. — Hyd[illegible] ca. 83% Alkoho[illegible]

Verlauf bis S.Endp.d. Ausgangsfract. ca. 10% → Rückstand → Hydrolyse ca 60 % Alkohole

Wie vorstehendes Schema und die dabei angegebenen, für eine Reihe von Versuchen typischen Ausbeute-Zahlen zeigen, kann man durch die Behandlungsart A etwa 90%, durch die Verarbeitungsweise nach B etwa 83% des Produktes in Alkohole überführen. Die Eigenschaften der nach Stufe II der Behandlungsmethodik A gewonnenen Alkohole sind von denen aus der III.Stufe dadurch unterschieden, daß diese beträchtliche Anteile höhersiedender Alkohole, offenbar Aldolisierungsprodukte mit sehr hohen Hydroxylzahlen (wegen des Gehaltes an zweiwertigen Alkoholen) neben im Siedepunkt den ihnen zu Grunde liegenden Olefinen und carbonylhaltigen Verbindungen entsprechenden einwertigen Alkoholen enthalten, da seine Hydroxylzahl mit der Berechnung gut übereinstimmt, während die Alkohole aus Stufe II einheitlicher Natur waren. Die Alkohole, wie sie nach Methode B anfielen, wiesen einheitlichen Siedebereich auf, ihre Hydroxylzahl stimmt mit der Berechnung überein und die Alkohole waren offenbar einheitlich einwertiger Natur

gez. Bueren

Alkoholisierung von Michael Mittelöl der Fahlweiss 250°/20 atü.

Versuch	Siede-bereich	Vorbehandlung	Verlauf < 200°	Rückstand > 200°	Verlauf >200°	Rückstand >200° (Ester)	-300°C	Reactionswasser v. 500g Rstd.	Kt.7564	Temp.	Druckaufnahme in CO/H_2 atm	
			Verseifung		Borsäure-Veresterung u. Hydrolyse					Oxinierung u. Red. Borsäure Behdlg. u. Hydrolyse.		
1052 1052a	150-200°	Schütteln m warmer 30%iger Na_2CO_3-Lösung u. Dest. darüber %Rückstd.	74,4%	25,6%	57,4%	30,8% 41,6%	9,8%	44 ccm	20%	110° 180°	250	50
1054 1054a	150-200°	Destilliert über 30%iger NaOH 13%Rückstand	85,5%	14,5%	37,8%	45,6% 62,2%	16,7%	46 ccm	20%	110° 180°	275	0
1053 1053a	150-200°	Bei 400°C über Bauxit geleitet ist 9%Wasser angefallen			18,2%	60,6% 81,8%	21,2%	28 ccm	20%	110° 180°	240	150

Höhere Alkohole aus Paraffinkrackprodukt.

Vers. Nr. Stufe I	Fraction	Angewandte Menge	Kt. Menge	Temp.	Ges.Druckabnahme atü		Ausbeute	Vers. Stufe II	Vorlauf -	Rückstd. >	Reactionswasser ccm	%	Zerlegung 1 mm				Kolgew.	Hydroxylzahl
					CO/H_2	H_2		Angew. Menge	-280^0	$>280^0$			200^0	250^0	280^0	$>280^0$		
1048	260-280°	600 g	20 %	1.110°C 2.180°C	335 atü 430	80atü 130	670g	620g	16,2%	79,6%	35	5,8%	180%	32%	22%	8%	250	207 (228) 357 (157)
1048 I		600 g					830g	500g										
													-135°	150°	285°	>285°		
1050	240-260	600 g	20 %	1110°C 2.180°C	280 275	100	810g	1060g	-260^0 6,5%	$>260^0$ 85,1%	100	8,4%	0,9%	23%	36%	38%	205 246	432 (273) 227 (182)
1050 I		600 g				100	810g											
													-200°	270°	296°	>296°		
1052	220-240°	600 g	20%	1110°C 2.180°C	275 275	75	800g	1210g	-240^0 9,0%	$>240^0$ 87,4%	82	6,6%	49,6%	22%	,4%	10%	219 347	255 (243) 159 (161)
1052 I		600 g				75	790											

Hochdruckversuche
Lu 558

(1)

22. April 1943 Boe/Ki

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

WS_2 als Kontakt für die Perhydrierung von mehrkernigen Aromaten.

1) Vergleich WS_2 und Ni.

Die Perhydrierung von mehrkernigen Aromaten wie Phenanthren, Anthracen, Pyren, Chrysen usw. wurde bisher, wie Literaturangaben zeigen, hauptsächlich mit Ni oder NiO als Kontakt durchgeführt. Die Reaktionszeit war z.Tl. sehr lang und man mußte verschiedentlich, um zur Perhydro-stufe zu gelangen, von teilweise hydrierten Produkten ausgehen, also in 2 Stufen arbeiten.

Dagegen kommt man mit WS_2 als Kontakt in kürzerer Zeit und zwar leicht in einer Stufe zu perhydrierten Substanzen.

2) Isomere

Bei den oben genannten perhydrierten Aromaten sind verschiedene Isomere möglich. Einzelne dieser Isomeren wurden bei der Perhydrierung mit Ni, wie die Literatur zeigt, aufgefunden.

Hiesige Versuche zeigen, daß bei der Perhydrierung mit WS_2 als Kontakt weitere neue isomere perhydrierte Verbindungen entstehen.

Versuche liegen vor beim Pyren:

a) Hydrierung mit Nickel (2 isomere perhydrierte Verbindungen)

1) $K_{p_{760^\circ}} = 290\text{-}310^\circ$
2) $F = 88\text{-}89^\circ$

} Arbeiten von Smeykal und Kaufmann Leuna (Ber.v. 17.9.31) und Itu Kagehira (C 1932 I 1359)

b) Hydrierung mit WS_2 (2 neue Isomere perhydrierte Verbindungen)

1) $F = 104^\circ$ (Hauptprodukt x)
2) $F = 67^\circ$

} hiesige Versuche; in der Literatur noch nicht bekannt

x) Bei den Kristallen, die von der Erprobungsstelle der Luftwaffe Rechlin im Specialdieselöl Lu 2 isoliert wurden, handelt es sich um dieses perhydrierte Pyren von $F = 104^\circ$ (nicht um Reten).

gez. Boente

27. Mai 1943

Arbeiten von

André K l i n g und Daniel F l o r e n t i n.

Aus: Chemisches Zentralblatt.

