

10

0721

PART II

X-RAY EXAMINATION OF THE CARBIDIZATION PROCESS OF NICKEL PREPARATIONS IN CO-CURRENT BETWEEN 140° and 250°

This report deals in detail with above subject and divulges the following results:

1. Nickel carbidization is dependent on certain admixtures, length of treatment and temperature. The carbidization speed declines with decreasing temperatures.
2. Nickel, which is produced through the reduction of combined precipitation of nickel and aluminum salt, with K_2CO_3 as the basic carbonate, produces a new carbide in the carbidization process with the composition Ni_6C . This composition is considered the first stage of the carbide Ni_3C . With low temperatures the formation of Ni_6C is preferred and with high temperatures the formation of Ni_3C .
3. The crystal lattice of Ni_6C is characterized as an expanded nickel lattice, whose expansion corresponds quantitatively to the intercalation which was determined analytically by the X-RAY METHOD of an ~~analytically X-ray determined~~ quantity of 3.2 - 3.4%. It represents an analog to the austenite, however, with the difference that the lattice expansion is discontinuous so that Ni_6C may exist in addition to Ni.
4. According to the Franz Fischer synthesis Ni_5C is also found in all known nickel contacts which contain aluminum.

0722

Strom in Strom

x-Ray
pez. Orlin Röntgenographische Untersuchung der Carbidierung von
Nickelpräparaten im CO - Strom zwischen 140 und 250°.

<u>Disposition:</u>	<u>Seite</u>
Methode	1
Carbidierung reiner Nickelpräparate	1
Carbidierung von Ni-Al - Präparaten	1
Das aufgeweitete Nickelgitter (Ni ₃ C)	3
Carbidierung von MnO-haltigen Nickelpräparaten	6
Vorkommen des Ni ₃ C in Fischer-Kontakten	7
Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Carbidierung	7
Zusammenfassung	9
Literatur	10

Der röntgenographisch erbrachte Nachweis stabiler Carbide in gebrauchten Kontakten zur Benzinsynthese nach Franz Fischer¹⁾ gab den Anlaß zur vorliegenden genaueren Untersuchung der Carbidierung von Nickel.

Methode.

Die Untersuchungsmethode bestand darin, verschiedene Nickelpräparate im Strom von reinem CO bei verschiedenen konstant eingehaltenen Temperaturen zwischen 140 und 250° zu erhitzen und nach verschiedenen Zeiten Proben zu entnehmen, von denen in üblicher Weise Röntgendiagramme mit Eisenstrahlung aufgenommen werden.

Carbidierung reiner Nickelpräparate.

Carbonylnickelpulver und Nickel, das durch Reduktion von feinverteiltem Nickeloxyd bei 275° hergestellt wurde, geben Röntgendiagramme mit gleicher Interferenzlinienbreite (Abb.1), besitzen also etwa gleiche Teilchengröße. Diese beträgt nach visuellem Vergleich mit den Breiten der Interferenzlinien von Nickelpräparaten bekannter Teilchengröße schätzungsweise etwa $1 \cdot 10^{-6}$ cm. Beide Nickelpräparate bilden mit CO bei 225-250° das von Jacobson und Westgren²⁾ röntgenographisch identifizierte Nickelcarbid Ni₃C (Abb.2). Das analytische Laboratorium fand 93,7 % Ni und 6,3 % gebundenen C (als Differenz von Gesamt-C minus freiem C). Berechnet ist 93,5 % Ni, 6,5 % C.

Interferenzen eines anderen Kristallgitters, etwa eines kohlenstoffreicheren oder kohlenstoffärmeren Carbides konnten bei der Carbidierung dieser reinen Nickelpräparate nicht gefunden werden. Bei unvollständiger Carbidierung beobachtet man die Interferenzen des Ni₃C neben denen des noch unveränderten Nickels (Abb.3).

Carbidierung von Ni-Al - Präparaten.

Ein wesentlich anderes Ergebnis erhält man bei der Carbidierung von Nickelpräparaten mit Zusätzen, wie sie sich bei Nickelkontakten für die Benzinsynthese nach Franz Fischer als günstig erwiesen.

In erster Linie wurden Nickelpräparate mit einem geringen Gehalt an Aluminium⁺⁾ untersucht, welches die Carbidierung beson-

+) Das Aluminium liegt nicht als Metall vor, sondern in Form von Oxyd oder Oxydhydrat. Die im folgenden der Kürze wegen gewählte Bezeichnung "Ni-Al - Präparate" soll nichts darüber sagen, in welcher Verbindung das Al in den Präparaten enthalten ist!

den charakteristisch beeinflusst. Diese "Ni-Al - Präparate" (wie sie kurz bezeichnet seien) wurden auf folgende Weise hergestellt:

Nickel und Aluminium wurden aus dem Lösungsgemisch der Nitrate (in Wasser) mit Kaliumcarbonat gemeinsam als Hydroxyde oder basische Carbonate gefällt, bei 110° getrocknet und bei 300° mit Wasserstoff reduziert. Das Mischungsverhältnis entsprach etwa der Zusammensetzung 81 % Ni, 19 % Al_2O_3 .

Das Röntgendiagramm so dargestellter Präparate zeigt hauptsächlich die Interferenzlinien des Nickels (Abb.4), die aber im Vergleich zu denen der reinen Nickelpräparate (Abb.1) stark verbreitert sind. Demnach hat das Nickel in den aluminiumhaltigen Präparaten eine deutlich geringere Teilchengröße von schätzungsweise $5-7 \cdot 10^{-7}$ cm.

Die Gegenwart einer Aluminiumverbindung macht sich röntgenographisch neben den Nickelinterferenzen nur durch eine schwache, sehr breite Interferenz bemerkbar (Abb.4). Aussagen über die diese Interferenz verursachende Substanz können, da nur diese eine Interferenz auftritt, nicht gemacht werden.

Wenn man diese Ni-Al - Präparate der CO-Behandlung unterwirft, und zwar bei einer Temperatur von $140-160^{\circ}$, so beobachtet man röntgenographisch folgende Veränderungen. Neben den Interferenzlinien des Nickels erscheinen nach kleinen Winkeln hin benachbarte Linien, deren Intensität auf Kosten der Nickellinien mit der Behandlungszeit zunimmt (Abb.5a - e). Das benachbarte neue Linien-system zeigt genau dieselben Intensitätsverhältnisse wie die Linien des normalen Nickels und unterscheidet sich vom Röntgendiagramm des Nickels nur durch die Linienverschiebung, die einer Gitteraufweitung entspricht. Der Betrag der Linienverschiebung ist stets derselbe, die Aufweitung ist also konstant und erfolgt diskontinuierlich. Das "aufgeweitete Nickelgitter" hat die Gitterkonstante $3,61 \text{ \AA}$. Da Nickel die Gitterkonstante $3,52 \text{ \AA}$ hat, beträgt die Aufweitung um 3 %.

Bei höherer Temperatur (180°) oder nach längerer Behandlungszeit auch schon bei 150° färbt sich aber bei den Ni-Al - Präparaten neben dem oben beschriebenen "aufgeweiteten Nickelgitter" auch noch das Gitter Ni_3C (Abb.6), und zwar gegebenenfalls auch sogar neben unverändertem Nickel. Es wird also die Bildung von Ni_3C bereits beobachtet, ehe alles Nickel in das sich zuerst bildende "aufgeweitete Nickelgitter" übergegangen ist.

Bei der Betrachtung der Abb. 5a - e fällt noch auf, daß die Diagramme mit zunehmendem Gehalt an aufgeweitetem Nickelgitter eine Zunahme der diffusen Grundschrägung in den von der Mitte abgewandten Teilen zeigen. Die Zunahme dieser Grundschrägung ist allerdings nicht sehr stark und könnte möglicherweise durch verschieden lange Belichtung vorgetäuscht sein. Doch wäre die Erscheinung durchaus verständlich, da sie auf Gitterstörungen hindeutet, wie sie bei einer Einlagerung von Kohlenstoff, die im folgenden als Tatsache der Aufweitung festgestellt wird, zu erwarten sind.

Durch Behandlung der Reaktionsprodukte im Wasserstoffstrom bei 180° wird sowohl das aufgeweitete Nickelgitter wie auch Ni_3C vollständig zum Ausgangsprodukt mit ursprünglicher Teilchengröße zurückgebildet. Lage und Intensität der Interferenz der Aluminiumverbindung bleiben von den Veränderungen des Nickels unberührt.

Das aufgeweitete Nickelgitter.

Als Ursache der Aufweitung des Nickelgitters war nach der Herstellungsweise von vornherein eine Einlagerung von Kohlenstoff in das Gitter am wahrscheinlichsten. Dafür spricht auch das chemische Verhalten der betreffenden Produkte. Beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte wird ein Gas von typischem Kohlenwasserstoffgeruch entwickelt, das mit rußabscheidender Flamme brennt. Bei Behandlung mit Wasserstoff entsteht Methan, und normales Nickelmetall wird zurückgebildet. In beiden Reaktionen verhält sich das aufgeweitete Nickelgitter wie ein Carbid.

Leider war es nicht möglich, das aufgeweitete Nickelgitter frei von Nickel und dem Carbid Ni_3C darzustellen, wie es für die chemische Analyse wünschenswert wäre, weil die Präparate bei der Behandlung mit CO schon Ni_3C zu bilden beginnen, wenn erst etwa 90 % des Nickels in das aufgeweitete Gitter übergegangen sind. Trotzdem gelang es durch Kombination der Ni- und C-Analysen mit röntgenographischen Mengenschätzungen von Ni, Ni_3C und aufgeweitetem Nickelgitter, die Zusammensetzung des letzteren an zwei Präparaten übereinstimmend und mit genügender Sicherheit zu bestimmen. Die Schätzung der relativen Mengen der Komponenten wurde durch visuellen Vergleich ihrer Interferenzintensitäten (ohne Berücksichtigung der Aluminiumverbindung) unter Zuhilfenahme des bekannten Intensitätsverhältnisses der α - und β -Strahlung ausgeführt.

0726

und ergab für zwei Präparate aus verschiedenen Versuchen folgende rohe relative Werte:

	Präparat 1	Präparat 2 ¹⁾
Aufgeweitetes Nickelgitter	85 %	78 %
Normales Nickel	10 %	13 %
Nickelcarbid Ni ₃ C	5 %	9 %

Das analytische Laboratorium fand:

	Präparat 1	Präparat 2
Nickel	74,40 %	74,87 %
Gesamt-Kohlenstoff	3,04 %	3,51 %
Freier Kohlenstoff	0,71 %	0,98 %
Gebundener Kohlenstoff als Differenz	2,33 %	2,53 %

Es ist anzunehmen, daß der gebundene Kohlenstoff als Carbid vorliegt. Der Gehalt an Aluminium, Sauerstoff, Wasser etc. kann auch für die weitere Betrachtung unberücksichtigt bleiben. Nach Abzug des Kohlenstoffs, der auf den röntgenographisch geschätzten Gehalt an Ni₃C entfällt, und unter Berücksichtigung der röntgenographischen Schätzung der relativen Länge an aufgeweitetem Gitter erhält man nach Umrechnung auf 100 % für die Summe von Nickel und Kohlenstoff folgende Werte für die gesuchte Zusammensetzung des aufgeweiteten Nickelgitters:

<u>Gefunden</u>	Präparat 1	Präparat 2
Nickel	96,8 %	96,6 %
Kohlenstoff	3,2 %	3,4 %

<u>Berechnet</u>	Ni ₅ C	Ni ₆ C	Ni ₇ C
Nickel	96,1 %	96,7 %	97,2 %
Kohlenstoff	3,9 %	3,3 %	2,8 %

Der Vergleich mit den angeführten berechneten Werten ergibt, daß die Zusammensetzung des aufgeweiteten Nickelgitters am besten der Formel



entspricht.

+) Da bei der ursprünglichen Schätzung aus praktischen Gründen zuerst das Verhältnis Ni : aufgeweitetes Gitter = 15 : 85 und dann der Gehalt an Ni₃C zu 10 % der Gesamtmenge geschätzt wurde, ergeben sich bei der Umrechnung auf 100 % die für eine Schätzung zunächst etwas zu genau anmutenden Zahlen.

Dieser Befund ist zuverlässig, weil die analytisch bedingte Fehlergrenze der Bestimmung im Kohlenstoffgehalt $\pm 0,2\%$ (oder formelmäßig $Ni_6 \pm 0,4 C$) beträgt und auch der im allgemeinen natürlich erheblich größere mögliche Fehler der röntgenographischen Schätzung in diesem Sonderfall die analytisch bedingte Fehlergrenze nicht übersteigt. Da nämlich die Beimengungen an Ni und Ni_3C gering sind und sich die Fehler außerdem zum Teil kompensieren, weil Ni_6C nach dem Kohlenstoffgehalt zwischen dem kohlenstoffreicheren Ni_3C und dem kohlenstofffreien Ni liegt, ändern selbst unwahrscheinlich große Schätzungsfehler von 10 % und mehr sowie die Vernachlässigung der Beimengungen nichts am Resultat. Nur wenn der Gehalt an Ni_3C wesentlich unterschätzt sein sollte, würde die Zusammensetzung nicht mehr Ni_6C sondern Ni_7C entsprechen.

Die Kenntnis der Zusammensetzung bestätigt die von vornherein plausible Annahme, daß die Gitteraufweitung tatsächlich durch eingelagerten Kohlenstoff bedingt ist, und ermöglicht außerdem festzustellen, daß die aufweitung auch quantitativ dem Kohlenstoffgehalt entspricht, wie im folgenden kurz dargelegt wird.

Um die räumlichen Verhältnisse von Einlagerungsstrukturen quantitativ vergleichen zu können, ist es üblich, einen fiktiven Radius der Metalloidatome zu berechnen, der ihnen zukommen würde, wenn sie in den größten Zwischenräumen des Metallgitters eingelagert wären und die (als starre Kugeln von konstantem Radius gedachten) Metallatome um den gefundenen Betrag der Aufweitung auseinanderdrängten. Für Ni_6C findet man auf diese Weise einen fiktiven Kohlenstoffatomradius von $0,58 \text{ \AA}$. Dieser Wert entspricht, wie man aus Tabelle 1 und Abb. 7 sieht, genau den bisherigen Erfahrungen über die Proportionalität von Metalloidgehalt und Metalloidatomradius bei Einlagerungsstrukturen im System Ni-C und Fe-C, das wegen der Ähnlichkeit der Atomradien^{+) mit herangezogen ist. Damit}

Tabelle 1. Einfache Einlagerungsstrukturen im System Ni - C und Fe - C		C-Atom- Radius r
Diamant		$0,77 \text{ \AA}$
Einlagerungsstrukturen mit größtmöglichem Metalloidgehalt (Theoret.)	50 Atomprozent Metalloid	$0,77 \text{ \AA}$
Nickelcarbid Ni_3C (hexagonal dichteste Kugelpackung)	25 Atom-% C	$0,63 \text{ \AA}$
Aufgeweitetes Nickelgitter Ni_6C (kubisch flächenzentriert)	14,3 "	$0,58 \text{ \AA}$
Austenit (kubisch flächenzentriert) mit verschiedenem C-Gehalt	8 "	$0,55 \text{ \AA}$
"	7 "	$0,545 \text{ \AA}$
"	6 "	$0,54 \text{ \AA}$
"	4 "	$0,53 \text{ \AA}$
Größte Gitterlücke in Ni	0 "	ca. $0,51 \text{ \AA}$

+) Atomradius von Ni = $1,24 \text{ \AA}$, Atomradius von Fe = $1,26 \text{ \AA}$

darf man schließen, daß es sich beim aufgeweiteten Nickelgitter, also beim Ni_6C um eine einfache Einlagerungsstruktur im Sinne Hägg's³⁾ handelt, die sich in struktureller Hinsicht zwischen Austenit und Ni_3C einreihen läßt. Von der Hägg'schen Regel weicht sie (ebenso wie das Ni_3C) nur insofern ab, als der Radienquotient Metalloidatomradius : Metallatomradius etwas zu groß ist und ausnahmen nur bis zu einem Metalloidgehalt von 8 Atomprozent bekannt sind.