Über die Hydrierung des Naphthalins und des Anthracens bei hoher Temperatur und unter erhöhtem Druck, in Gegenwart nicht hydrierender Katalysatoren.

SPILKER u. ZERBE (Ztschr.angew.Chem.39, 1138; C. 1926,II, 2760) haben zwar bestätigt, dass durch Zusatz eines Katalysators die Temperaturschwelle der Rk. erniedrigt wird, sind aber der Ansicht, dass der Katalysator die Natur der Hydrierungsprodd. nicht beeinflusst. Vff. sind zu gegenteiligen Resultaten gelangt.- Sie haben festgestellt, dass unter sonst gleichen Bedingungen der Zusatz eines Katalysators nicht nur die Ausbeute an fl. Prodd., sondern auch deren Gehalt an Benzol-KW-stoffen erhöht. Tabellen im Original bestätigen diesen Befund. Naphthalin lieferte über 60, Anthracen 36% unter 160° sd. fl. Prodd., bestehend aus Benzol-KW-stoffen u. sehr wenig aliphat. KW-stoffen. Die höher sd. Anteile bestehen aus Hydronaphthalinen bzw. Hydroanthracenen.

(Compt.rend.Acad.Sciendes 184, 822-24).
ref. Chem.Zentralbl.1927, II, 74.

Hydrierung bei hoher Temperatur und unter erhöhtem Wasserstoffdruck, in Gegenwart nicht hydrierender Katalysatoren.

I. Anwendung auf Naphthalin und Anthracen.

Theorie, Ausführung und Resultate des Verf. werden an Hand von Tabellen und Kurven ausführlicher dargelegt. Für die Hydrierung des N a p h t h a l i n s ist die Ggw. von wenigstens 3 %, für die des A n t h r a c e n s von wenigstens 4 % H_2, bezogen auf das Gewicht des angewandten KW-stoffes, erforderlich. Die entwickelten Gase enthalten keine ungesätt. KW-stoffe, sondern bestehen aus gesätt. KW-stoffen (Äthan, Propan usw., 50-60% beim Naphthalin, ca. 80% beim Anthracen), H_2, N u. O. Die Rk.-Prodd. des Anthracens sind komplexer wie die des Naphthalins, besonders die Kopffraktionen. Während diese beim Naphthalin fast ausschliesslich aus Bzl. u. Toluol bestehen, enthalten sie beim Anthracen reichlich hydrocycl., vielleicht sogar aliphat. KW-stoffe.

(Bull. Soc. chim. France -4- 41, 864-81).
ref. Chem. Zentralbl. 1927, II, 1270

M138

Über die Überführung von Phenolen in Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Katalysatoren und Wasserstoff unter Druck.

Die Resultate werden an Hand von Tabellen ausführlicher beschrieben. Das aus den K r e s o l e n erhaltene Hydrierungsprod. besteht aus ca. gleichen Teilen B e n z o l u. T o l u o l, da bei der Dehydratisierung das CH_3 teilweise eliminiert wird. Die beim Phenol und den Kresolen resultierenden Gase enthalten CH_4 u. auch höhere gesätt. KW-stoffe; bei den Kresolen ist der CH_4-Geh. naturgemäss höher. - C y c l o h e x a n o l liefert hauptsächlich C y c l o h e x a n, dem gewisse Mengen n - H e x a n beigemischt sind. Ein Vers. nach IPATIEW bei nur ca. 350° u. 40 kg/qcm Anfangsdruck u. in Ggw. von 10% Al_2O_3 lieferte nach 8 Stdn. 80% eines an C y c l o h e x e n reichen Cyclohexans. - N a p h t h o l wird zu einem Gemisch von B e n z o l- u. H y d r o n a p h t h a l i n - KW - s t o f f e n hydriert. Ein fester Rückstand vom F. 61° ist ein Gemisch von N a p h t h a l i n u. Hydronaphthalin.- Die phenolreichen Teere geben ähnliche Resultate wie die reinen Phenole.- Um den Hydrierungsmechanismus kennen zu lernen, wurde Phenol nicht unter H-, sondern unter N-Druck, sonst wie üblich, in Gegenwart von Al_2O_3 erhitzt. Erhalten eine viskose schwärzliche Fl. u. daraus durch Dest. nur 5% einer leichten Fraktion (D. 0,925), welche höchstens 80% leichte KW-stoffe enthielt; ausserdem nach Dest. des unveränderten Phenols 15,5% eines schweren, bei 270° nicht übergehenden Rückstands. Daraus folgt, dass Phenol dehydratisiert wird, u. dass die nascierenden Moll. sich in Abwesenheit von H zu schweren Moll. verbinden, dagegen in Gegenwart von H direkt zu C_6H_6 hydriert werden. Unter d. kombinierten Wirkg. von Hitze, Katalysator und H unter Druck erleiden OH-haltige Verbb. Dehydratisierung u. Hydrierung zu gesätt. KW-stoffen.

(Bull.Soc.chim.France -4- 41, 1927. 1341-50)

ref. Chem. Zentralbl. 1928, I, S. 345.

Hydrierung bei hohem Druck und hoher Temperatur mit oder ohne Katalysatoren.

Während sich schwere Erdölrückstände, Paraffin u. dgl. durch Hydrierung nach BERGIUS gut auf leichte KW-stoffe wie Pentan u. Hexan verarbeiten lassen, gelingt dies bei Naphthalin, Anthracen, Phenol usw. auch unter verhältnismässig scharfen Bedingungen nur schwer. Die Dissociation acycl. Verbb., die bei der Hydrierung aliphat. KW-stoffe geben, beginnt deutlich bei niedrigerer Temperatur als die von cycl., besonders von aromat. Verbb. Kohlengleicher Art, aber verschiedenen Ursprungs können Unterschiede zeigen hinsichtlich der bei der Hydrierung entstehenden Prodd. Die Hydrierungsrkk. scheinen immer schwach exotherm zu verlaufen. Es wurde versucht, die Hydrierung zu beeinflussen durch Kontakte, die entweder z. Bldg. von weniger stabilen Zwischenprodd. oder zur Aufspaltung von Moll. durch Entfernung gewisser Gruppen (z.B. die Vers. von Naphthalin, Anthracen, Steinkohlenteer, Pech usw. unter gleichzeitiger Erhöhung der Ausbeute an einkernigen aromat. Verbb. Phenol u. Naphthalin werden bei Zusatz von Spaltkontakten wie Al_2O_3 leicht hydriert, ebenso entsprechende techn. Prodd., bei deren Hydrierung am besten gemischte Katalysatoren u. evtl. mehrere Behandlungsstufen angewandt werden.

(Proceed. Internat. Conf. bitum. Coal 1928, II, 523-36, Paris, Städt.Lab

ref. Chem. Zentralbl. 1929, II, 1247.

Über die Überführung von Phenolen in Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Katalysatoren und Wasserstoff unter Druck.

Die Red. von Phenolen zu KW-stoffen ist bisher nicht befriedigend gelungen, auch nicht nach dem BERGIUS'schen Verfahren (vgl. Fischer u. Tropsch, Brennstoff-Chem. 7, 2; C. 1926, II, 23). Verff. haben gefunden, dass alle aromat. und hydroaromat. OH-Verbb., mit H unter Druck in Ggw. eines dehydratisierenden Katalysators erhitzt, mit guten Ausbeuten gesätt. KW-stoffe liefern. Erhitzt man Phenol + 5% Al_2O_3 mit H unter 70-80 kg/qcm, so liegt die Temperaturschwelle der Rk. bei ca. 460°. Bei 480° ist die Rk. ziemlich lebhaft, sodaß in 4 Stdn. über 40% Phenol in leichte KW-stoffe ($D.^{15}$ 0,874) übergeführt werden. Das Rk.-Prod. lieferte 13% aliphat. KW-stoffe von Kp. 70-79° und 72% wesentlich C_6H_6 von Kp. 79 bis 83°. Ähnlich verhält sich ein techn. Gemisch der 3 Kresole, indem hauptsächlich Toluol entsteht. Cyclohexanol wird bei 460-470° in 2 Stdn. fast quantitativ in gesätt. aliphat. KW-stoffe übergeführt, welche bei der Fraktionierung bis 90° übergehen.- Der Verlauf der Rkk. hängt von der Aktivität des Katalysators, der Temp. u. dem H-Druck ab. Zur Gewinnung gesätt. KW-stoffe ist ein Katalysator mittlerer Aktivität u. genügender H-Druck erforderlich. Die C-Ringe werden teilweise geöffnet, erheblich beim Cyclohexanol.

(Compt. rend. Acad. Sciences 184, 85-87).

ref. Chem. Zentralbl. 1927, II, 74.

27. Mai 1943

Hydrierung, Dehydrierung, Spaltung an Ni, Pt, Pd, Fe, Co, Cu[1]).

Zurück an Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Sabatier und Senderens.

Hydrierung von Dämpfen bei gew. Druck (an Ni).

I. Hydrierung.

Ausgangsstoff	Temperatur	Hydrierprodukt	andere Reaktionen
Ni Äthylen	von 30° an oberhalb 300°	Äthan	Zerfall des Äthylen z C, CH_4 u. höheren KWen
höhere Olefine	unter 160° bei 300°	Hydrierung	Spaltung
Acetylen	gew. Temp. erhöhte Temp.	Hydrierung	Kondensation
Aromat. KWe Benzol u. Homologe	180° von 70° an 250-300°	Hydrierung Cyklohexan	
	oberhalb 300°		Dehydrierung d. Cyklohexans zu Benzol Methanbildung
mit längerer Seitenkette	höhere Temp.		auch Zersplitterung d Seitenkette
mit ungesättigt. Seitenkette	300°	nur Hydrierung d. Seitenk.	
z. B. Styrol	300°	Äthylbenzol	
Äthylbenzol	180°	Äthylcyklohexan	
Naphthalin	200° 175°	Tetrahydronaphthalin Dekahydronaphthalin	
Anthracen	180°	Perhydroanthracen u. Dodekahydroanthracen	
	200° 260°	Oktahydroanthracen Tetrahydroanthracen	
Phenanthren	160°	verschiedene Hydr. Stufen	
Kohle	oberhalb 250°	Gleichgew. zwischen Kohle + H_2 u. Methan	
Phenol	150° (15 atm) über 250°	Cyklohexanol Benzol oder Methan.	

1) Nach Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, 1927.

21 Bl.

Ausgangsstoff	Temperatur	Hydrierprod.	andere Reaktionen
C ist nicht so wirksam wie Ni, läßt sich aber an Stelle dessen verwenden.			
Äthylen	150° oberhalb 300°	Hydrierung	Kondensationen
Acetylen	erst ab 180° 250°		Kondensationen
Benzol und Homologe	180°	Hydrierung	
Fe			
Äthylen-KWe	oberhalb 180°	Hydrierung	
Acetylen	180°	Hydrierung	Kondensationen
Cu ist nicht allgemein anwendbar.			
Äthylen und höhere Olefine	oberhalb 180°		
Acetylen	130-180°	Äthan u. flüss. KWe	
$C_2H_2:H_2$ = 1:1	130-180°		speziell kondensierende Wirkung.
Aromaten	nur die ungesättigte Seitenkette wird angegriffen, der Benzolkern bleibt intakt:		
Styrol	180°	Äthylbenzol	
Pt Platinmohr steht in der Wirksamkeit zwischen Cu und Ni. Platinschwamm verhält sich gleich, ist aber nur bei höherer Temp. wirksam			
Äthylen bzw. Propylen	gew. Temp.	Äthan bzw. Propan	
Acetylen	gew. Temp. 180°	Äthylen, dann Äthan	ausserdem flüss. KWe
grosse Acetylenkonzentration	180°	" "	Zersetzung.

Paal und Skita.

Hydrierung in der flüssigen Phase (mit kolloidalem Metall).

Ausgangsstoff	Temp.	Hydrierprod.	andere Reaktionen
Pd.			
Äthylen		Äthan	
Acetylen		Hydrierung erfolgt in 2 Stufen	
Styrol		Äthylbenzol	
Naphthalin		Dekahydronaphthalin	
Pt.			
Äthylen		Äthan	
Acetylen		Äthylen u. Äthan	
Benzol		Cyclohexan	

Willstätter

Hydrierung in Lösung mit Pd- oder Pt-Mohr unter Schütteln.

Pt.		
Äthylen		wird leicht hydriert
aromatische KW		Cyclohexanverbindungen. Die höheren Homologen werden leichter hydriert.
Naphthalin		Dekahydronaphthalin
Phenanthren	gew. Temp. in Äther	Dihydronaphthalin
Pd.		
Doppelte und dreif. C-C-Bindung	gew. Temp.	Hydrierung
Aromatischer Kern		wird nicht hydriert
Phenanthren	in Cyclohexan.	Tetrahydrophenanthren

Ipatieff.