Das neue Carbid Ni_6C hat mit austenit, dem durch Kohlenstoff aufgeweiteten Gitter des γ -Eisens, das bis zu einem Sättigungswert aufgeweitete kubisch flächenzentrierte Gitter gemeinsam. Wesentliche Unterschiede zwischen beiden bestehen aber darin, daß das Ni_6C diskontinuierlich und daher neben dem Gitter des Metalls erscheint, während die Gitteraufweitung beim Übergang von γ -Eisen in Austenit ganz kontinuierlich erfolgt.

Wir kennen also jetzt zwei verschiedene Carbide des Nickels: Ni_3C , die bisher schon bekannte, hexagonal kristallisierende Verbindung und das kubische Ni_6C , das als kohlenstoffärmeres Nickelcarbide und somit als Vorstufe zum Ni_3C aufgefaßt werden kann.

Die Phasen mit Einlagerungsstrukturen von Metalloiden X in Metalle M liegen meist in der Nähe der Zusammensetzungen M_4X , M_2X , MX und MX_2 . Jede von diesen Phasen enthält doppelt so viel Metalloidatome als die vorhergehende. Das neue Ni_6C und das bekannte Ni_3C erweitern diese Reihe.

Carbidierung von MnO-haltigen Nickelpräparaten.

Außer Ni-Al-Präparaten wurde noch ein Nickelpräparat mit ca. 22 % MnO und ein Nickelpräparat mit ca. 15 % MnO und Al als Aluminiumverbindung entsprechend 7 % Al_2O_3 gleichfalls durch gemeinsames Fällen der Nitrats mit Kaliumcarbonat, Trocknen und Reduzieren der Fällungen hergestellt und beide bei 180° mit CO behandelt. Im Ni-MnO-Präparat besitzt das Nickel (nach visuellem Vergleich der Röntgendiagramme) etwa die gleiche Teilchengröße wie die reinen Nickelpräparate und bildet ebenso wie diese nur das Carbide Ni_3C . Unterührt von der Carbidierung erscheinen im Röntgendiagramm schwach die Interferenzen des MnO. Die Teilchengröße des Ni-Al-MnO-Präparates ist anscheinend etwas geringer als die der reinen Nickelpräparate, aber sicher noch deutlich größer als die der Ni-Al-Präparate. Ebenso wie diese bildet es im Gegensatz zum Al-freien MnO-haltigen Präparat Ni_3C und Ni_6C . Die Interferenz der Aluminiumverbindung ist schwach, aber deutlich, die Interferenzen des MnO sind nur sehr schwach angedeutet und beim carbidierten

Präparat durch Koinzidenzen verdeckt.

Vorkommen des Ni_3C in Fischer-Kontakten.

Es muß hier erwähnt werden, daß Ni_3C in allen gebrauchten aluminiumhaltigen Nickelkontakten zur Fischer-Synthese gefunden wurde.¹⁾ Die Ni-Al-MnO - Kieselgur-Fällungskontakte zeigen nach dem Gebrauch im Röntgendiagramm von nickelhaltigen Phasen meist nur die Linien des Ni_3C (vgl. Abb. 8). Die Frage, ob solche Proben kein Al oder Ni_3C mehr enthalten oder ob sich geringere Beimengungen wegen der durch das größtenteils amorphe Kieselgur bedingten Flauheit der Diagramme der Beobachtung entziehen, muß offen bleiben. Das letztere ist wohl wahrscheinlicher. In diesen Kontakten hat sowohl das Ni_3C wie auch das daraus durch Wasserstoffbehandlung zurückerhaltene Nickel (Abb. 9) eine noch geringere Teilchengröße als in den Ni-Al-Präparaten, schätzungsweise $3 - 5 \cdot 10^{-7}$ cm.

Auch bei einem gebrauchten Ni-Al - Skelettkontakt findet sich neben Nickel etwa 25 % aufgeweitetes Nickelgitter (vgl. Abb. 10) aber mit einer bezerkenswertem Abweichung, während die Aufweitung in allen beobachteten Fällen stets 3 % beträgt, ist sie nur 2 %. Der Befund wurde durch genaue Ausmessung gesichert, da die Differenz von 1 % nur wenig größer ist als die Fehlergrenze der Methode. Seine Realität kann nicht bezweifelt werden und ist schon beim Vergleich der entsprechenden Diagramme ersichtlich. Die Abweichung findet wahrscheinlich ihre Erklärung in der von den bisher beschriebenen Präparaten völlig verschiedenen Herstellungsart durch Herauslösen von Al aus der Schmelze einer Ni-Al - Legierung. Wahrscheinlich liegt hier mit geringen Mengen Al legiertes Nickel vor, das nicht so weit aufgeweitet werden kann wie normales. Die Beobachtung beschränkt sich auf nur einen untersuchten Fall.

Temperatur- und Zeit-abhängigkeit der Carbidierung.

Der Verlauf der Carbidierungen in den einzelnen röntgenographisch verfolgten Versuchen ist in den Abb. 11 bis 14 graphisch dargestellt. ^{Als} Abszissen sind die Behandlungszeiten mit CO in Tagen aufgetragen^{*)}; als Ordinaten sind die röntgenographisch geschätzten relativen Mengen der Carbide Ni_3C und Ni_3C aufgetragen.

*) Die CO-Behandlung wurde in manchen Fällen durch Überleiten von Stickstoff unterbrochen, ohne daß sich die Unterbrechung im späteren Reaktionsverlauf bemerkbar machte.

Präparat durch Koinzidenzen verdeckt.

Vorkommen des Ni_3C in Fischer-Kontakten.

Es muß hier erwähnt werden, daß Ni_3C in allen gebrauchten aluminiumhaltigen Nickelkontakten zur Fischer-Synthese gefunden wurde.¹⁾ Die Ni-Al-MnO - Kieselgur-Fällungskontakte zeigen nach dem Gebrauch im Röntgendiagramm von nickelhaltigen Phasen meist nur die Linien des Ni_3C (vgl. Abb. 8). Die Frage, ob solche Proben kein Ni oder Ni_3C mehr enthalten oder ob sich geringere Beimengungen wegen der durch das größtenteils amorphe Kieselgur bedingten Flaueit der Diagramme der Beobachtung entziehen, muß offen bleiben. Das letztere ist wohl wahrscheinlicher. In diesen Kontakten hat sowohl das Ni_3C wie auch das daraus durch Wasserstoffbehandlung zurückerhaltene Nickel (Abb. 9) eine noch geringere Teilchengröße als in den Ni-Al-Präparaten, schätzungsweise $3 - 5 \cdot 10^{-7}$ cm.

Auch bei einem gebrauchten Ni-Al - Skelettkontakt findet sich neben Nickel etwa 25 % aufgeweitetes Nickelgitter (vgl. Abb. 10) aber mit einer beserkenswerteren Abweichung. Während die Aufweitung in allen beobachteten Fällen stets 3 % beträgt, ist sie nur 2 %. Der Befund wurde durch genaue Ausmessung gesichert, da die Differenz von 1 % nur wenig größer ist als die Fehlergrenze der Methode. Seine Realität kann nicht bezweifelt werden und ist schon beim Vergleich der entsprechenden Diagramme ersichtlich. Die Abweichung findet wahrscheinlich ihre Erklärung in der von den bisher beschriebenen Präparaten völlig verschiedenen Herstellungsart durch Herauslösen von Al aus der Schmelze einer Ni-Al - Legierung. Wahrscheinlich liegt hier mit geringen Mengen Al legiertes Nickel vor, das nicht so weit aufgeweitet werden kann wie normales. Die Beobachtung beschränkt sich auf nur einen untersuchten Fall.

Temperatur- und Zeit-abhängigkeit der Carbildierung.

Der Verlauf der Carbildierungen in den einzelnen röntgenographisch verfolgten Versuchen ist in den Abb. 11 bis 14 graphisch dargestellt. ^{Als} Abszissen sind die Behandlungszeiten mit CO in Tagen aufgetragen⁺; als Ordinaten sind die röntgenographisch geschätzten relativen Mengen der Carbide Ni_3C und Ni_2C aufgetragen.

⁺) Die CO-Behandlung wurde in manchen Fällen durch Überleiten von Stickstoff unterbrochen, ohne daß sich die Unterbrechung im späteren Reaktionsverlauf bemerkbar machte.

$\text{Ni}_3\text{C} + \text{Ni}_6\text{C} + \text{Ni}$ ist gleich 100 gesetzt^{*)}. Bei diesen Schätzungen wurde das Hauptgewicht darauf gelegt, Zu- oder Abnahmen der einzelnen Komponenten zu erfassen. Dies ist durch Vergleich der entsprechenden Röntgendiagramme mit hinreichender Sicherheit möglich. Wie man sieht (vgl. z.B. Abb. 13d und 13e), streuen einzelne Werte recht beträchtlich, besonders bei den Carbidierungen bei tiefsten Temperaturen (140 und 150°). Da die Streuung viel zu groß ist, um durch Schätzungsfehler erklärt werden zu können, muß man schließen, daß die Carbidierung ungleichmäßig erfolgt und bei der Probenahme verschieden weit umgesetzte Körnchen erfaßt werden. Das ändert jedoch die allgemeine Charakteristik der Kurven nicht wesentlich.

Der Einfluss der Temperatur ist am deutlichsten bei der Carbidierung der Ni-Al - Präparate zu erkennen (Abb. 13). Bei 180° beträgt die Summe der Carbide nach 36 Stunden schon 100 %. Bei 160° sind nach gleicher Zeit noch 5 % Nickel nicht carbidiert, bei 140° noch 70 % Nickel nicht umgesetzt und eine Steigerung der Temperatur auf 150° nach 4 Tagen (Abb. 13e) bewirkt nach weiteren 24 Stunden erst eine 90 %ige Carbidierung. Der Versuch bei 170° (Abb. 13 b) ist mit dem durch Wasserstoffbehandlung regenerierten Präparat vom Versuch bei 180° angestellt und fällt durch relativ geringere Carbidierung etwas aus der Reihe. Mit abnehmender Temperatur verläuft die Carbidierung jedenfalls langsamer, was sich auch darin äußert, daß mit abnehmender Temperatur das Ni_3C erst nach zunehmend längerer Behandlungszeit auftritt und die Carbidierung schließlich unvollständig bleibt.

Das kohlenstoffärmere Nickelcarbide Ni_6C , das nur in Gegenwart einer Aluminiumverbindung entsteht, bildet sich bei 160° am schnellsten (Abb. 13 c). Mit sinkender Temperatur wird die Bildung des Ni_6C bevorzugt und das Optimum bei 160° kann dadurch begründet sein, daß bei höherer Temperatur die Carbidierung zwar schneller verläuft, aber gleich zum Ni_3C weiterschreitet, während bei tieferer Temperatur auch die Carbidierungsgeschwindigkeit für das Ni_6C abnimmt. Das Optimum kann auch nur vorgetäuscht sein, denn es ist durchaus möglich, daß der bei 160° erfaßte Zustand bei 180° zur Zeit der Probenahme schon überschritten ist. Jedenfalls wird die Bildung des Ni_6C bei niedrigerer Temperatur vor der

*) Die in den Diagrammen nicht besonders eingetragenen Mengen von Ni ergeben sich also als Differenzen von 100 minus der Summe der Carbide.

des Ni_3C bevorzugt. Die Frage, warum das Ni_6C nur in Gegenwart einer Aluminiumverbindung beobachtet wird, kann durch die Versuche nicht geklärt werden. Vermutlich ist es die stets bei aluminiumhaltigen Präparaten beobachtete geringere Teilchengröße, die die Carbidierung bei niedriger Temperatur ermöglicht und das Ni_6C stabilisiert, während bei größeren Teilchen die Carbidierung bei dieser Temperatur entweder überhaupt nicht eintritt oder gleich zum Ni_3C weiterführt unter Überspringung der kohlenstoffärmeren Vorstufe Ni_6C . Daneben kann auch ein spezifischer Einfluß des Al oder der Aluminiumverbindung vorhanden sein.

Der Zusatz von MnO bedingt größere Teilchen und verlangsamt die Carbidierung, wie die Abb. 12 und 14 zeigen, verhindert aber nicht die Bildung des Ni_6C bei gleichzeitiger Gegenwart von Al als Aluminiumverbindung.

Zusammenfassung.

Die röntgenographische Untersuchung der Carbidierung von Nickelpräparaten im CO - Strom zwischen 140 und 250° brachte folgende Ergebnisse:

- 1.) Die Nickelcarbidierung ist abhängig von gewissen Beimengungen, von der Behandlungsdauer und von der Temperatur. Mit abnehmen der Temperatur sinkt die Carbidierungsgeschwindigkeit.
- 2.) Nickel, das hergestellt ist durch Reduktion der gemeinsamen Fällung von Nickel- und Aluminiumsalz mit K_2CO_3 als basisches Carbonat, liefert bei der Aufkohlung ein neues Carbid von der Zusammensetzung Ni_6C , das als Vorstufe des bekannten Carbides Ni_3C zu betrachten ist. Bei niedriger Temperatur wird die Bildung des Ni_6C , bei höherer Temperatur die Bildung des Ni_3C bevorzugt.
- 3.) Das Kristallgitter des Ni_6C ist charakterisiert als ein aufgeweitetes Nickelgitter, dessen Aufweitung quantitativ der Einlagerung der analytisch-röntgenographisch ermittelten Menge von 3,2 - 3,4 % C entspricht. Es stellt ein Analogon zum Austenit dar, jedoch mit dem Unterschied, daß die Gitteraufweitung diskontinuierlich erfolgt, so daß Ni_6C neben Fe vorhanden sein kann.
- 4.) Ni_6C wird auch in allen gebrauchten aluminiumhaltigen Nickelkontakten zur Franz Fischer-Synthese gefunden.

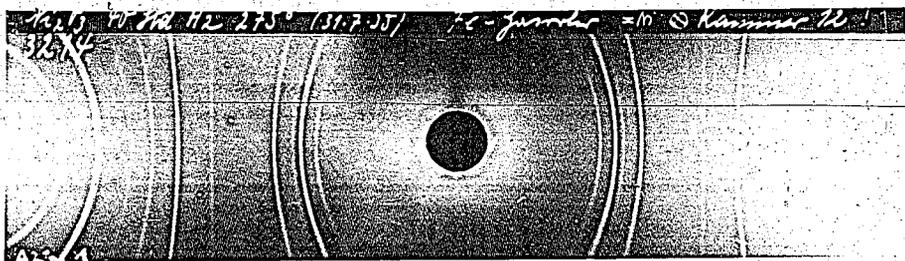


Abb. 1. Röntgendiagramm von Nickel aus Nickeloxyd durch Reduktion vor der Carbidiierung.
Teilchengröße: ca. 1×10^{-6} cm.



Abb. 2. Röntgendiagramm von Nickelcarbide Ni_3C aus dem Nickelpräparat der vorhergehenden Abb. 1 durch vollständige Carbidiierung.

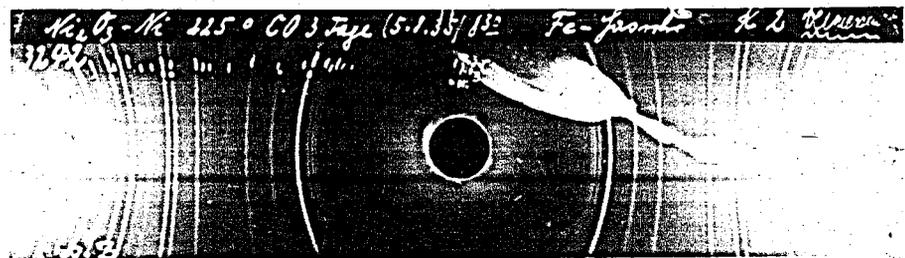


Abb. 3. Röntgendiagramm des unvollständig carbidierten Nickelpräparates der Abb. 1. Das Produkt enthält etwa 70 % Ni_3C und 30 % Ni.

x Interferenzen des Ni_3C
• Interferenzen des Ni.