Hydrierung bei 100 atm (mit Ni)

Ausgangsstoff	Temp.	Hydrierprodukt	andere Reaktionen
Ni.			
Äthylendoppelbdg.	100°	leicht hydriert	
Aromat.Kern Benzol	250° 300°	wird in allen Fällen Cyklohexan	hydriert. Zerfall des Cyklohexans zu Benzol, Methan, C.
Naphthalin	250°	Tetra- u.Dekahydronaphthalin nacheinander.	
Anthracen	260-270°	Tetra-u.Dekahydroanthracen nacheinander, schließlich Perhydroanthracen	partielle Zersetzung
Phenanthren	400°	Di- u.Tetrahydrophenanthren, dann Okto- u.Perhydrophenanthren	
Kohlenstoff	über 600°		
Phenol	245°	Cyklohexanol	Cyklohexan
Ag.			
Aromat.Kern	420°	keine Hydrierung, sondern Dehydrierung des Cyklohexans	
Cu.			
Äthylendoppelbindung	300-350°	leichte Hydrierung	
Aromat.Kern		keine Hydrierung.	

Brochet

Hydrierung in flüss.System unter niedrigem Druck (mit Ni)

Äthylen	180°, gew. Druck, in ges.KW.	Äthan
i-Octan	gew.Temp. 15 atm, in Alkohol	Oktan
Aromat.Kern		wird nicht hydriert mit Ausnahme der Phenole.

II. Dehydrierung (Sabatier)

Ausgangsstoff	Temp.	Dehydrierungsprodukt	andere Reaktionen	
Ni.				
Cyklohexan	über 300°	Benzol	Methan	Sabatier
Methylcyklohexan	über 240°	Toluol	Methan	
Äthylcyklohexan	280-300°	Äthylbenzol, Toluol	Methan	
Höher hydrierte Naphthaline	200°	Tetrahydronaphthalin		
Tetrahydronaphthalin	300°	Naphthalin		
Dodekahydrophenanthren	200°	niedriger hydrierte Phenanthrene, verschieden gesättigte KWe.		
Hexahydrophenanthren	220°	Tetrahydrophenanthren		
Tetrahydrophenanthren	280°	Phenanthren		
Perhydroanthracen	300-330°	Tetrahydroanthracen	Bruchstücke	
Cu verhält sich ähnlich, wirkt aber schwächer				

III. Spaltung und Kondensation (Sabatier, Moissan)

Ausgangsstoff	Temp.	Spaltungsprodukt	
Ni.			
Methan	oberhalb 350°	Kohleabscheidung	
Äthan	325°	C, CH_4	
Pentan	[illegible]	[illegible]	
Äthylen u. Homologe	oberh. 300°	Äthan, Methan, je höher die Temp., desto weniger Äthan.	
Acetylen	180°	C, aromat. KWe, Hydrierung des Acetylens u. d. aromatischen KW.	
Aromatische KWe.	oberhalb 400°	werden nur im Entstehungszustand (aus Hydroaromaten durch Dehydrierung) gespalten.	
Hydroaromaten	oberhalb 400°	Spaltung	Dehydrierung
Cyklohexan	210°	Methylcyklohexan	
Cyklooktan	220°	Dimethylcyklohexan.	

Ausgangsstoff	Temp.	Spaltungsprodukt
Co wirkt schwächer als Ni		
Äthylen KWe.	360-425°	langsame Verkohlung
Acetylen	200° (bei starkem Erhitzen eines Punktes des Reaktionsrohrs)	Reaktion wie bei Ni
Hydrierte Aromaten	oberhalb 400°	Reaktion wie bei Ni.
Fe. wirkt schwächer als Co		
Äthylen	350°	wie Ni und Co.
Acetylen	über 150°	Zersetzung und Kondensation des ungesetzten Acetylens zu Aromaten und hydrierten Aromaten.
Hydrierte Aromaten	oberhalb 400°	wie Ni und Co.
Pt.		
Äthylen	400°	keine Wirkung
Acetylen	über 150°	wie Fe.
Cu.		
Acetylen	oberhalb 180°	Äthylen, aromatische KWe. Äthan.
Hydrierte Aromaten	oberhalb 400°	wie Ni, Co, Fe nur schwächer.

Zurück an
Vorsteher Dir. Dr. Pier

Hochdruckversuche
Lu 558

27.Mai 1943 Gth/Eb

Auszug aus gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Band 11, Abhandlungen 24,25 und 26, S.216 - 245
Band 12, Abhandlungen 18 und 19, S. 183 - 204
hinsichtlich der Verwendung vom Molybdän als Beschleuniger.

I. Band 11, Abhandlung 24 - Literaturzusammenstellung
1931-1933 über die Reduktion der Phenole - A.I.Petrick.

Vf. teilt die verwendeten Katalysatoren in zwei Gruppen, vorwiegend hydrierende (I) und vorwiegend wasserabspaltende (II) ein. Zu I gehören die Oxyde und Sulfide des Ni, Co und Fe, zu II neben Al_2O_3, ThO_2 und ZnO vor allem die Oxyde der Metalle der 6. Gruppe: Cr, Mo, W und U, z.T. auch ihre Sulfide. Am besten geeignet ist Mo, aber auch hier sind höhere H_2-Drucke erforderlich. Teilweise tritt dabei Hydrierung zu Naphtenen, aber in geringerem Maße als bei I.

II. Band 11, Abhandlung 25 - Über die katalytische Reduktion von Teerphenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen.
1931-1933
Franz Fischer, Th.Bahr und A.I.Petrick.

Mit MoO_3 läßt sich bereits unter 330°C die Bildung von Toluol aus Kresol beim drucklosen Überleiten von Kresol + H_2 feststellen. Die Kontaktaktivität klingt infolge von Kondensationsnebenreaktionen ab. Der Kontakt ist durch Abbrennen regenerierbar. Abspaltung von Alkylresten tritt nicht ein, Hydrierung zu Naphtenen nur in untergeordnetem Maße. Dioxyverbindungen werden stufenweise reduziert. Mit technischen Phenolmischungen wurde die auf Grund der Versuche mit reinen Verbindungen erwarteten Ergebnisse erhalten. Bei Anwendung von Drucken über 20 atm tritt die Hydrierreaktion zu Naphtenen mehr hervor.

III. Band 11, Abhandlung 26 - Über die katalytische Reduktion von Teerphenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen II.

Th.Bahr und A.I.Petrick.

Inhaltlich identisch mit Abhandlung 25, ausführliche Originalarbeit. An reinen Phenolen wurden benutzt: Phenol, o-,m-,p-Kresol, Dioxybenzole, α- und β-Naphthol; an technischen Substanzen: Trikresol, hochsiedende Phenole und phenolhaltige Teeröle. Die Apparatur wird anhand von Abbildungen erläutert. Die Herstellung des

524

21121

Molybdänoxydkontaktes bzw. von Träger- und Mehrstoffkontakten wird ausführlich beschrieben, ferner das Verhalten des Molybdänoxydkontaktes bei der Reaktion, sein Unwirksamwerden und die Regenerierung. Das Nachlassen der Kontaktaktivität wird auf Reduktion des hochwirksamen MoO_3 zu katalytisch unwirksamen MoO_2 zurückgeführt.

IV. Band 12, Abhandlung 18 - Über die katalytische Reduktion von Kresolphenolen zu Benzolkohlenwasserstoffen III.

Th. Bahr und K. Wiedeking.

Die Abhandlung umfasst drucklose Versuche über die Verwendbarkeit verschiedener Katalysatoren zur druckl osen Phenolreduktion, im einzelnen Molybdänoxyd, Vanadinoxyd, Fe-Cu und sonstige und die Eignung technischer Gase für die Phenolreduktion. Durch Schmelzen des MoO_3 erhält man einen Katalysator, der eine größere Haltbarkeit besitzt als das bei niedriger Temperatur hergestellte pulverförmige MoO_3 und der gleichzeitig aus Kresol ein reineres Toluol ergibt. Dieß wird auf schwierigere Reduzierbarkeit des geschmolzenen MoO_3 zu MoO_2 zurückgeführt.

V. Band 12, Abhandlung 19 - Die Gewinnung reiner Benzolkohlenwasserstoffe aus Phenolen. - Th. Bahr.

Vf. reduzierte Kresol bei 10-30 atm über MoO_3 mit verdünntem H_2 bzw. mit CO-H_2-Mischungen und über Fe-Cu mit H_2 bei 400 - 450°C. Im Anfall fanden sich neben aromatischen Kohlenwasserstoffen fast ausschließlich Olefine, so daß durch Raffination ohne Schwierigkeiten reine aromatische Kohlenwasserstoffe erhalten wurden.

gez. Günther

Hochdruckversuche
Lu 558

27. 5. 1943. Gö/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Vorgängige Literatur über die katalytische Behandlung kohlenstoffhaltiger Substanzen mit Wasserstoff.

Erfinder	Patent und Veröffentl.-Datum	Ausgangsstoff	Katalysator	Druck	Temperatur
Ipatieff	Berichte 1907/8	Benzol, Aceton, Phenol, Naphthalin, Anilin	Ni, NiO,	gew. und erhöhter Druck	130-140
"	"	Äthylen	Cu, CuO	60	180
Day	A.P. 826 089 1905	Erdöl	Pt, Pd	3 1/2	--
Haller, Sabatier	F.P. 376 496 1906	Petroläl	Ni, Cu, Co, Fe, Pt	1	100-380
Philipps	E.P. 23 977 1909	Mineralöle	Ni-Pulver	ohne	Spalttemp.
Ellis	A.P. 1 026 156	unges. Kohlenwasserstoffe	Ni, Fe, Pd, Pt, Cu, Cr, Mn, Ti, Mo	1	150-180
Theodorin	Dissertation Berlin 1912	Petroleum	Fe, besser als Ni	220	--
Testrup	E.P. 7 726 1910	unges. Kohlenwasserstoffe	feinvert. Pd u. Ni	17 at	160-170
Day	A.P. 1 004 632 1910	Rohöl	Feinverteilte Metalle in porösem Zustand, Pt Schwamm, red. Fe, Ni, Co etc.	3 1/2	250-350

M 1921

Erfinder	Patent und Veröffentl.-Datum	Ausgangsstoff	Katalysator	Druck	Temperatur
Ellis	A.P. 1 040 531 1912	Petroleum u. andere KW	Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Cu, Cr, Mn, V, Al auf porösem Material	ohne oder geringem Druck	150-200
Ellis	A.P. 1 174 245 1912	Öle	Pt geg. auf Kohle Ni	2	200
Sabatier u. Mailhe	A.P. 1 124 333	Teer	Pt, Ni, Co, Cu, Ti, Ta, Th	1	300-1000
Planes und Thompson	E.P. 5 245 1.3.1913	unges. Kohlenwasserstoffe Petroleum	Ni in feiner Verteilung	bis 7 at	
Thompson	A.P. 1 160 670 1913	Petroleum	Ni feinverteilt	Druck	Spalttemp.
Lucas	E.P. 12 653 1914	Erdöl	Ni	geringer Druck	360
BASF	E.P. 11 611 1914	unges. Verbindungen	Fe, Ni, Co, Cu	erhöhter Druck	200
Lewis	E.P. 12 188 1915	Kohlenwasserstoffe	Poröses Material imprägniert mit Fe, Co, Ni, Al, Zn, Cu	4-20 at	400-500

Erfinder	Patent und Veröffent.-Datum	Ausgangsstoff	Katalysator	Druck	Temperatur
Dampiere	F.P. 478 831 E.P. 20 331 20 360 1916	hochs. Öle	Ni	1,5-10	--
Fohlen	F.P. 566 254	Kohle	Ni, Co, Fe	1	300-350
Ellis	A.P. 1 182 995 1916	organische Körper	Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Mo, V in feiner Verteilung auf Träger	1	200-400
Day	A.P. 1 221 698 1913	schwere Öle	S oder H_2S Fe, Ni, Co, Pt, Zn, CuS, $(NH_4)_2S$, FeS	bis 7	Spalttemp.
Ipatiew	A.P. 1 063 746 1913	unges. Verbindungen	Pt	4	70
Naer Oil Proc.	E.P. 103 720	Leichtöl	Ni	70-200	--
Evans	A.P. 1 257 829 1915	Entschweflung	Ni, Fe, Co, Cu, auf porösem Träger	--	400-500
Mc Elroy	A.P. 1 157 993	Öle, Fette	Koks od. Bimsstein imprägniert mit Ni	5-6	ca. 200
Ellis	A.P. 1 345 589 1920	Aromat. und unges. Kohlenwasserstoffe	Elemente mit Atomgew. zwischen 48 u. 63,6 (6. Gruppe) in koll. Form	1-2	150-200