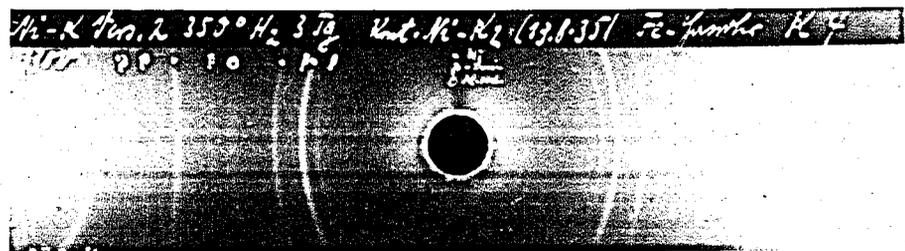


Abb. 4. Röntgendiagramm eines "Ni-Al - Präparates". Man vergleiche die Linienbreite der Nickelinterferenzen hier und in Abb. 1.

• Interferenzen des Ni
o Interferenzen der Al-Verbindung.

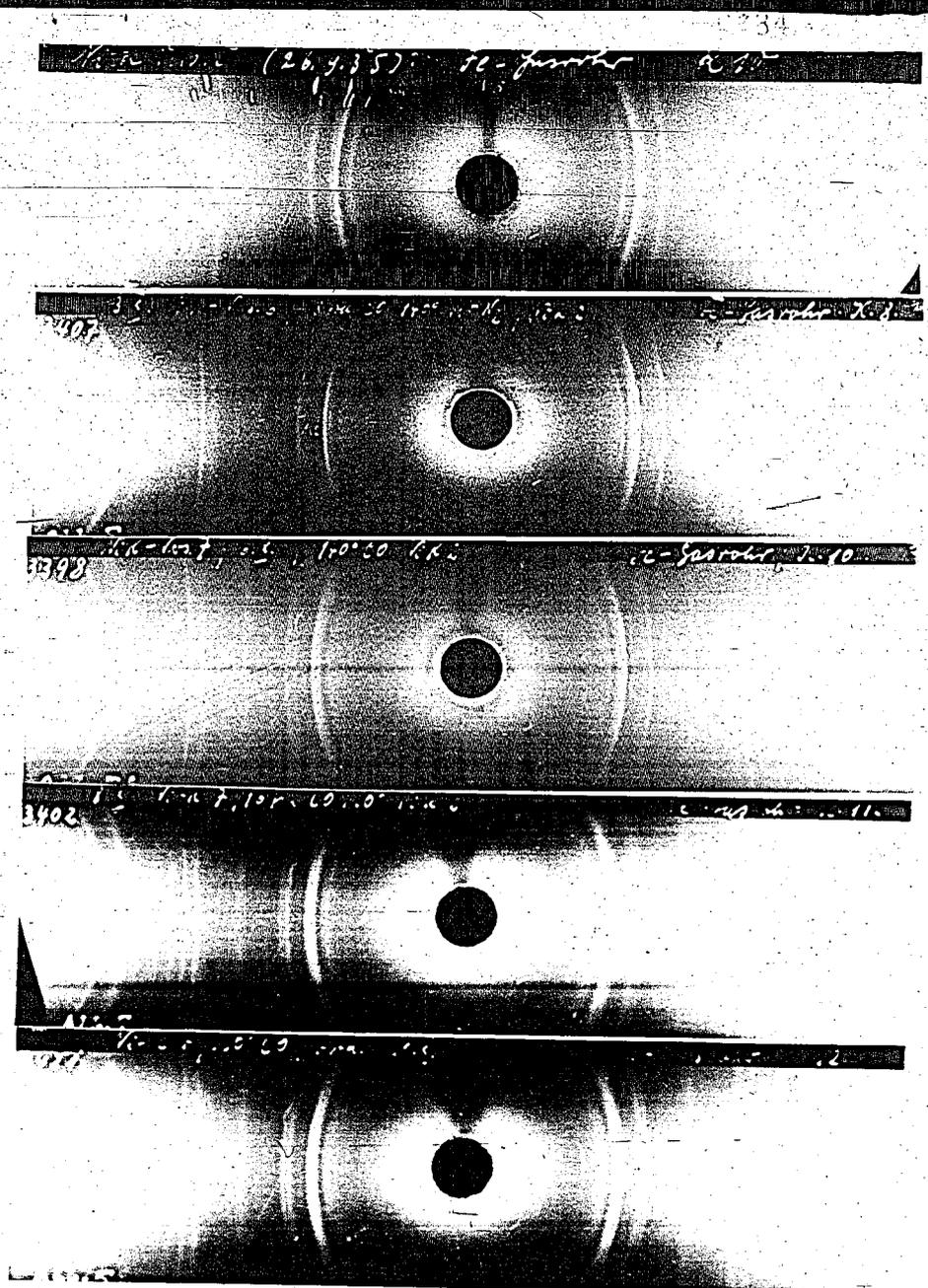


Abb. 5. Röntgenbeugungsdiagramme von "Ni-Al-Präparaten" nach
 [illegible] und [illegible] für verschiedene "Ni-Al"-
 Mischungen. Die Beugungswinkel sind in Grad angegeben.

- Interferenzen der normalen Ni
- Interferenzen der Al-Verbindungen

0735

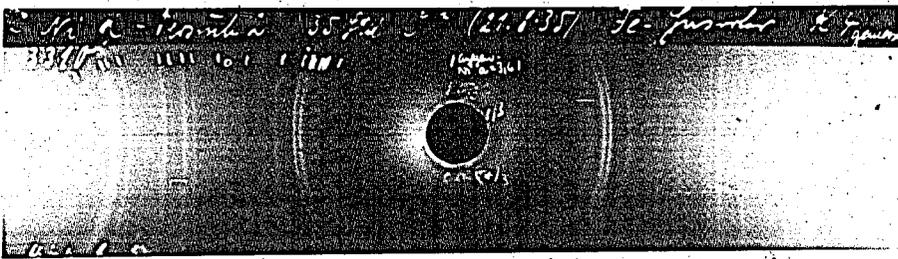


Abb. 6 Röntgendiagramm eines "Ni-Al - Präparates" nach CO-Behandlung bei 180°. Das Produkt enthält etwa 60 % "aufgeweitetes Nickelgitter" (Ni_3C) und 40 % Ni_3C .

| Interferenzen des aufgeweiteten Ni (Ni_3C)
x " " des Ni_3C
o " " der Al-Verbindung.

0736

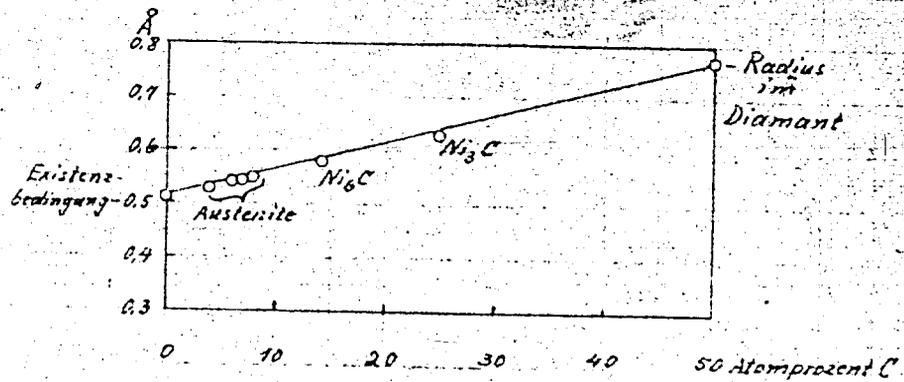


Abb. 7. Berechnete Kohlenstoffatomradien in Ni-C und Fe-C-Einlagerungsstrukturen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt.

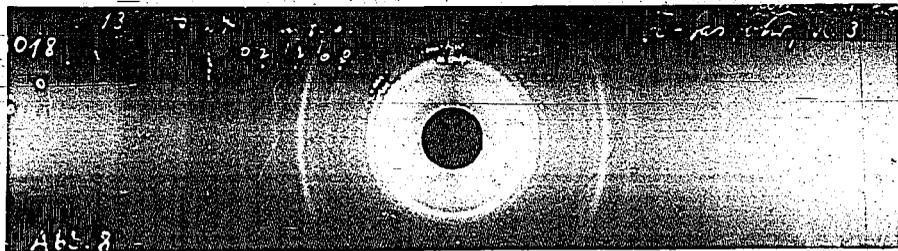


Abb. 8. Röntgendiagramm eines zur Fischersynthese gebrauchten Nickel-Kieselgurkontaktes (der bereits beträchtliche Mengen Hartparaffin enthält) mit den stark verbreiterten Linien des aufgeweiteten Nickelgitters (Ni_6C).

• Interferenzen des aufgeweiteten Ni (Ni_6C)
 ○ " des im Kontakt enthaltenen MnO
 ~ " des Hartparaffins
 ... " der Kieselgurbeimengungen.

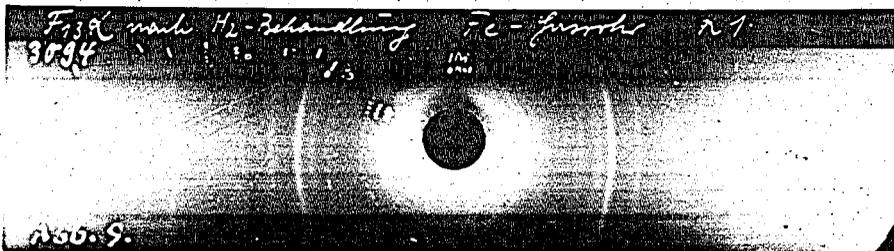


Abb. 9. Röntgenbild eines nach Gebrauch mit Wasserstoff behandelten Nickelkontaktes mit sehr stark verbreiterten Linien des Nickels. Man vergleiche die Linienbreite in Abb. 8.

• Interferenzen des Ni
 ○ " des MnO
 ~ " des Hartparaffins
 ... " der Kieselgurbeimengungen.

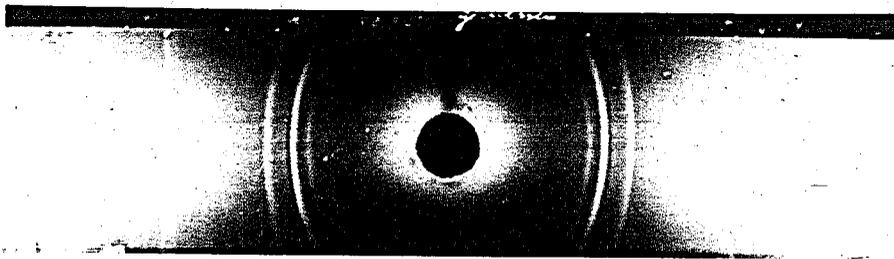


Abb. 10. Röntgenbild eines gebrauchten Ni-Al - Skelettkontaktes mit etwa 25 % aufgeweitetem Nickelgitter, dessen Aufweitung ausnahmsweise nur 2 % beträgt. Vgl. den größeren Abstand der benachbarten Linien in Abb. 8 als Beispiel.

• Interferenzen des Ni
 ↑ " des um 2 % aufgeweiteten Ni.

0738

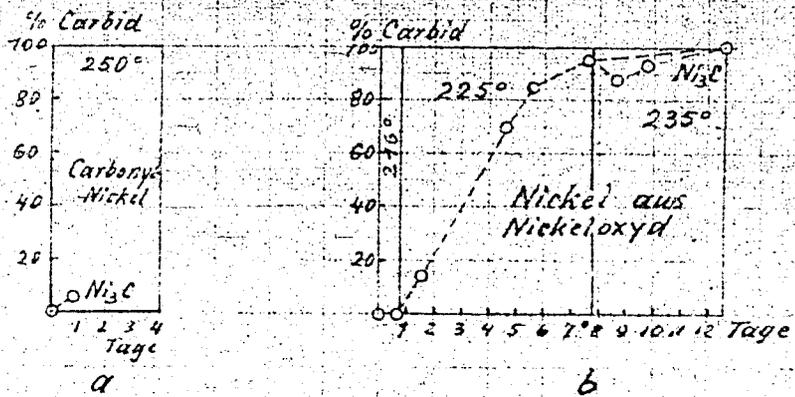


Abb. 11 Carbidierung von reinen Nickelpräparaten a) Carbonylnickel b) Nickel aus Nickeloxyd durch Reduktion

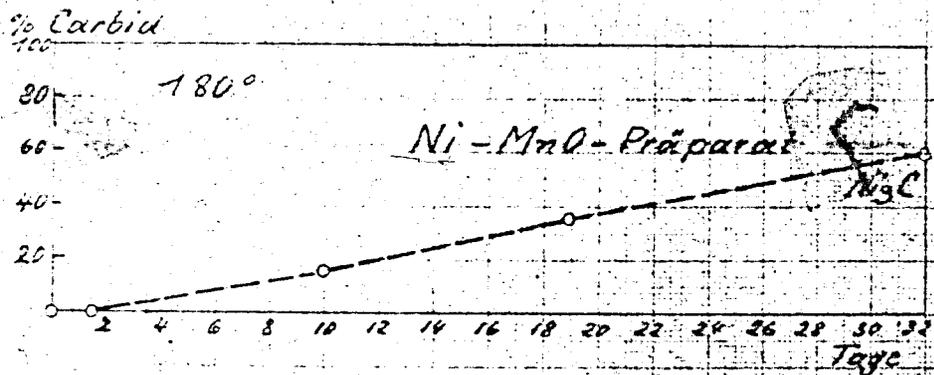


Abb. 12 Carbidierung eines Ni-MnO-Präparates

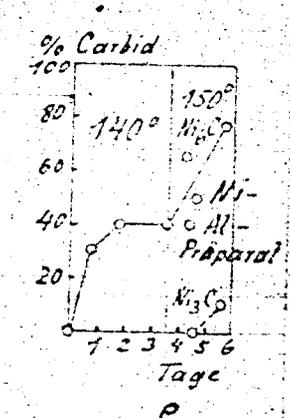
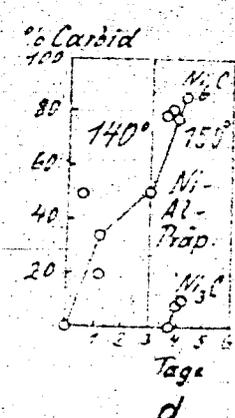
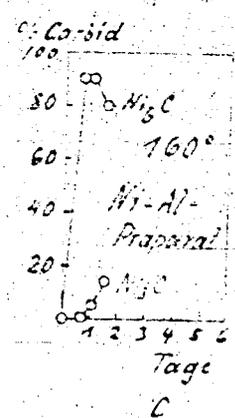
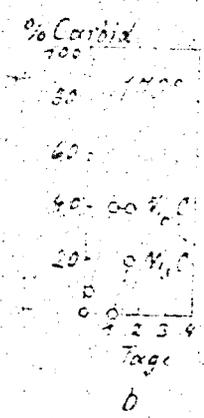
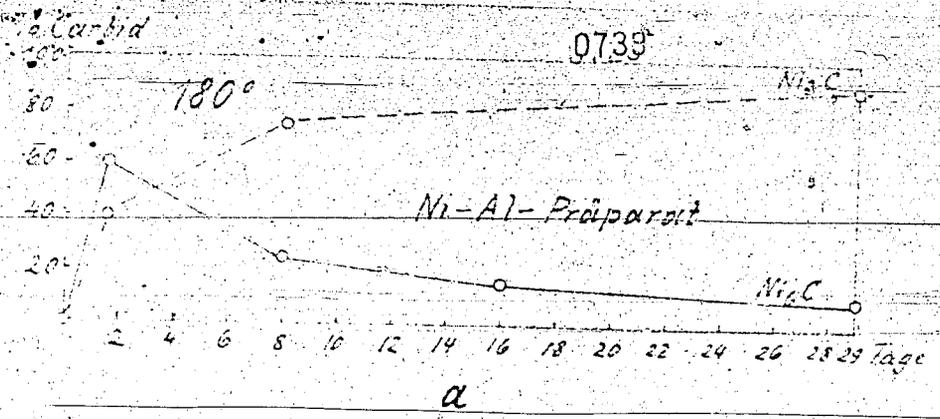


Abb. 13 Carbidierung von Ni-Al-Präparaten bei verschied. Temperaturen.

a) bei 150° b) dasselbe Präparat nach Wasserstoffbehandlung bei 150° erneut carbidiert.
 c) bei 160° d) und e) analoge Präparate bei 140 u. 150° mit etwas verschied. Laufzeiten.