Erfinder	Patent und Veröffentl.-Datum	Ausgangsstoff	Katalysator	Druck	Temperatur
Tern	DRP. 336 334 24.12.1918	Ölrückst., Teeröle, Asphalte	Elektrolyt. Eisen	20	250
Goldschmidt	DRP. 401 355 1920	Spaltprodukte	Ni	ohne	150
Melanius	F.P. 539 715 25.8.21	Teeröle, Mineralöle	Metalle u. Legierungen, die bei Reaktionstemperatur flüssig sind	10-20 drucklos	250-300 600-800
Forwood	F.P. 594 604 19125	Kohlenwasserstoffe	Fe, Ni, Co, Al, Mg, geg. mit FeS	geringer oder erhöhter Druck	--
Klever	DRP. 301 773 24.3.21	Dest.-Rückst hochs. Fraktionen v.Teerölen Bitumina Heizöle	Metalle der Platin- u. Eisengruppe, z.B. Ni, Al, Cu, Ag Zn, Cd, Sn, Pb u. Mg	200	380-420

Hochdruckversuche
Zu 558

13. November 1942 Ha/Ki

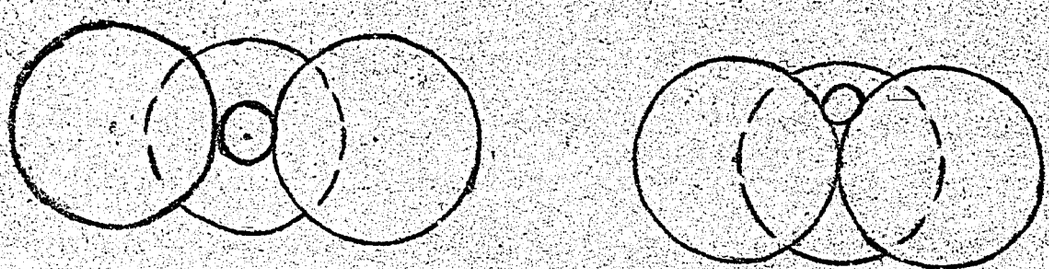
Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Referat: H. Ulich, Keton- und Kohlenwasserstoffsynthesen mittels $AlCl_3$ und $GaCl_3$.

(Colloquium Ammoniak-Labor am 11.11.1942)

Allgemeines:

Der Aufbau des $AlCl_3$ ist symmetrisch. Die drei großen Cl-Atome umlagern das kleine Al-Atom. Bei Komplexbildung wird das Al etwa in folgender Weise herausgehoben:



$AlCl_3$, normal

$AlCl_3$, komplexbildend, besitzt ein Dipolmoment

Der $AlCl_3$-Komplex enthält nicht nur ein viertes, angelagertes Molekül, sondern es kann sich noch ein fünftes Molekül einschieben: $AlCl_3 \cdot ClC_6H_7 \cdot C_6H_6$. Diese Möglichkeit ist eine Voraussetzung für die gute katalytische Wirksamkeit des $AlCl_3$. Sind die Halogenatome größer, wie z.B. bei $AlBr_3$, oder ist das Zentralatom kleiner, so ist keine Anlagerung eines 5. Moleküls mehr möglich und der Stoff wirkt nicht oder nur wenig katalytisch. Das Chlorid des größeren Galliums hat aus diesem Grunde eine bessere katalytische Wirksamkeit als $AlCl_3$, dagegen ist das noch größere Indium schon von zu starkem salzartigen Charakter; Indiumchlorid hat ein Ionengitter, besitzt schlechte Löslichkeit und zeigt so keine katalytische Wirksamkeit mehr. Am besten verhalten sich die Verbindungen, die den Salzen am nächsten stehen.

Wahrscheinlich tritt eine Ionisierung des $AlCl_3$-Komplexes ein:

$$R \cdot x \cdot AlCl_3 \longrightarrow R^+ \left[AlCl_3 x\right]^-$$

(R = organischer Rest
x = Halogenatom aus dem org. Rest).

20809i

Die durch $AlCl_3$ bewirkte Kondensation ist eine Reaktion 1. Ordnung. Sie findet in der braunen Flüssigkeit statt, die sich erst oberflächlich auf dem $AlCl_3$ bildet und in der schließlich das ganze $AlCl_3$ gelöst ist. H.Ulich fand, daß bei Zugabe von viel überschüssigem festem $AlCl_3$ eine Reaktion 0.Ordnung eintritt, das heißt es findet eine Oberflächenreaktion statt. Dabei ist der Verlauf der Reaktion von der Feinkörnigkeit des $AlCl_3$ abhängig.

Die $AlCl_3$-Katalyse kann also auf zwei Wegen erfolgen: als homogene Katalyse in der braunen Flüssigkeit oder als heterogene Katalyse an der Oberfläche des $AlCl_3$. Es bleibt zu untersuchen, ob auch andere Stoffe als $AlCl_3$ diese Oberflächenwirkung zeigen können.

I. Heterogene Katalyse mit $AlCl_3$.

$AlCl_3$ selbst und die entstehende braune Flüssigkeit sind nicht löslich in den im Überschuß vorhandenen Reaktionsteilnehmern. Der Verlauf der Reaktion beginnt mit einer Inkubationszeit, während welcher sich die braune Flüssigkeit bildet, dann erst tritt die autokatalytische Steigerung ein. Geht man statt von $AlCl_3$ gleich von der braunen Flüssigkeit aus, so ist keine Inkubationszeit vorhanden.

Viele Forscher halten die Anwesenheit von HCl für den Verlauf der Reaktion für notwendig, da diese immer über die Stufe des Halogenalkyls gehen soll:

$$C_2H_6 + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2$$
$$C_2H_5\text{-}Cl + C_6H_6 \longrightarrow C_2H_5 \circ C_6H_5 + HCl$$

$$C_2H_6 + C_6H_6 \longrightarrow C_2H_5 \circ C_6H_5$$

Nach Arbeiten von H Ulich kann man aber auch unter sorgfältigem Ausschluß aller Spuren HCl eine Reaktion erhalten und zwar hat diese in ihrem Verlauf keine Inkubationszeit. Es handelt sich dabei um eine Oberflächenreaktion, die direkt zum Äthylbenzol führt. Bei Anwendung von technischem $AlCl_3$ tritt jedoch keine Reaktion ein, da die Oberfläche zu verklebt und unwirksam ist; selbst hergestelltes und fein verteiltes $AlCl_3$ führt dagegen zu guten Umsätzen.