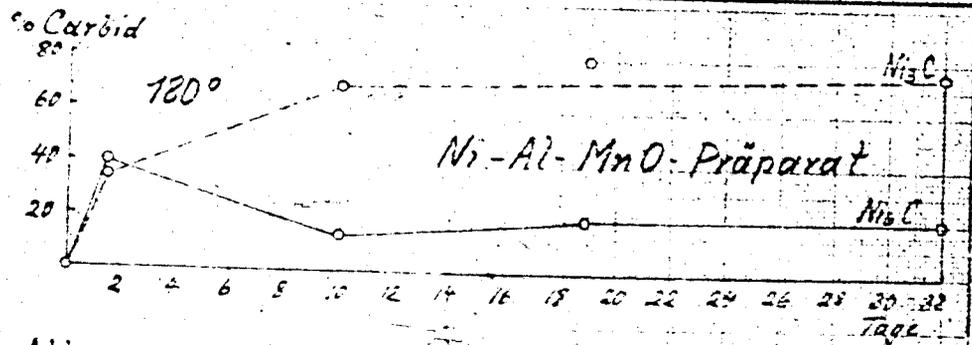


Abb. 14 Carbidierung eines Ni-Al-MnO-Präparates

Memorandum

(11)

0740

Betrifft: Fe-Kontakte. ✓

Fl. Nr.	Vers. Nr.	Röntgenbefund	Röntgen Nr.
323	330 mit 66-Co	Fe ₃ O ₄ + unbekannte Substanz (neues Carbid?) + Spur Cu	7386
324	324	Fe ₃ O ₄ ; Spur Cu; fragliche Spur Fe ₂ O ₃ ?	7378
324	331	"	7373
327	325	Fe ₃ O ₄ ; Spur Cu; Spuren (Fe ₂ O ₃ +?):	7379

Oppau, den 5. Juli 1938.

gez. Helle

Quelle 2

M e m o 71.

0741

Betrifft: Fe - Cu - Al₂O₃ - Kontakte.

: Nr. :	: Behandlung :	: Röntgenbefund :	: Röntgen Nr. :
: 340 :	: 96 Std. 240° CO + H ₂ :	: Neues Gitter, vermutlich : aufgeweitetes λ -Fe ^x) oder : neues Fe-Carbid; + etwas Cu :	: 7415 :
: 340 :	: 192 Std. 240° CO+H ₂ :	: " :	: 7416 :
: 341 :	: 12 Std. 350° H ₂ :	: normales λ -Fe; γ -Al ₂ O ₃ :	: 7418 :
: 341 :	: 12 Std. 350° H ₂ : 192 Std. 240° CO ² + H ₂ :	: "aufgeweitetes λ -Fe" ; : γ -Al ₂ O ₃ :	: 7419 :
: 341 :	: 192 Std. 240° CO+H ₂ :	: "aufgeweitetes λ -Fe"; : γ -Al ₂ O ₃ ; + etwas Cu :	: 7417 :
: 341 :	: 12 Std. 350° H ₂ : 96 Std. 240° CO + H ₂ :	: " :	: 7421 :
: 341 :	: 96 Std. 240° CO + H ₂ :	: " :	: 7420 :
: 341 :	: Vern. 345 :	: "aufgeweitetes λ -Fe" ; : γ -Al ₂ O ₃ ; Cu Resintert : gegen vorhergehende Proben :	: 7426 :

x) Die Gitterkonstante des "aufgeweiteten λ -Fe" beträgt ca. 3,0 Å statt 2,86 Å beim normalen λ -Fe; die "Aufweitung" also ca. 5 %.

Wuppau, den 6.7.1938.

gez. Helle

0742

Memo 72.

Fi. Nr.	Behandlung	Röntgenbefund	Röntgen-Nr.
340	388 Std. 240° CO + H ₂	*aufgeweitetes α -Fe; Cu; Spur unbekanntes.	7441
341	"	*aufgeweitetes α -Fe; γ -Al ₂ O ₃ ; Cu	7443
"	12 Std. 350° H ₂ 388 Std. 240° CO + H ₂	"	7442
352 a	braun	Bas-Co-Carbonat	7334
352 b	in CO ₂ getrocknet violett	" (kein Unterschied)	7335
Fi 332	Vers. 334	AS; Fe; Fe ₂ C H ₂ GG	7349
324	Vers. 331	Fe ₃ O ₄ ; etwas Cu	7333
327	Vers. 332	"	7336

Oppen, den 7.7.1938.

gez. Halle.

Der Al₂O₃-arme Kontakt Pi 340 ist nach einer Laufzeit von 25 Tagen soweit fekrystallisiert, dass man anseer der Interferenz, die auf "aufgeweitetes α -Fe" oder ein neues Fe-Carbid hinwies, noch 5 weitere Interferenzen vermessen kann. Die Auswertung ergibt ein hexagonal beschreibbares Gitter mit den Gitterkonstanten $a = 2,8$; $c = 4,6$; $c/a = 1,63$. Dieses Gitter ist sehr ähnlich dem Fe₃H ($a = 2,7$; $c = 4,4$; $c/a = 1,62$). Es wird sich daher wahrscheinlich um ein Fe₂C handeln.

Im Al₂O₃-reicheren Kontakt Pi 341 ist wieder nur eine stärkste Interferenz des fraglichen Gitters sicher zu erkennen, das mir vorläufig als "hexagonales Fe-Carbid" anstatt wie bisher "aufgeweitetes α -Fe" bezeichnen wollen.

Fi: Zeit u. Gas	Röntgenbefund	Röntgen Nr.
340 : 384 Std. CO + H ₂ : 24 Std. H ₂	α -Fe ; γ -Al ₂ O ₃ ; Cu	7468
340 : 16 Tage CO + H ₂ : 1 Tag H ₂ : 5 Tage CO + H ₂	neues hex. Fe-Carbid ; Cu ; γ -Al ₂ O ₃ + Spur ungeklärt	7476
340 : 16 Tage CO + H ₂ : 1 Tag H ₂ : 6 Tage CO + H ₂ : 2 Tage H ₂ : 8 Std. CO + H ₂	neues hex. Fe-Carbid. gesintert gegen vorher.	7467
340 : 16 Tage CO + H ₂ : 1 Tag H ₂ : 6 Tage CO + H ₂ : 2 Tage H ₂ : 8 Std. CO + H ₂	neues hex. Fe-Carbid ; Spur Cu gesintert gegen vorher.	7486
341 : 23 Tage CO + H ₂ : 2 Tage H ₂ : 4 Std. CO + H ₂	neues hex. Fe-Carbid ; Al ₂ O ₃	7492
341 : 23 Tage CO + H ₂ : 2 Tage H ₂ : 8 Stunden CO + H ₂	"	7490
341 : 12 Stunden 350° H ₂ : 23 Tage CO+H ₂ ; 2 T. H ₂ : 4 Std. CO+H ₂	"	7491
341 : 12 Std. 350° H ₂ : 13 Tage CO+H ₂ ; 2 T. H ₂ : 8 Std. CO+H ₂	"	7493

Cpsau, den 18. Juli 1938.

gez. Halle.

Betrifft: Versuche zur Fassung eines Zwischenstadiums zwischen voll reduzierten und voll carbidierten Zustand von Fe, Cu, Al₂O₃-Kontakten.

Fr.	Behandlung bei 240° Zeit und Gas	Röntgenbefund	Röntgen Fr.
340 (30% Al)	16 Tage CO + H ₂ ; 1 Tg. H ₂ 6 Tage CO+H ₂ ; 2 Tg. H ₂ 2 Tage CO+H ₂	Neues hex. Fe-Carbid; Spur Cu	7504
"	dito + 1 Std. H ₂	unverändert	7501
"	+ 2 Std. H ₂	unverändert	7502
"	+ 4 Std. H ₂	unverändert, also nach 4 Std. H ₂ noch keine Ent- kohlung.	7503
"	+ 2 Tage H ₂	-Fe; Spur Spinell; Minimale fragliche Spur Cu	7520
341 100% Al	23 Tage CO + H ₂ ; 2 Tage H ₂ 2 Tage CO + H ₂ ; 2 Tg. H ₂	-Fe; γ -Al ₂ O ₃	7506
"	dito + 1 Std. CO + H ₂	Neues hex. Fe-Carbid; γ -Al ₂ O ₃ ; also bereits voll carbidiert (Spur Cu)	7510
"	2 Std. CO + H ₂	"	7505
"	4 Std. CO + H ₂	"	7512

Zwischenstadium zwischen 100% Metall einerseits und 100% Carbid andererseits konnte nicht gefasst werden.

Oppau, den 4.8.1938.

gez. Halle

Betrifft: ausgebaute Fe - Cu - Al - Kontakte.

Vers. Nr.	Fi. Nr.	Al %	Ausbeute	Röntgenbefund	Röntgen
346	338	10	55	Neues hex. Fe-Carbid; Cu; Spinell, Gitterkonstante a = 8,26! (Unbestimmtes) Spuren	7517
347	339	50	55 dauer- hafter	Neues hex. Fe-Carbid; Cu; Spinell a = 8,16! Lehr Spinell als in 346/338/7517	7518
348	340	30	70	Neues hex. Fe-Carbid; Cu; Spinell a = 8,26! weniger Spinell als in 346/338/7517	7519

Reihenfolge Aluminiumgehalt = Reihenfolge Spinelllänge!
Die Röntgenbilder sind viel klarer oder kontrastreicher als
alle bisherigen von Fe - Cu - Al-Kontakten, die Proben ent-
halten anscheinend weniger amorphen und mehr kristallines
Material als die bisherigen, wohl infolge der längeren Lauf-
zeit oder wegen der zwischenzeitl. bei höherer Temperatur
stattgefundenen Luftbehandlung. Die Proben mit dem gering-
sten Al-Gehalt geben relativ die klarsten Röntgenbilder.

5.8.1938

gen. Kalle.

Betrifft: Carbidierung von Fe - Cu - Al- Kontakten mit CO.

Fl Nr.:	Behandlung	Röntgenbefund	Röntgen- Nr.
338	12 Std. 350° H ₂ 1 Tag 220° H ₂ 2 Tage 220° H ₂	Neues hexagonales Fe-Carbid: Grössere Mengen Fe ₃ O ₄ -Spinell- Mischkristall, Gitterkonstan- te > 8,26 < 8,4 Å, also z.T.: verbrannt! Unbestimmtes (Spuren) wie schon in 7517, Memo 75.	7564
339	-	Neues hexagonales Fe-Carbid: etwas γ-Al ₂ O ₃ , Spur Cu.	7565
340	-	Neues hexagonales Fe-Carbid: Spur Cu.	7566

Das neue hexagonale Fe-Carbid wird also auch schon bereits bei mit CO allein bei 220° erhalten, ohne dass der schwankende Al-Gehalt wesentliche Unterschiede in der Carbisierung erkennen lässt.

Oppau, den 9.8.1938.

gez. Halle.

Betrifft: Fe - Cu - MgO - Kontakte.

Vers. Nr.	Fl. Nr.	Zusammensetzung	Ansbeute %	Röntgenbefund	Röntgen Nr.
371	367	Fe:Cu 4 : 1 5 % MgO	3	Cu; Fe ₂₂ C HAGE; Neues hex. Fe-Carbid! Hartparaffin; MgO	7738 weniger fein kryst.
372	360	" 50% MgO	47	Cu; Neues hex. Fe-Carbid! MgO; Hartparaffin weniger als oben	7740 weniger kryst.
373	361	" 100% MgO	42	MgO; Cu; Neues hex. Fe-Carbid!	7742 weniger kryst.

Hierzu ist zu bemerken:

- 1) Es ist demnach bewiesen, dass die Bildung des neuen hexagonalen Fe-Carbids (dessen Analyse bitte bald beigebracht werden sollte) nicht von der Gegenwart von Mg_2C abhängt.
- 2) Es sollte noch bewiesen werden, dass die Bildung des neuen interessanten Carbides nicht von der Gegenwart von Cu abhängt.
- 3) In die Zunahme des neuen hexagonalen Fe-Carbids mit der Zunahme der katalytischen Aktivität hier parallel geht, scheint dieses Carbid doch mit der Katalyse etwas zu tun zu haben. Meiner Meinung nach ist die Bildung des neuen Carbides (ebenso wie die katalytische Aktivität) eine Funktion des Verteilungsgrades.^{*)}
- 4) Ist die röntgenographisch festgestellte Abnahme der Hartparaffinmenge nach obiger Reihenfolge auch mit dem katalytischen Befund im Einklang?

*) Die Wirksamkeit eines Fe-Kontaktes hängt scheinbar von der Fähigkeit ab, dieses Carbid zu bilden.

Oppau, den 28.9.1933.

gez. Halle.

Betr. Fi-Kontakte vom 25.10.1938.

Vers.	Fi	Kennzeichnung	Ansb. \emptyset	Röntgenbefund	Röntgen Nr.
404	370	Fe; Cu; 50% Al; Kgur	40	neues hex. Fe ₂ C; Cu; Al ₂ O ₃ ; ausserdem re- lativ viel amorphe Anteile	7919
427	466	Fe; Cu; 40% Hg	6	neues hex. Fe ₂ C; Cu; MgO mit (wohl infolge Mischkrystallbildung) etwas grösserer Gitter- konstante als in Fi 446; Vers. 415; Aufnahme 7874, Memo 92.	7920
439	466	"	56	neues hex. Fe ₂ C; Cu; MgO. Anscheinend insgesamt we- niger krystalline Anteile als in vorhergehendem.	7898

Der Befund spricht wieder dafür, dass die katalytische Aktivität um so grösser ist, je geringer der Krystallisationsgrad des Kontaktes.

Oppau, den 2.11.1938.

gez. Halle.

Betr.: Fe-Kontakte.

Reduktionsgrad der Proben vom 25.10.1938.
(Cu-freie-Kontakte).

Fe	Fe	Red.Temp.	Röntgenbefund	Röntgen- Nr.
459	5% Mg	350°	mittel MgO; wenig -Fe	7879
459	"	450°	mittel -Fe; mittel MgO (mehr als bei 350°)	7880
459	"	550°	mittel bis viel -Fe; mittel MgO (etwas mehr als bei 450°)	7881
461	10% Al	350°	Fe ₂ O ₃ + wenig -Fe (oder Fe Al ₂ O ₄)	7882
"	"	450°	viel -Fe + mittel Fe Al ₂ O ₃ (mehr als bei 350°) (Spinell)	7889
"	"	550°	viel -Fe + wenig Fe Al ₂ O ₃ (schonbar mehr als bei 450°)	7890
462	10% Mg	350°	viel -Fe; wenig MgO-FeO- Mischkristall	7895
"	"	450°	viel -Fe; sehr wenig MgO-FeO	7894
"	"	550°	viel -Fe; kein MgO-FeO reduziert gegen 350 u. 450° rohe	7897

Lsgm., den 25.10.1938. Prof. Müller.