In diesem heterogenen System mit $AlCl_3$ sind also auch zwei Wege möglich: einerseits die Bildung von Alkylbenzol in Gegenwart von HCl über die Stufe des Halogenalkyls und andererseits bei Ausschluß vom HCl die direkte Bildung von Alkylbenzol als Oberflächenreaktion.

Die braune Flüssigkeit in der sich die Reaktion abspielt, besitzt für die äthylierten Benzole eine größere Löslichkeit als für das nicht äthylierte Benzol. Infolgedessen werden die gelösten äthylierten Benzole dann weiter äthyliert,

sodaß neben Monoäthylbenzol größere Mengenhöher äthylierter Benzole bis zum Hexaäthylbenzol entstehen.

II. Homogenes Syetom mit $GaCl_3$.

$GaCl_3$ zeichnet sich durch ausgezeichnete katalytische Wirksamkeit aus; außerdem ist es in den Reaktionsteilnehmern löslich, so daß eine einzige homogene Phase entsteht. Darauf ist zurückzuführen, daß die Reaktion keine Inkubationszeit hat. Auch unter Ausschluß von HCl verläuft die Reaktion gut. Es bildet sich in der Hauptsache Monoäthylbenzol, da hier keine ölige Phase vorhanden ist, die eine selektive Löslichkeit hat, sondern Benzol im Überschuß anwesend ist.

gez. Henkels

Hochdruckversuche
Lu 558

3. Juni 1941 Ps/R

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hydrierung von Isobutyron(roh)über Kat.7878 (7846 geschwefelt).

Zusammenfassung.

Isobutyron(roh)(Diisopropylketon) lässt sich ebenso wie Alkohlrückstände über Kontakt 7846 bzw. 7878 leicht auf sauerstoffreies Produkt verarbeiten, das ca 50 % Benzin bis 110° mit der verhältnismässig niedrigen O.Z. Motor Methode 73 bis 74 enthält.

Versuchsbericht.

Aus Oppau (Dr. Rudolf Mayer) erhielten wir eine Probe Isobutyron, roh, mit den Siedegrenzen 57 bis 187°C, das nur einen kleinen Prozentsatz Diisopropylketon (Siedepunkt 125°, vgl. grüne Siedekurve in Abb. 1) enthält, im übrigen aus verschiedenen Ketonen und Alkoholen besteht, und ausserdem Wasser gelöst enthält. Von diesem Roh-Isobutyron sind im rohen Isobutylöl nur 0,8 % enthalten. Das Isobutyron, roh, wird z.Zt. in Oppau mit dem sogenannten gelben Öl 1:1 gemischt, wobei gelöstes Wasser aus dem Isobutyron abgeschieden wird. Diese Mischung geht z.Zt. nach Leuna in die Hydrierung. (Auch das von Oppau an Hochdruckversuche gelieferte gelbe Öl enthält 50 % Isobutyron).

Die Hydrierung des rohen Isobutyrons ging bei 250 at und 21,5 MV bei Durchsatz 1 bzw. 2 in einem 100 cm^3-Ofen über geschwefelten 7846 Kontakt (7878) ohne Schwierigkeit vonstatten.

Das Anfallprodukt hatte einen Sauerstoffgehalt von 0,18% und enthielt etwa 50 % Benzin bis 110°. In Tabelle 1 sind die Versuchergebnisse bei Durchsatz 1,0 und 2,0 zusammengestellt. Die etwas niedrigere Oktanzahl bei den 110°-Benzin von Durchsatz 1 dürfte darauf zurückzuführen sein, dass dabei leichtsiedende Anteile berloren gegangen sind. Die Vergasung bezogen auf Butanfreies Benzin bis 110° + Vergas. wurde zu 28 % bestimmt. (Einzelwert). Aus der Rohausbeute geschätzt ist die Vergasung niedriger.

Aus dem Anfallprodukt wurden verschieden hoch/abgeschnittene Benzine hergestellt und ausserdem wurde das Produkt in 5 gleichgroße Fraktionen zerlegt und davon die Klopfwerte bestimmt. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse dieser Untersuchungen und in Abb. 1 sind die Siedekurven und Oktanzahlen der Fraktionen graphisch dargestellt.

Bei der Hydrierung von reinem Diisopropylketon wäre die Entstehung des 2,4 Dimethylpentans als einziges Reaktions-Produkt zu erwarten. Nach Science of Petroleum Band IV S.3016 hat dieser Kohlenwasserstoff die O.Z. 80. Da die Fraktionen, in denen dieses Isoheptan enthalten sein müsste, nur die O.Z. 75 bzw. 73 aufweisen, dürften im Reaktionsprodukt, wie auch aus den in Abb. 1 eingetragenen Siedekurven hervorgeht in der Heptan-fraktion neben dem 2,4-dimethylpentan noch erhebliche Mengen anderer Kohlenwasserstoffe enthalten sein.

Die Mitverarbeitung des Isobutyrons, roh, auf Alkoholbenzin in der Großapparatur kann nach diesen Untersuchungen nicht empfohlen werden.

Nachdem uns von Oppau inzwischen mitgeteilt worden ist, dass das "gelbe Öl" 50 % Roh-Isobutyron enthält, und wir im Kleinversuch aus diesem gelben Öl Alkohlbenzin mit O.Z. 76-78 erhalten haben (darüber wird gesondert berichtet) wäre bei der Verarbeitung von unvermischtem gelben Öl eine O.Z. über 80 im 110° Benzin zu erwarten. Entsprechende Versuche werden in Angriff genommen.

gez. Peters

Gemeinsam mit:

Dr. Günther
" Grassl
" Rotter
Trofimow
" Fürst
" Dehn

Tabelle 1.

Hydrierung von Diisopropylketon F 1473.