Die Teilchengröße des Eisens in all diesen Kontakten ist aussergewöhnlich gross im Gegensatz zu den Cu-haltigen. Dies ist ein Effekt der Cu-freiheit!

Die Reduktionstemperatur (bzw. Behandlungstemperatur) beeinflusst die Kristallisation in dem Sinne, dass mit zunehmender Temperatur die Menge der kristallisierten Anteile zunimmt. Dieser Effekt ist, wie wiederholt konstatiert, aber nur dann deutlich oder besonders ausgesprochen, wenn relativ viel Aktivator dabei ist. Die Aktivatoren wirken aber wieder verschieden. Der Effekt ist z.B. nicht da bei 10% Mg (als MgO), aber ausgesprochen bei 50% Mg (als MgO) ebenso aber auch schon bei 10% Al (als -Al₂O₃) oder Spinell, 10% Al wirkt also die 50% Mg!

H o m o 103.

Betr.: Ihre Kontaktproben vom 6. Januar 1939 (1. Lieferung).

Kont. Nr.	Verp. Nr.	Red. Temp.	Fällung	Ausbeute %	Röntgenbefund	Koentgen Nr.
467	433	-		45	MgO; Hartparaffin; sehr wenig Cu; sehr wenig neues hex. Fe ₃ O ₄ ; bestimmte Substanz ²⁾	8316 8349
	434	225 ⁰	lang.	51	MgO; Hartparaffin; Cu; wenig neues hex. Fe ₃ O ₄ ; weniger unbestimmte Substanz als in vorhergehender Probe.	8317 8350
	435	300 ⁰	lang.	72	Cu; relativ viel neues hex. Fe ₃ O ₄ ; MgO; Hartparaffin. etwa gleich 497/487 (Vemo 112), nur weniger Hartparaffin.	8318 8391

Mit zunehmender Reduktionstemperatur und zunehmender katalytischer Wirksamkeit nimmt auch der Gehalt an neuem hexagonalem Fe₃O₄ zu. Wie schon in Memo 84 betont, hat dadurch dieses Eisencarbid mit der Katalyse der Fischer-Synthese etwas wesentliches zu tun.

2) Die unbestimmte Substanz ist vermutlich ein Kupferoxyd-eisenoxyd-Mischkristall oder Kupferferrit, weil sie mit zunehmender Reduktion, zunehmendem Cu-Gehalt und zunehmendem Gehalt an eisenhaltiger Phase (Fe₃O₄) verschwindet und somit in den weniger-reduzierten Kontakt keine Eisenphase zu sehen ist.

Oppau, den 17. Februar 1939. Gen. Halle.

Betr.: Ihre Kontaktproben vom 6. Januar 1939 (1. Lieferung).

Kont. Nr. Fl.	Zeichen- nung	Vers. Nr.	Ausb. g	Röntgenbefund	Röntgen Nr.
459	Fe, 25% Mg 1,6% K red. b. 500°	474	12	viel MgO-FeO-Misch- krystall; Fe ₃ C, Fe ₂ C ^{HUGE} (relativ mehr Fe ₂ C als die nachstehende Probe)	8314
462	Fe, 6% Mg 1,1% K red. b. 450°	462	15	wenig MgO-FeO-Misch- krystall Fe ₂ C ^{HUGE} , Fe ₃ C (relativ mehr Gesamt- Carbid als in vorstehen- der Probe).	8315

In diesen schlecht wirkenden Kontakten ist also das neue hexagonale Fe₂C nicht enthalten, was wieder dafür spricht (siehe Memo 103), dass dieses n-h-Fe₂C mit der katalytischen Aktivität etwas zu tun hat. Ein guter Eisenkontakt ist röntgenographisch daran erkennbar, dass er das neue hex. Fe₂C bildet! Das scheint mindestens eine Bedingung zu sein, die erfüllt sein muss.

Das Ausbleiben der Bildung des neuen hexagonalen Fe₂C liegt vermutlich an fehlenden Zusätzen von Cu oder Ni. Die Bildung des neuen hexagonalen Fe₂C ist möglicherweise durch Zusätze von Cu oder Ni bedingt. Dies wäre noch an Cu- und Ni-freien niedrig reduzierten Kontakten zu überprüfen.

Oppau, den 20. Februar 1939.

gez. Lalle.

Memo 105.

Herrn Dr. Heisenberg 51
0752

Betr.: Ihre am 27. Januar 1939 angelieferten Eigenkontaktproben.

:Kont. : :Hr. : :P1 :	:Zusammensetzung : :Fe:Cu : Mg : P K :	:Ansb. : : % :	:Röntgenbefund :	:Röntgen : :Nr. :
: 473 : : 473 :	: 4:1 : : 33 : 1 :	: 50 :	: MgO, viel neues hex. : : Fe ₂ O ₃ , Cu, mittlere : : Menge Hartparaffin :	: 8408 :
: 497 :	: 4:1 : : 40 : 1 :	: 80 :	: MgO, wenig neues hex. : : Fe ₂ O ₃ , Cu, mittlere : : Menge Hartparaffin : : (weniger gut kristallin : : als vorhergehende Probe :	: 8409 :
: 447 :	: 8:1 : : 45 : 2 :	: 65 :	: MgO, wenig neues hex. : : Fe ₂ O ₃ , wenig Hartparaffin : : (viel Untergrundstrom- : : mung (amorphe Anteile) :	: 8411 :
: 443 :	: 4:1 : : 60 : 0,4 :	: 77 :	: MgO, wenig neues hex. : : Fe ₂ O ₃ , Cu, wenig Hartp. :	: 8412 : : 8416 :
: 464 b :	: 4:1 : : 40 : 1 :	: 50 :	: MgO, wenig neues hex. : : Fe ₂ O ₃ , Cu (viel Unter- : : grundstromung (amorphe : : Anteile) :	: 8413 :
: 361 :	: 4:1 : : 97 : 1 :	: 43 :	: MgO, mittlere Menge : : neues hex. Fe ₂ O ₃ , Cu, : : viel Hartparaffin :	: 8414 :
: von 6.1.39 : : 443 :	: 4:1 : : 60 : 0,4 :	: 45 :	: MgO, unbestimmte -pur. : : mittl. Menge Hartparaffin : : (viel Untergrundstromung : : (amorphe Anteile) :	: 8311 : : 8582 :

Die Röntgenbilder dieser Kontaktserie sind sehr flau und schwer auszuwerten. Es lässt sich jedoch feststellen, dass die besseren Kontakte entweder weniger gut kristallisiert sind (z.B. 497) oder mehr n.h. Fe₂O₃ enthalten (z.B. 443). 361 dürfte wegen seines hohen MgO-Gehaltes weniger gut sein.

Oppau, den 21. Februar 1939.

gez. Halle.

Röntgenmemo Nr. 114.

0753

Betrifft: Ihre Proben vom 27.4.1939.

Kont. Nr.	Bezeichnung	Vers. Nr.	Ausbeute %	Röntg. Nr.	Befund
560	Co-Kgur, schnell heiss gefüllt	567	123	8954	Co hex. + Rub., CoO weniger als in F1 530 V, 532, mehr als in F1 530 V 537 Quarz (vor Kgur stammend.)
563	Co-Ag-Kgur schnell, heiss gefüllt.	568	103	8956	Co Rub. + hex.; Ag Quarz (Kgur)
571	Co-Ag-Kgur langsam kalt gef. auf 50° erwärmt	587	114	8962	Co Rub. + hex., relat. mehr wie F1 563; Ag; Quarz (Kgur).
573	Co-Ag-Kgur langsam kalt gef. auf 100° erwärmt	592	95	8963	Co Rub. + hex., relat. am meisten der 3 Proben; Ag; Quarz (Kgur)
566	Co-Kgur Kgur vgrh. 6 b. 500	572	133	8955	Co; Co-silikat, CoO und Spuren von Quarz (Kgur)
567	" Kgur 15 b. 500°	573	115	8959	Co; CoO, weniger als in F1 566 Quarz (Kgur) kein Co-silikat!
568	" Kgur 6 b. 800°	583	110	8965	Co; CoO; Spuren Quarz Kgur <u>kein</u> Co-silikat
570	" Kgur 15 b. 800°	584	95	8961	Co; CoO, etwas mehr als in F1 567 Quarz (Kgur) kein Co-silikat
561/562	Alkali, Fe, K ₂ CO ₃ gef.	594	~40	8964	Fe ₂ O ₃ ; neues hex. Fe ₂ O ₃ Subst. A, welche viel leichter als Hägg'sches Carbiol gedeutet werden kann, jedoch Linien vollständig.

Oppau, den 20. Mai 1939.

gez. Herbst.

12

0754

La synthèse CO+H₂ à l'I. G. Farben

3^e Partie

Les essences de polymérisation

Ludwigshafen/Rh.
Octobre 1947

POLYMERBENZIN.

Inhaltsverzeichnis.

Smith

1.) Magnesiumphosphatkontakt. (14-7-47)	Dr. SCHUTZ	2
2.) Versuche zur technischen Herstellung des Polymerbenzinkontakts. (14-7-47)	Dr. SCHUTZ	6
3.) Polymerbenzinkontakt. (28-8-47)	Dr. RAPE	7
4.) Polymerisationsanlage Schwarzheide. I Mitteldruckanlage II Hochdruckanlage (15-7-47)	Dr. HERRMANN	8
5.) Versuche zur homogenen Verteilung von Phosphorsäure auf aktivierten Holzkohlen. (11-4-38)	Dr. WILSON	13
6.) Über das Klopffverhalten von Fischer- gas-Polymerbenzin.	Dr. HERRMANN	23

Magnesiumphosphatkontakt.

Aus Nachrichten, die wir von Amerika und Louna erhalten hatten, mußten wir schließen, daß dort verwendete Polymerisationskatalysatoren auf Phosphorsäurebasis unserem Holzkohle-Phosphorsäurekontakt in verschiedener Hinsicht überlegen seien; so sollten Umsatz, Siedelage des anfallenden Benzins und Lebensdauer des Kontaktes besser, die Reaktionstemperatur niedriger sein; ebenso sollte z.B. für den Kieselgel-Phosphorsäurekontakt der Universal Oil Prod. Comp. Regenerationsmöglichkeit bestehen, was bei unserem Katalysator wegfällt. Die Vorteile unseres sehr robusten Kontaktes dagegen sind sein niedriges Schüttgewicht, seine einfache Herstellungsweise, seine Reproduzierbarkeit und seine unveränderliche Festigkeit bei der Reaktion. Die amerikanischen Kontakte und der Louner Diisobutylonkontakt werden nämlich bei der Polymerisation weicher und führen deshalb in vielen Fällen durch Zerfall zu Ofenverstopfungen.

Aus diesen Gründen sollte versucht werden, einen neuen Kontakt auszuarbeiten, der möglichst alle Vorteile für sich hat.

Wie aus den von Dr. Hagen verfaßten Berichten hervorgeht, wurden anfangs die Kontaktprüfungen in kleinen Laboratoriumsdrückgefäßlos mit Propylen durchgeführt. Wir mußten aber die Feststellung machen, daß diese Ergebnisse vielfach nicht ohne weiteres auf Versuche unter Druck mit Gasol übertragen werden konnten. Deshalb benutzten wir zu den neuen Kontaktprüfungen 1 m lange Hochdruckrohre aus Kupfermangan mit 42 mm Lichter Weite, in denen 333 cm Kontakt auf einem Stübchen lagerten. Der obere Teil des Rohres, durch welches das Gasol von oben nach unten strömt, diente als Vorheizrohr und wurde mit Raschigringen aus Porzellan gefüllt. Ein verchiebbares Thermoelement lief durch den ganzen Ofen. Scheitelt wurde mit Ölbadern oder mit elektrischen Heizbadern; für einen Ofen wurde auch eine Hochdruckdampfheizung verwendet. Das Gasol wurde aus Laternen mit Hilfe von Stickstoff unter dem gewünschten Druck in die Ofen gedrückt. Das in einem Glasabscheider entspannte Gas wurde nach Abstreifen des Benzins, wofür noch zwei in Sitzwasser stehende Kübelgefäße nötig waren, mit Hilfe von Strömungskapillaren gemessen; Ringange- und Endgas wurden laufend analysiert.

Im Laufe der Untersuchungen von vielen Kontakten wurde festgestellt, daß nur die freie Phosphorsäure der Katalysator der Polymerisation ist, wobei dahingestellt sein mag, ob es die Ortho- oder Pyrophosphorsäure, bzw. beide Säuren sein mögen; sicher ist es nicht die Metasäure. Von ausschlaggebender Wichtigkeit ist es nur, ein geeignetes Trägermaterial zu finden, welches genügend freie Phosphorsäure aufnehmen, bzw. im Laufe des Prozesses entwickeln kann

und welches die für die Polymerisation gewünschten guten Bedingungen erfüllt. Die freie Phosphorsäure darf nicht nur auf der Oberfläche des Kontaktes sitzen, sondern muß den ganzen Kontaktkörper durchtränken. Wir halten eine große Menge von brauchbaren Kombinationen über die bekannten hinaus für möglich. Im primären Magnesiumphosphat $Mg(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$ purissimum von Riedel-de Haën fanden wir bald einen Katalysator, der allen Anforderungen bis auf die mechanische Haltbarkeit entsprach. Das Produkt enthielt jedoch mehr Phosphorsäure als theoretisch zu erwarten ist und zwar war das $MgO:P_2O_5$ -Verhältnis 1:1,19 statt 1:1. Man kann hiermit schon bei 145° und 30 atü Leistungen erhalten, die der Kohle-Phosphorsäure-Mitteldruckkontakt erst bei 220° liefert. Ein von uns hergestelltes Magnesiumbiphosphat mit dem $MgO:P_2O_5$ -Verhältnis 1:1,24 arbeitete unter denselben Bedingungen sogar schon bei 135°.

Ein derartiges, saures primäres Magnesiumphosphat dürfte auch der wirksame Bestandteil der Leunamasse Nr.144 sein, eines Isobutyl-Polymerisationskontaktes, der soweit bekannt aus Asbest, Ortho- und Pyrophosphorsäure hergestellt wurde.

Da das saure primäre Magnesiumphosphat, wie schon oben erwähnt, während der Reaktion zu Pulver zerfällt, wurden verschiedene Zusätze zur Verfestigung ausprobiert. Am geeignetsten erschien uns ein Vermischen mit engporiger Kieselgelpulver und Phosphorsäure. Die Herstellung derartiger Kontakte wurde etwa auf folgende Weise durchgeführt: 270 g primäres Magnesiumphosphat und 50 g Kieselgelpulver A (engporig) wurden gut vermischt, mit 69 g 89%iger Phosphorsäure angefeuchtet, durch eine Strangpresse von 5 mm Scherung gedrückt, 18 Stunden bei 180° auf einer Porzellanplatte getrocknet und in etwa 10 mm lange Stücke gebrochen. Ein genau unter diesen Bedingungen erhaltenen Kontakt lief 159 Tage mit gutem Umsatz und produzierte 577 kg Rohpolymerisat pro 1 Kontakt bei 30 atü und 195°, während unser Kohle-Phosphorsäurekontakt mit schlechteren Werten (für Temperatur, Belastung und Rohpolymerisat) nur 120 kg Rohpolymerisat pro 1 Kontakt lieferte.

Kontaktanalyse	vor Einbau	nach Ausbau
MgO	12,08 %	10,23 %
P ₂ O ₅	63,15 %	43,76 %
SiO ₂	6,56 %	5,91 %
H ₂ O nach Auffluss	< 0,1 %	< 0,1 %
C ges. (12000) mit PbCrO ₄	-	14,13 %
freie H ₂ PO ₄	-	9 %

Der ausgebaute Kontakt bildete eine zusammenhängende elastische Masse mit einem Zertrümmerungsdruck von 1-2 kg pro qcm; Gewichtszunahme von 226 auf 262 gr. Unsere weiteren Bemühungen, die Festigkeit dieses Kontaktes bei der Reaktion zu erhalten, hatten keinen Erfolg; nur bei geringem Umsatz blieben derartige Katalysatoren härter. Von Studium des Original-N.O.P.-Kontaktes (SiO₂ 25,5%, P₂O₅ 59,06% freie H₂PO₄ 22,48%) und des Kupferpyrophosphatkontaktes der Kellogg her wußten wir, daß auch diese Kontakte bei der Reaktion weich werden und wir entschlossen uns daher, trotz der in diesen

0758

Punkte unbefriedigenden Kleinversuche den Kontakt einmal im Großversuch auszuprobieren. Wegen des hohen Preises des primären Magnesiumphosphats des Handels nahmen wir von diesem Produkt als Grundsubstanz Abstand und stellten schließlich den Kontakt ganz aus technischen Ausgangsmaterialien her, zumal wir der Ansicht sind, daß kleine Verunreinigungen kaum einen wesentlichen Einfluß auf den Kontakt ausüben.

Nur die Herstellung verwendeten wir einen V_A Rührkessel von 150 l Inhalt, der in einem Ölbad liegt. Zu 46 kg technischer Phosphorsäure von spez. Gew. 1,698 gaben wir langsam unter Rühren 5,55 kg Magnesiumoxyd "2" der Zillerthaler Magnesitwerke die in 10 l Rheinwasser aufgeschlämmt waren. Nach dem Hochheizen auf 32° wurde in einem Guß eine Aufschlämmung von 3,32 kg Kieselgur 4 S (SiO₂-Gehalt ~83,9% Glühverlust ~13,4) der Kieselgurwerke Hannover in 15 l Wasser zugesetzt. Hierzu wurden zur Verwertung des am Schluß abfallenden Kontaktstaubes 9 kg von letzterem, die in 9 l Wasser weitgehend gelöst wurden, gegeben (Gesamt-Wassermenge 36 l). Nun wurde die Masse 22 Stunden bei 84-112° gerührt, dann auf Aluminiumbleche aufgestrichen, 2 1/2 Stunden im Vakuum-Dampf-Trockenschrank bei 500 mm Hg vorgetrocknet, in Würfel geschnitten und 69 Stunden weitergetrocknet. Nach dem Zerklleinern und Sieben wurden

44,76 kg fertiger Kontakt Komgröße 84 mm und
8,66 " Kontaktpulver Komgröße 4 mm erhalten.

Gesamtanfall 53,42 kg Schüttgewicht 810 g/l. Analysen siehe Tabelle.

Analysen von Magnesiumphosphatkontakten.

	1. Charge	2. Charge	nach Einsatz in Schwarz-Weide	nach Einsatz in Leuna	Probe der Neukontaktmasse Fbk. in
SiO ₂	6,45%	6,63%	7,00%	8,5%	12,60%
Al ₂ O ₃	0,50%	0,45%	1,18%	1,5%	-
Fe ₂ O ₃	0,28%	0,32%	0,22%	0,6%	1,92%
CaO	0,71%	0,62%	0,50%	-	0,60%
MgO	11,09%	11,7%	10,36%	10,3%	8,85%
SO ₃	0,10%	0,15%	0,07%	-	-
Na ₂ O (aus Ges.-Alk.)	0,09%	0,08%	0,22%	0,7%	0,17%
Ges. P ₂ O ₅	65,73%	65,34%	65,02%	55,0%	72,49%
Freie H ₃ PO ₄	26,75%	27,1%	18,03%	29,9%	29,36%
H ₂ O (nach Fischer)	1,23%	0,99%	2,67%	7,5%	0,40%
C-Gesamt			1,81%		

-4-

0759

Dieser Kontakt wurde in Schwarzheide in der 15-tato Hochdruckappara-
tur eingesetzt. Nachdem die Anlage einige Tage mit Gasol gut
gelaufen war, traten in den Ausgangsleitungen der Öfen derartige
Verstopfungen von mitgerissenem Kontaktstaub auf, daß die Anlage
abgestellt werden mußte. Die Analyse des ausgebauten Kontaktes
ist aus obiger Tabelle zu ersehen. Genau derselbe Kontakt war in
Leuna gleichfalls in einem 200 l-Ofen für die Isobutyl-Polymerisa-
tion verwendet worden. Hierbei wurden gute Ergebnisse erhalten,
ohne daß Verstopfungen auftraten. Die Analyse des bis zur Erschöp-
fung ausgefahrenen Kontaktes ist ebenfalls in obiger Tabelle ange-
führt.

Nach diesem Ergebnis entschloß sich Leuna den Magnesiumphosphat-
kontakt in einem 2 obm-Ofen für die Isobutylpolymerisation ein-
zubauen. Da wir jedoch nicht in der Lage waren, derartige Mengen
in unseren kleinen Apparaturen herzustellen, gaben wir den Auftrag
an die Kontaktmassfabrik in Ludwigshafen weiter. Dieser nach
Leuna gelieferte Kontakt entsprach nicht den Erwartungen. Wir führen
das mindestens zum Teil auf unrichtige Zusammensetzung (siehe obige
Tabelle) und schlechte Aufarbeitung der Kontaktpaste zurück.
Die Herstellungsverschrift von Ludwigshafen lautet folgendermaßen:

In 224 kg 69%ige Phosphorsäure, die sich in einer Vakuum-Rührwanne
befinden, werden 22,2 kg Magnesiumoxyd "Billroth" bei ca. 80° ein-
getragen.

In diese Masse gibt man eine Aufschlammung von

15,2 kg Nieselgur 84
in 50 ltr. Wasser.

Die Masse wird nun unter Rühren bei ca. 120° in Vakuum eingekeimt,
bis sie fest wird. Dies erfordert unter den obigen Bedingungen
ungefähr eine Woche. Der Kuchen wird dann aus der Pfanne herausge-
nommen, geschnitten und eine Vakuumfraktion von 5/10 mm angesiebt.
Es empfiehlt sich, die gebrochenen Körner noch als 24 Stunden lang
bei ca. 100° nachzutrocknen.

Schürke

0761

Ludwigshafen a. Rh.
den 28.8.1947

BP - Kontakt (Polymer-Benzin-Kontakt)

BP-Kontakt dient zur Herstellung von hochwertigen, Klopf-festen Benzin aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Abgaben, Krackgasen und ähnlichen K.W. (C_3 und C_4 -Olefine), Gasol K.W. des Fischersynthese bei 20 at, gewöhnlich bei 200 at.

Herstellung:

Auf 13 kg aktivierte Buchenholzkohle (8-15 mm) werden in einem drehbaren Mischbehälter im Lauf von 15' 5,5 Ltr. konz. (89 %ige) Phosphorsäure (9,6 kg) mittels einer Glasdüse aufgestäubt. Während der Zerstäubung tritt eine Temperaturerhöhung auf 50 - 60°C auf. Nach seiner Abkühlung wird der Kontakt möglichst luftdicht verpackt.

gez. Rabe

Badische Anilin & Soda Fabrik
Ammoniak-Laboratorium
Ludwigshafen a. Rh.

15. Juli 1947

Polymerisationsanlage Schwarzheide.

I. Mitteldruckanlage.

In der Anlage wird aus dem Olefinen des Fischer-Gasols bzw. des Spaltgases Polyterbenzin gewonnen.
Das Gasol steht in flüssigen Zustand unter einem Druck von 30-35 atü zur Verfügung und wird mit einer Kolbenpumpe unter Erhöhung des Druckes auf 30-35 atü über einen Verdampfer und Überhitzer den Kontaktöfen zugeführt. Die 8 Kontaktöfen mit je 1.000 Liter Phosphorsäure-Kohle-Kontakt sind hintereinander geschaltet (3 Öfen 1.000 l, 5 Öfen 1.000 l). Die Befüllung der Öfen ist so eingerichtet, daß zwar ein beliebiger Ofen der acht Öfen als erster befüllt werden kann, daß aber als nächster und letzter Ofen nur die jeweils in zyklischer Reihenfolge folgende Ofen befüllt werden können. Das Gas tritt mit ca. 100° in die ersten Ofen ein und erwärmt sich durch die freierverlaufende Reaktionswärme auf 220°. Durch den Ofen hindurch gehen die Öfen sich abkühlen, in dem Maße wie vor ihrem Eintritt in den nächsten Ofen soweit abgekühlt werden, daß die Temperatur durch die Kontaktwärme nicht weiter als 220° steigt. In den Öfen werden die Gase auf etwa 180° abgekühlt und das gebildete Polymerisat abgetrennt, das von einem Abflusssystem abfließt, dessen Abfluß automatisch verriegelt wird. Die abgetrennten Polymerisate gesammelten Kondensatmenge gehen durch ein Abflußventil, in welchem die Flüssigkeitsebene von 15 auf 15 atü ansteigt wird, in die Abflußleitung, die in den Abflußbehälter III B mündet. Hier wird das Benzin von den polymeren Bestandteilen befreit und durch eine Entspannung von 15 atü auf 0,2 atü der Einzelvorlage III B zugeleitet. Die aus dem Abfluß des letzten Ofens austretenden Gase, die dampffähiges Benzin und die Feststoffe enthalten, werden von 30 atü auf 15 atü entspannt und auf 120° abgekühlt. In Abscheider III C werden die gasförmigen Bestandteile von Kondensat getrennt. Das Kondensat fließt in den Abscheider III C das nicht umgesetzte, vorwiegend Paraffinkohlenwasserstoffe enthaltende Gasol wird nach Polymerisation in einer Kolonne verflüssigt und als Treibgas verwendet.

Stabilisierkolonne. Bei Temperaturen von 195-220°C und 200 atü werden etwa 90 % der Olefine zu Polymerbenzin umgesetzt, also 5 % mehr als in der Mitteldruckanlage.

Das Hochdruckpolymerisat enthält weniger über 220° siedende Anteile als das in der Mitteldruckanlage hergestellte Polymerisat. Es siedet z.B. 93-95 % nach ASTM bis 200°C, der Harztest ist unzulässig hoch, sodaß eine Redestillation notwendig ist. Das spez. Gewicht des gasfreien bei 200° abgeschnittenen Reinbenzins ist 0,733, der Reid-Dampfdruck 0,15-0,18 ata und die Research Oktanzahl 90-100 und die CFR Motor Oktanzahl 82-84.

Aus der nachstehenden Tabelle ist die Zusammensetzung des Polymerbenzins zu ersehen:

Ramananalysen von hydrierten Polymerbenzinen der Schwanzfraktionanlagen mit Hochdruckkontakt.

	70 atü	200 atü
2-Methylbutan	2,0	1,3
n-Pentan	6,0	2,0
2,2-Dimethylbutan	1,7	0
3-Methylpentan	1,4	0
3-Methylpentan	1,7	0,5
n-Hexan	4,5	0
2,3-Dimethylpentan	0,4	10,5
2,4-Dimethylpentan	1,2	4,2
3-Methylhexan	2,0	0
n-Heptan	0,1	0
2,2,3-Trimethylpentan	1,7	0
2,2,4-Trimethylpentan	0,9	2,0
2,3,4-Trimethylpentan	6,0	13,0
2,3-Dimethylhexan	0,5	4,5
2,4-Dimethylhexan	15,5	17,3
3,4-Dimethylhexan	4,0	2,0
3-Methylheptan	2,0	0
4-Methylheptan	2,0	3,1
n-Oktan	2,8	

Eine Identifizierung der höheren Kohlenwasserstoffe mit Hilfe der Ramananalyse war damals noch nicht möglich.

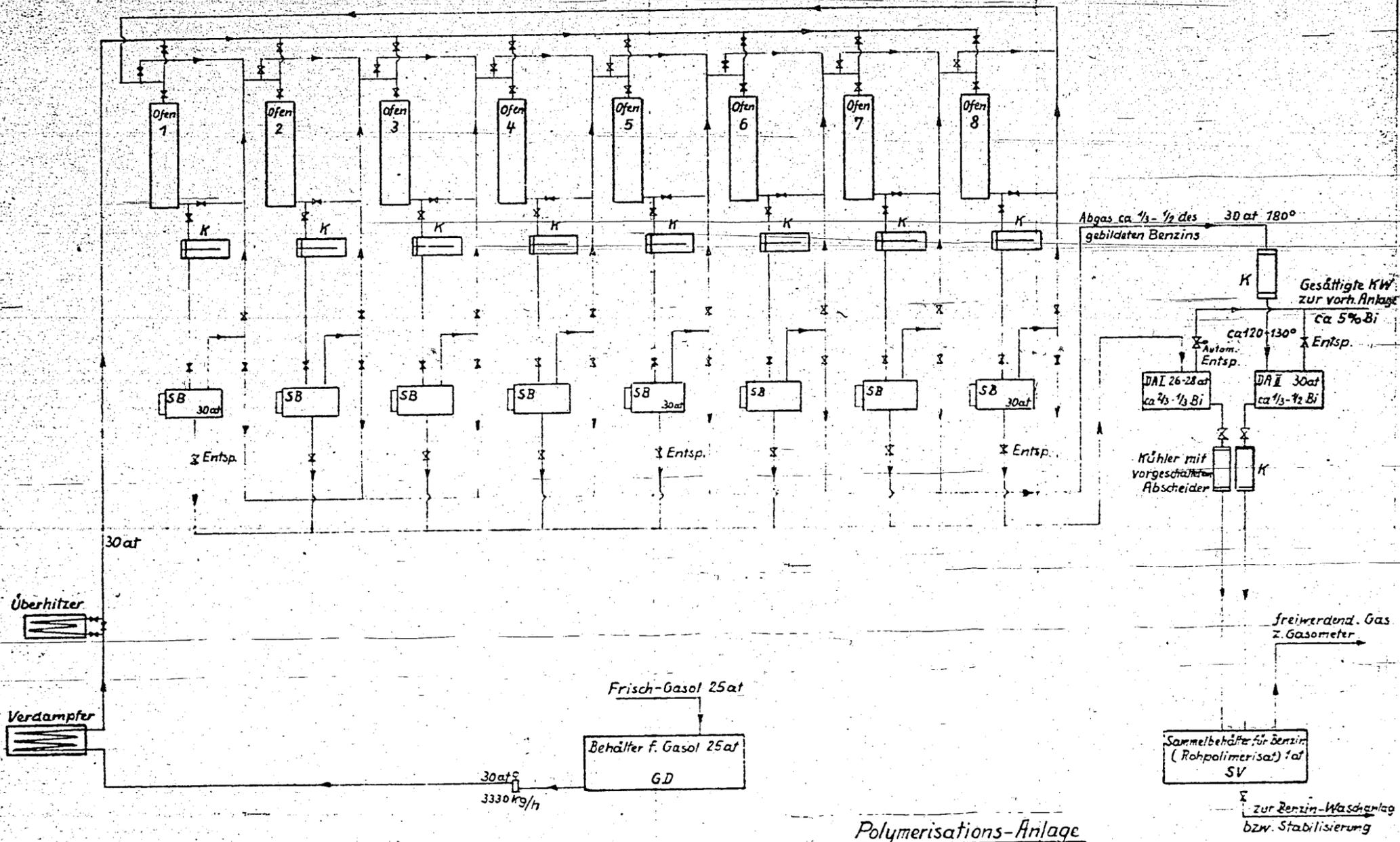
Außer dieser Anlage war noch eine Anlage bei der Gewerkschaft
Viktor in Raubel in Betrieb. (25 tato, 7 Öfen à 200 liter).
Die Konstruktion der Mitteldruckanlage wurde von Pintsch, Berlin
und die der Hochdruckanlage vom Ammoniakwerk Merseburg, Leuna
bezw. Halle, Dortmund, ausgeführt.

gez. Heubner

0766

12

0766



Polymerisations-Anlage

0767

13

Ammoniaklabor Oppau

Journalauszug Nr. 168
vom 11.4.38

Dr. A. M u n c h

Versuche zur homogenen Verteilung von Phosphorsäure auf
aktivierten Holzkohlen (Betrieb einer kontinuierlich
arbeitenden Verteilungsapparatur.)