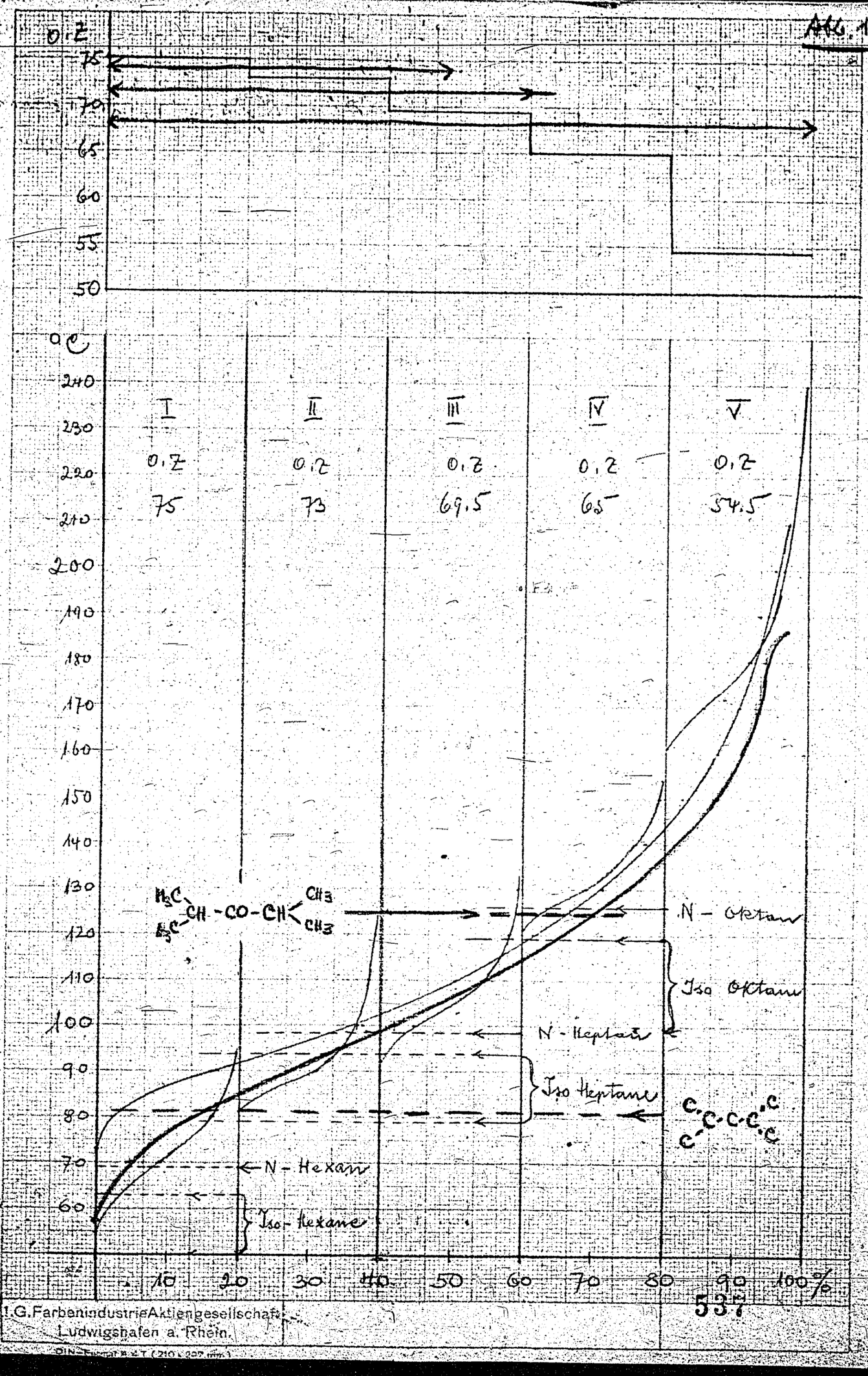
Einspritzprodukt Spez. Gew.		0,782	
Anilinpunkt		-13°	
Siedegrenzen		57 bis 187	
Kontakt		7878 = 7846 geschwefelt	
Druck		250 atü	
Temperatur		21,5 MV = 417°C	
Durchsatz kg/l Kat/Stde		1,0	2,0
m^3 Gas / kg Einspr.		3	2
Anfall Spez.Gew. /20°		0,710	0,704
Sauerstoffgehalt		0,17	0,18
% C_3 + C_4		4,5 %	
% Bi bis 110°		52,2 %	48,7 %
Benzin bis 110° Spez.Gew.		0,684	0,681
C_4-frei Ap. I/II		68,5/69	68,7
110°Bi Leistung		0,45	0,9
Vergasung /110°Bi + Vg (stab)		28 %	-
Siedebeginn		68°	65°
% - 70		1	
% - 80		33	42,5
% - 90		73,5	80,5
% - 100		90,5	93,0
% - 110		95,5	96,5
Endpunkt		115,0/97,5	115/98,5
Rückstand		1	1
Verlust		1,5	0,5
Teste	Cu-Streifen	gut	
	Doktor	negativ	
	Schwefelsäure	farblos	
O.Z.	Motor	72,6	74
	Motor + 0,12 Pb	92,5	96,5
Dampfdruck		0,297	
Ofen / Blatt		7/3940	7/3940
Tag		15.4.41	16-19.4.41

Tabelle 2.

Hydrierung von Diisopropylketon P 1473 über Kat. 7878 Fraktionen aus Sammelprodukt Of. 7 v. 12.4.-19.4.1941 Ofenblatt 3940.

Fraktion	ge-samt	bis 120	bis 110	bis 100	bis 82°	82° bis 92°	92° bis 120°	120° bis 184°	über 184
Spez. Gew./20°	0,718	0,690	0,681	0,677	0,667	0,693	0,714	0,743	0,780
A.P.	+65,3	67,2	68,2	69,5	70,5	67,8	64,5	62,5	64,3
% vom Produkt	100	63	48,7	42,6	20	20	20	20	20
Siedebeginn	73	72	65	62	55	81	92	121	161
% bis 70				1,0	45				
80	2	7,8	42,5	50,7	82				
90	17,0	49,7	80,5	87,5	95,5	54,5			
100	37,5	75,0	92,0	96,0		84,0	23,5		
110	50,5	87,8	96,5			92,0	71,5		
120	61,5	94,0				96,0	91,0		
130	71,5						96,5	44,5	
140	76,0							86,0	
150	82,5							96,0	
160	87,5								
170	90,5								26,5
180	92,0								57,8
190	93,5								75,0
200	95,5								83,0
225									93,7
Endpunkt/ %	210/ 98	129/ 98	115/ 98,5	104/ 98,5	94/ 98,5	124/ 99	134/ 99	154/ 99	240/ 99
Rückstand	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0				
Gasverlust	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				
O.Z. Motor	68,0	71,5	74	73,5	75,0	73,0	69,5	65,0	54,5
+0,12Pb			96,5		97,5	94,5	89,5	85,0	74,5

Abb. 1.



1.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 T (210 × 297 mm)

537

Index to Microfilm of Dr. M. Pier

XXVI Vapor Phase - Hydrogenation

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

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

XXVI Vapor Phase - Hydrogenation

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

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

D

REEL

40