Versuche zur homogenen Verteilung von Phosphorsäure auf aktivierten Holzkohlen (Entwurf einer kontinuierlich arbeitenden Verteilungsapparatur).

Bei der Bearbeitung der Aufgabe zur gleichmäßigen Verteilung von Phosphorsäure auf Aktivkohlen sind zur Erzielung der Reproduzierbarkeit der Versuche einige Faktoren festzulegen, die einen Einfluß auf die Aufnahmefähigkeit der aktiven Holzkohlen ausüben. Diese Aufnahmefähigkeit ist hauptsächlich abhängig vom Porenvolumen und damit von der Art der Holzkohle und ihrer Aktivierung, von der Korngröße der Kohlepartikel und dem prozentualen Anteil der verschiedenen Korngrößen in einem Gemisch, sowie von dem Feuchtigkeits- und Luftgehalt der Aktivkohle vor der Imprägnierung mit Säure.

Wie sehr unterschiedlich die Verteilung der Kohlekörner auf die verschiedenen Korngrößen und die Verschiebung der Mengenanteile in den einzelnen Korngrößenbereichen durch verschiedene Art der Brechung und Aktivierung ein und derselben Retortenbuchenholzkohle ist, zeigen die Beispiele von Siebanalysen der Tabelle I.

Während in Kleinversuch der unter 4 mm Korndurchmesser betragende Anteil durch die Aktivierung um nur 13.1 Gew.-% von 5.5 % auf 18.6 % zunahm, stieg der entsprechende Anteil im Großversuch infolge der größeren Zerreißung durch Wirbelung um 43.0 % von 0.4 % auf 43.4 %. Je nach der Stärke der Durchwirbelung der Kohlekörner und der Größe des Aktivierungsabbrandes schwankt aber die Zunahme an diesen Zerreißungsprodukten unter 4 mm Durchmesser in weiten Grenzen. So konnten bei einer aktivierten Buchenholzkohle vom Schüttgewicht 143 g pro Liter in einem Fall eine Zunahme von nur 22.9 und in einem anderen von 47.3 Gew.-% festgestellt werden. Die Raumzeitausbeute an Polymerisat ist umso größer, je kleiner die Korngröße der Trägerkohle ist, so daß nach dieser Hinsicht kleinere Partikel erwünscht sind, falls zugleich dafür Sorge getragen wird, daß dieses Material nicht aus dem Kontaktofen weggeschwemmt werden kann. Durch die Vermischung mit größeren Körnern wird die mit abnehmendem Korndurchmesser wachsende

3660

0769

Tabella 1.

Korngröße	1		2		3		4	
	Mit Glattwalzen in Op.195 gebrochen und auf 4-10 mm ϕ abgeseibt.		Aktivierungsprodukt von 1) in Op.196 gebrochen und auf 4-10 mm ϕ verlust 70 in Op.207 abgeseibt Gew.% oder 42 Vol.%. Schüttgewichte 161 g pro l. Ansatz: 1000g		Mit Stachelwalzen in Op.196 gebrochen und auf 4-10 mm ϕ abgeseibt Gew.% oder 42 Vol.%. Schüttgewichte 161 g pro l. Ansatz: 11 = 214g		Aktivierungsprodukt von 3 (im großen Generator in Op.193 akt. Nr.17) Schüttgewicht-143 g pro l (trocken). Ansatz: 1 l = 147,5 g	
	Gew. %		Gew. %		Vol. %	Gew. %	Vol. %	Gew. %
Über 10mm ϕ	1,5		0,5		0	0	0	0
8-10 "	27,7		8,1		37	39,1	6,5	6,2
6-8 "	39,3	93,0%	35,8	81,1%	27	26,4	18,0	18,4
4-6 "	26,0		37,2		35	34,1	32,0	32,1
2-4 "	4,5		16,8		0	0	40,0	39,1
1-2 "	0,1	5,5%	1,1	18,6%	0	0	4,4	4,3
0-1 "	0,1		0,4		0	0	0,0	0
Verlust "	0,8		0,3		1	0,4	0,0	0
	100,0 %		100,0 %		100,0 %	100,0 %	100,9 %	100,1 %

Dichtheit der Lagerung und damit die zunehmende Neigung zur Verbackung und Verklebung und eine eventuelle Verstopfung (nach längerer Versuchsdauer) vermieden.

Da kleinere Körner besser durchaktiviert werden als große, so ist auch aus diesem Grunde mit einer rascheren und größeren Aufnahmefähigkeit gegenüber größeren Partikeln zu rechnen.

Weil für die Versuche der Auftragung von verdünnter Säure die Kenntnis der Sättigungskapazität der Kohlen für Flüssigkeiten von Interesse ist, wurden 2 Proben von je 100 ccm = 14,3 g einer aktivierten getrockneten Buchenholzkohle (Produkt der Spalte 4 von Tabelle 1) 4 Stunden bei 60-70 mm Hg-Druck evakuiert und mit je 100 ccm Wasser übergossen; nach 1/2- bzw. 2-stündigen Stehen wurde das Überschüssige Wasser durch einen Glassinterfilter abgesehen. In beiden Fällen waren 45 ccm Wasser und bei analogen Versuchen mit Tetralin 49 ccm abgesehen worden.

Entsprechende Versuche mit nicht evakuierten, getrockneten Kohlen derselben Sorte ergaben eine Aufsaugung von 39 ccm Wasser; das würde einer maximalen Aufsaugung von 680 g 89%iger H_3PO_4 pro Liter oder pro 14,3 g Kohle entsprechen.

Bei den anschliessend ausgeführten Versuchen (deren Ergebnisse in Tabelle 2 niedergelegt sind) zur gleichmässigen Verteilung von Phosphorsäure auf aktivierten Holzkohlen zeigte sich, dass das zuerst geübte einfachste Verfahren des direkten langsamen Aufgiessens der gewünschten Menge 89%iger Phosphorsäure auf 100 ccm Kohle unter Umrühren der Kohle im Becherglas sich auch noch als ausreichend erwies, um sogar mit 225 89%iger Säure auf 1 Liter Aktivkohle so gleichmässig zu verteilen (Tab. 2, Nr. I a), dass die maximalen Schwankungen der Phosphorsäuremengen vom Mittelwert nicht mehr als $\pm 5,5\%$ der theoretischen Menge 100%iger Säure pro 100 ccm Kohle ausmachten.

Für die Versuche der Tabelle 2 wurden die aus einem Fass entnommenen Kohleproben zur Erzielung möglichst gleichmässiger Verteilung vor der Imprägnierung von Hand gemischt und die Gewichte von je 1 Liter festgestellt. Zur Ermittlung des maximalen Fehlerbereichs wurden von sämtlichen Ansätzen je 10 Proben zu je 100 ccm Kontakt aus der gleichmässig auf dem Tisch ausgebreiteten Gesamtmenge an den verschiedensten Stellen entnommen und sofort gewogen. Die Differenz des höchsten und niedrigsten Gewichts dieses Schnellverfahrens ergibt dann den maximalen Fehlerbereich in Gramm verdünnter Säure pro 100 ccm Kontakt. Das arithmetische Mittel aus den 10 Proben liegt nach der Tabelle meist ziemlich in der Mitte zwischen höchstem und niedrigstem Gewicht. Durch Umrechnung von Δ in 100%ige H_3PO_4 wird der maximale Fehlerbereich Δ_1 in Gramm 100%iger H_3PO_4 pro 100 ccm Kontakt und durch Beziehung von Δ_1 auf die theoretische Menge 100%iger H_3PO_4 pro 100 ccm Kohle der einen Vergleich zwischen allen Versuchen gestattende maximale Fehlerbereich Δ_2 in % der 100%igen H_3PO_4 erhalten, der einen Massstab für die Gleichmässigkeit der Verteilung der Säure darstellt.

In Ermangelung einer noch nicht existierenden Apparatur zur homogenen Verteilung der Säure auf der Kohle waren bisher die für die Anlage Op. 454 erforderlichen 40 l Kontakt in Anteilen von 290 g (= 167 ccm) H_3PO_4 (89%ig) auf je 1 l Kohle hergestellt worden. Nach der Siebanalyse entstand hierbei keine nennenswerte zusätzliche Zerreibung der Kohle.

Tabelle 2

0771

3662

Pr. des Kohle 17 aus Versuchs. Fall 5	89%ige H ₃ PO ₄	100%ige H ₃ PO ₄	H ₂ O Zusatz	aufge- saugte Plu- digkeit	Größtes kleinstes Gewicht von je 100 ccm	in g	in g	mit Mittel aus 10 Proben 100ccm	g vord. Säure pro 100 ccm Koh- le	Maximaler Fehlerbereich in g 100%iger Säure pro 100 ccm Kohle	g der 100% igen Säure auf der Kohle
I a) 1.143(trocken)	224	200	0	129	39,9	37,5	38,8	2,4	2,14	10,7	
I b) 3.456(feucht)	672	200	0	129	37,4	34,1	36,1	3,3	2,93	14,6	
I c) 5.786 "	1120	200	0	129	37,1	32,2	35,1	4,9	4,36	21,8	
I d) 5.767 "	1120	200	500	129	47,8	42,2	45,0	5,6	3,44	17,2	
II a) 1.152	112	100	0	64	26,7	25,2	25,9	1,5	1,34	13,4	
II b) 1.152	112	100	100	164	36,3	33,3	34,7	3,0	1,42	14,2	
II c) 1.152	112	100	200	264	45,5	41,4	43,6	4,1	1,31	15,1	
III a) 5.755	560	100	0	64	27,1	23,8	25,4	3,3	2,94	29,4	
III b) 5.772	560	100	500	164	36,6	32,2	34,5	4,4	2,08	20,8	
III c) 5.790	560	100	1000	264	45,7	40,6	43,1	5,1	1,63	16,3	

Dieses primitive, diskontinuierliche Mischverfahren (maximaler Fehlerbereich unter 10%) wurde aber schon ungenauer, wenn man die Kohle in Anteilen von je 3 l (F.14,6%) oder gar 5 l (F.21,8%) mit Säure mischen wollte, wie ein Vergleich von Versuch I a-c) der Tabelle zeigt. Weiterhin muss bei der grossen und raschen Aufsaugfähigkeit der Kohle die Gleichmässigkeit der Verteilung einer Flüssigkeit umso schlechter werden, je geringer das Volumen der aufzutragenden Menge wird, wie ein Vergleich von I a) bei 200 g 100%iger H_3PO_4 pro 1 l Kohle (F.10,7%) mit II a) bei 100 g 100%iger H_3PO_4 pro 1 l Kohle (F.13,4%) oder von I c) bei 1 kg 100%iger H_3PO_4 pro 5 l Kohle (F.21,8%) mit III a) bei 0,5 kg 100%iger H_3PO_4 pro 5 l Kontakt (F.29,4%) zeigt.

Einen Fortschritt bezüglich gleichmässigerer Verteilung der Säure stellte hierzu schon die Verdünnung der Säure mit Wasser vor der Auftragung auf der Kohle dar. Diese Methode wird umso genauer, je näher das Volumen der verdünnten Säure an das der maximalen Aufsaugfähigkeit der Kohle (Sättigungskapazität) heranreicht. Während die zunehmende Verdünnung nach II a - c) bei der Auftragung auf je 1 l Kohle noch keine nennenswerte Verbesserung der Verteilung erkennen lässt, macht sich dies nach III a - c) sehr stark bemerkbar, wenn gleich je 5 l Kohle in einer Portion imprägniert werden sollen. Bei gleicher Menge 100%iger Säure bewirkt die zunehmende Verdünnung von 64 über 164 auf 264 ccm Flüssigkeit pro 1 Kontakt bereits eine Herabsetzung des maximalen Fehlerbereichs von 29,4 über 20,8 auf 16,3%. Mit anderen Worten heisst das, dass man in gewissen Grenzen ohne Verschlechterung der Gleichmässigkeit der Säureverteilung durch zunehmende Verdünnung der Säure in der Lage ist, 1. bei gleicher Menge 100%iger Säure pro Liter Kontakt eine wachsende Menge Kohle auf einmal zu imprägnieren oder 2, bei gleichem Volum Kohle eine ständig geringer werdende Menge Säure aufzubringen.

Das Verfahren der Säureverdünnung hat aber den grossen Nachteil, dass das zugesetzte Wasser nach der Imprägnierung der Kohle wieder entfernt werden muss, was z.B. durch Verdampfen aus dem Kontakt heraus im Vakuum-Trockenschrank bei 120-130°C ^{30-40 mm} möglich ist. Abgesehen davon, dass dieses Arbeiten auch diskontinuierlich vor sich geht, ist es aber unständlicher und teurer als der Weg der direkten Imprägnierung der Kohle mit konzentrierter Säure.

Um aber für technische Produktionsanlagen laufend z.B. 30 cbm Kohle
täglich herzustellen, wäre es dringend erwünscht, eine konti-
nuierlich, rasch, einfach und billig arbeitende Apparatur zu be-
sitzen. Da auf Grund eingezogener Erkundigungen eine derartige Ein-
richtung anscheinend noch nicht existiert, wurden verschiedene Ap-
parate in Erwägung gezogen, wie z.B. solche mit rotierendem, hori-
zontal liegendem und mit Abstreiferarm versehenem Teller oder mit
laufendem Band, auf dem die Kohle kontinuierlich unter einer Ver-
stäubungs-Düse oder einem anderen Säureverteiler hindurchgeführt
wird. Da aber die Kohle hierbei ruht und nur einseitig von oben
mit Säure bestäubt wird, sind diese Formen noch nicht als besonders
zweckmäßig zu bezeichnen. Ausführungsformen, bei denen das laufende
Band oder der Teller wie ein Schüttelrad in so stark vibrierende
Bewegung versetzt werden, daß die Körner während der Bestäubung
durcheinander wirbeln, dürften zu kompliziert sein.

Beschreibung der vorgeschlagenen Apparatur.

Es wird nun eine in beiliegender Skizze dargestellte Apparatur in
Vorschlag gebracht, welche die Anforderungen an rasches, kontin-
uierliches Arbeiten, einfache Handhabung und große Wirtschaftlichkeit
mit einer Bewegung der Kohlepartikel während der Bestäubung mit 89%
iger H_2PO_4 verbindet.

Das einfache Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß man die akti-
vierten Kohlepartikel durch einen senkrecht stehenden Einfülltrich-
ter mit Förderschnecke von veränderlicher Umdrehungszahl in der ge-
wünschten Menge pro Zeiteinheit kontinuierlich in eine schwach ge-
neigte rotierende Trommel einführt und mittels einer über der Ein-
fallstelle befindlichen, variabel einstellbaren Düse die erforder-
liche Säuremenge pro Zeiteinheit daraufspritzt. Das konstante Zuflie-
ßen der Säure kann nach bekannten Methoden z.B. durch Druckluft
oder durch die eigene Schwere einer Flüssigkeitssäule von konstant
einsetzbarer Höhe geschehen. Die für die Verstäubung zweckmäßig-
ste Form der Düse werden am besten die Versuche ergeben. Die aus
einem gegen kalte, konzentrierte Phosphorsäure korrosionsbeständigen
und stabilen Material (z.B. Remanit-Stahlblech, Kupferblech oder ver-
silbertem gewöhnlichen Blech) gefertigte Zylinderwand der Trommel
nimmt beim Rotieren die Kohlepartikel eine Strecke mit und läßt sie
durch die eigene Schwere wieder zurückfallen. Durch die beständig

0774

einstellbare Größe des Neigungswinkels, den die Zylinderachse mit der Horizontalen bildet, läßt sich zugleich eine mehr oder weniger rasche automatische Fortbewegung der Kontaktkörner nach dem tiefsten Ende der Trommel hin erzielen. Mittels Luftmotor kann man die Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel in weiten Grenzen variabel einstellen. Die Länge, Rotationsgeschwindigkeit und Neigung der Trommel bestimmen die Verweilzeit der Kohle in der Trommel. Bei der großen Aufsaugfähigkeit der Kohle (etwa 680 g 89%ige H_3PO_4 pro Liter nicht evakuierter Kohle) und der nur etwa 150-300 g pro Liter Kohle betragenden Säuremenge, die aufgetragen werden muß, geschieht das Aufsaugen ziemlich rasch und die Verweilzeit der Kohle in der Trommel bis zu ihrem Trockenwerden kann daher relativ kurz gewählt werden. Der fertige Kontakt fällt anschließend sogleich in ein bereitstehendes Transportfaß. Falls die glatte Zylinderwand der Trommel die Körner noch nicht ausreichend durcheinanderrollen lassen sollte, kann man auch senkrecht zur Zylinderwand und parallel zur Achse



etwa 1 cm hohe Blockwände im Abstand von 10 cm anbringen, welche die Kohleteilchen beim Rotieren abher hinauf mitnehmen oder man kann die Zylinderwand parallel der Längsachse gewellt ausbilden.

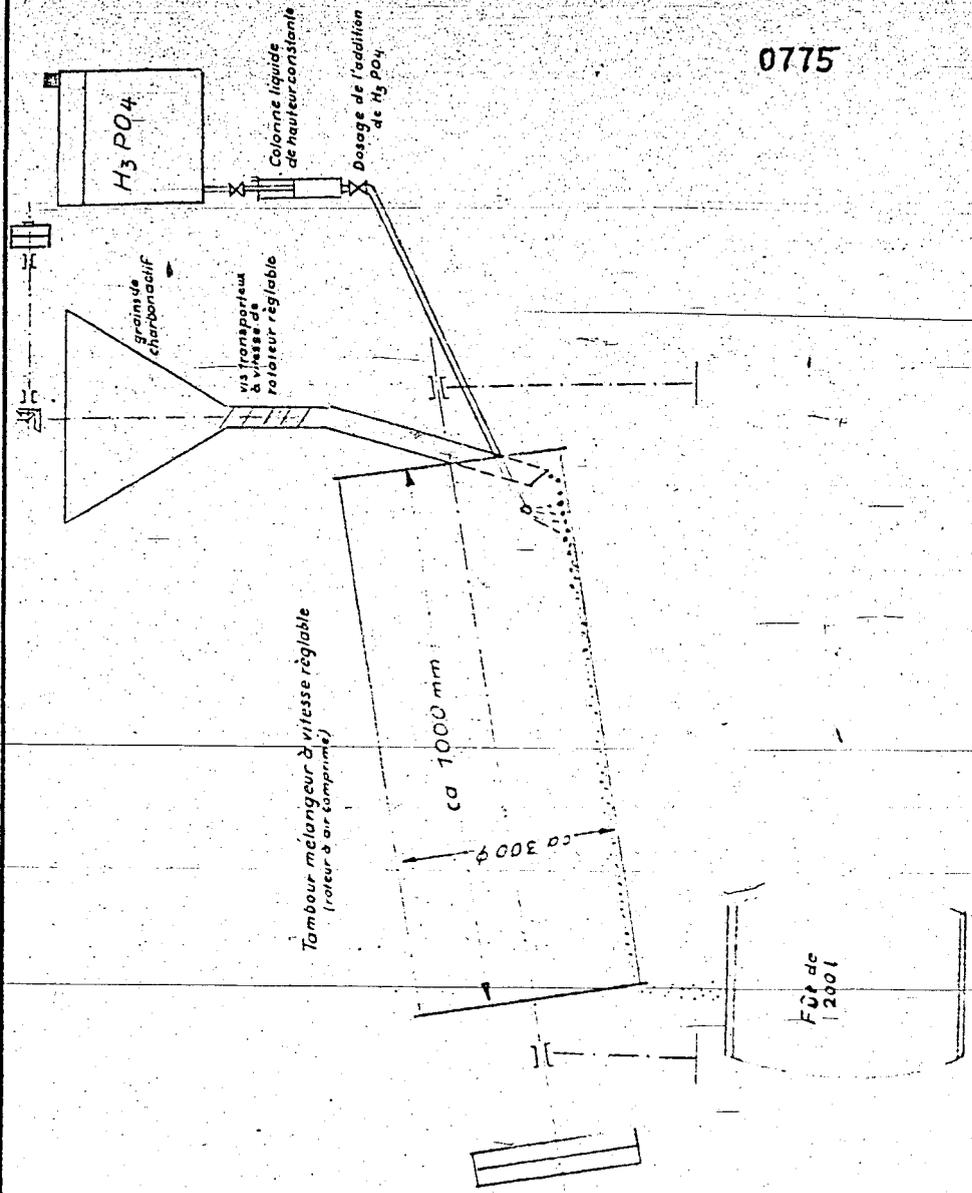
Die Art der Durchmischung und Fortbewegung der Kohlekörner in einer Trommel ist eine der schonendsten und verursacht ein Minimum an unerwünschter Zerreißung, so daß sich ein Nacharbeiten des fertigen Kontaktes erübrigen dürfte.

Durch den Bau einer Apparatur, wie sie oben beschrieben wurde, wäre in einer Reihe von Versuchen die günstigste Umdrehungszahl der Trommel und die optimale Zuführungsgeschwindigkeit von Kohle und Säure festzulegen und der jetzt noch nicht genau vorauszusagende Grad der erzielbaren, homogenen Verteilung der Säure auf der Kohle durch Analysen festzustellen. Jedenfalls wird jedoch die Verteilung hiermit besser sein als durch Apparate mit ruhender Kohle. Eine Trommel von nur 30-40 cm Durchmesser und etwa 1 m Länge wird pro Tag wenigstens einige Kubikmeter Kontakt herzustellen gestatten.

W. Künz

Hausbach

0775



1/1016 25000, 11, 42

L. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein

Probst

Urtabdruckschutz nach DIN 34

0776

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung der untersuchten Proben:	MOZ
23) ^{x)}	reines, unvermisches "Ubstädter-Benzin"	39,5
24)	" " " " + 0,025% Pb	50,0
25)	" " " " + 0,050% "	61,5
26)	" " " " + 0,075% "	68,5
27)	" " " " + 0,100% "	71,5
28)	reines, unvermisches "Leuna-Benzin 5058"	60,5
29)	" " " " + 0,025% Pb	70,5
30)	" " " " + 0,050% "	75,0
31)	" " " " + 0,075% "	77,5
32)	" " " " + 0,100% "	79,0
33)	reines, unvermisches "Pflaiger-Benzin Leuna 2"	68,0
34)	" " " " + 0,025% Pb	77,5
35)	" " " " + 0,050% "	81,5
36)	" " " " + 0,100% "	84,5

x) Zum Vergleich der Bleiempfindlichkeit von gewöhnlichen Benzinsorten mit nicht hydriertem und anhydriertem Polymerbenzin (Versuch 1-4) sind die Versuche 23-36 nachträglich ausgeführt worden; sie mußten mit frischen Sendungen von Leuna-Benzin 5058 und Ubstädter-Benzin angestellt werden, deren Oktanzahlen um 0,5 resp. 3,0 Einheiten niedriger liegen als diejenigen des in Versuch 1-22 benutzten Leuna-Benzins 5058 und des Ubstädter-Benzins. Die zugehörigen Kurven von Blatt 9 wurden demnach für Leuna-Benzin 5058 aus Versuch 1-22 mit CFR-Motor um 1,0 und für Ubstädter-Benzin um 3/2 Einheiten bei ihrem Beginn höher liegen.

Abkürzungen: 1) Polymerbenzin = Pobi; 2) Bleitetraäthyl = Pb; 3) Motor-Oktanzahl = MOZ; 4) Research-Oktanzahl = ROZ; 5) Blending-Wert = Bl.-W
6) Das Ubstädter-Benzin ist als Beispiel eines "straight-run"-Benzins von niedriger Oktanzahl herangezogen worden, es stammt aus Erdöl von Ubstadt bei Bruchsal in Baden.

Ammoniaklaboratorium Oppau

Journalauszug Nr. 169
14. April 1938

0777

Dr. G. H. H. H. H.

Über das Klopfverhalten von Fischersas-Polymerbenzin

0778

Über das Klopfverhalten von Fischer-Gas-Polymerbenzin.

Dr. K. K. K.

Zur Erläuterung der Tabelle 1) (vergl. Anhang) mögen die folgenden Ausführungen und Schlussfolgerungen dienen:

Die Bleiempfindlichkeit - ausgedrückt in der Steigerung der Oktanzahlen bei Zusatz von 0,1 % Bleitetraäthyl (abgekürzt "Pb") 1) - ist bei dem nichthydrierten Polymerbenzin mit 5,0 MOZ- (Steigerung von 82,5 auf 87,5) und 8,5 ROZ-Einheiten (Steigerung von 96,5 auf 105,0) wesentlich geringer als bei dem aufhydrierten Produkt mit 16,5 MOZ- (Steigerung von 77,0 auf 93,5) und allerdings nur 16,5 ROZ-Einheiten (Steigerung von 74,5 auf 91,0); die durch die Aufhydrierung bedingte Herabsetzung der Oktanzahlen wird aber ziemlich weitgehend wieder durch die höhere Bleiempfindlichkeit des aufhydrierten Benzins ausgeglichen, so daß im Endeffekt eine Verbesserung der Klopfestigkeit resultiert, die durch Aufhydrierung und Blei-Zusatz immer noch + 6 MOZ-Einheiten (Steigerung von 87,5 auf 93,5) ausmacht, während - in ROZ-Einheiten ausgedrückt - allerdings sogar eine Verschlechterung um 14 ROZ-Einheiten (Herabsetzung von 105,0 auf 91,0) eintritt. Das heißt mit anderen Worten, daß das Polymerbenzin (abgekürzt "Pobi") 2) durch Aufhydrieren und gleichzeitigen Zusatz von "Pb" für seine Verwendung als Fliegerbenzin - auch besonders hinsichtlich der durch die Aufhydrierung bewirkten Verbesserung der Lagerbeständigkeit - verbessert wird, daß aber für seine Verwendung als Autobenzin - wofür die Oktanzahlen nach der Research-Methode einen Maßstab darstellen - die Hydrierung sich trotz des Zusatzes von "Pb" bezüglich der Klopfestigkeit ungünstig auswirkt. Ferner zeigt sich bei allen Versuchen mit Blei-Zusatz auch hier die bekannte Erscheinung, daß die ersten Zusätze von 0,025 % "Pb" relativ die größte Oktanzahlsteigerung bewirken, während die größeren Mengen von 0,05 und 0,1 %

1) Bleitetraäthyl: Abk. = Pb

2) Polymerbenzin: Abk. = Pobi

eine zunehmend kleiner werdende zusätzliche Steigerung im Gefolge haben.

Die durch Zusätze gleicher Mengen "Pb" bewirkten Erhöhungen der Motor- und Research-Oktanzen bei Mischungen aus "Pobi" einerseits und gewöhnlichen Benzinsorten andererseits werden um so größer, je weniger Klopfwert das Benzin ist, wie folgende Tabelle 2 klar erkennen läßt. Bei allen Beispielen jedoch erweist sich ein Zusatz von "Pb" hinsichtlich der Klopfwertverbesserung als günstig.

Tabelle 2

Versuchs-Nr.	Zusammensetzung d. Proben	Spalte 1		Spalte 2		Spalte 3		Spalte 4		Spalte 5		Spalte 6	
		MOZ	MOZ	Steigerung in MOZ-Einh.	Probe +0,1% Pb in MOZ	Steigerung in MOZ-Einh.	Probe +0,1% Pb in ROZ	Steigerung in ROZ-Einh.					
1	Pobi	82,5	87,5	5,0	96,5	105,0	8,5						
2	" aufhydriert	77,0	93,5	16,5	74,5	91,0	16,5						
3	25% Pobi + 75% Leuna-Benzin (MOZ = 61,0; ROZ = 62,5)	71,0	86,0	15,0	74,5	89,5	15,0						
4	25% Pobi aufhydriert + 75% Leuna-Benzin	64,0	83,5	19,5	65,0	83,5	18,5						
5	25% Pobi + 75% Ubstädter- Benzin (MOZ = 42,5; ROZ = 41,5)	62,0	81,0	19,0	63,0	80,4	17,4						
6	25% Pobi aufhydriert + 75% Ubstädter-Benzin	49,5	76,5	27,0	50,5	76,0	25,5						
7	25% Pobi + 75% Brabag- Benzin (MOZ = 42,0; ROZ = 42,0)	60,5	79,0	18,5	60,5	84,5	24,0						
8	25% Pobi aufhydriert + 75% Brabag-Benzin	53,0	76,5	23,5	50,5	78,0	27,5						

In Spalte 2 und 5 zeigt der Vergleich der Oktanzen der Gemische mit aufhydriertem "Pobi" mit jeweils den zugehörigen Zahlen der Mischungen mit nichthydriertem Pobi, daß nur bei den unvermischten aufhydrierten und mit Pb-Zusatz versehenen "Pobi" die Motor-Oktanzen über derjenigen des entsprechenden nicht aufhydrierten

Produkt (87,5) liegt, während bei allen anderen Vergleichspaaren die Oktanzahlen der Produkte mit aufhydriertem Polymerbenzin tiefer liegen. Hieraus ergibt sich die Folgerung, daß für die Verbesserung der Klopfestigkeit von Benzinsorten mit niedrigeren Oktanzahlen in Gegenwart von Bleitetraäthyl nur das nicht aufhydrierte oder allenfalls ein partiell hydriertes "Pobi" in Frage kommt.

Die Mischungsverhältnisse 25:75, sowie 50:50 und 75:25 Vol% entsprechen einer Steigerung der zugesetzten Menge "Pobi" bei Beziehung auf ein und dieselbe Menge gewöhnliches Benzin im Verhältnis 1:3:9; die hierdurch erzielten Steigerungen der Motor- und Research-Oktanzahlen sind in Tabelle 3 angeführt. Die stärkste Klopfwertverbesserung wird analog den Versuchen mit Bleizusatz stets mit den ersten 25 Vol% Zusatz von nichthydriertem "Pobi" erzielt. Die mit Zusätzen von hydriertem "Pobi" erreichten Steigerungen der Oktanzahlen folgen nicht dieser Regel und liegen meist ziemlich beträchtlich unter den entsprechenden Zahlen, die mit Zusätzen von nichthydriertem "Pobi" erzielt werden.

Tabelle 3

Vers. Nr.	Zusammensetzg. d. Mischgg.	Steigerg. d. Oktanzahlen b. Verw. von			
		nichthydr. "Pobi"		hydr. "Pobi"	
		MOZ-	ROZ-	MOZ-	ROZ-Einh.
1	25 Vol% Pobi+75 Vol% Leuna-Benzin	10,0	12,0	3,0	2,5
2	50 " " +50 " " "	5,0	10,0	4,5	3,0
3	75 " " +25 " " "	4,0	7,5	5,0	3,0
4	25 " " +75 " Leuna -Benzin	19,5	21,5	7,0	9,0
5	50 " " +50 " " "	15,5	14,5	9,0	7,5
6	75 " " +25 " " "	2,0	12,5	9,0	8,0
7	25 " " +75 " Brabag-Benzin	18,5	18,5	11,0	8,5
8	50 " " +50 " " "	10,0	14,0	7,5	8,5
9	75 " " +25 " " "	7,5	13,0	8,0	8,0

0781

Wenn eine Verbesserung von gewöhnlichen Benzinsorten allein durch "Pobi" ohne "Pb"-Zusatz erwünscht ist, dann kommt ebenfalls nur nicht hydriertes "Pobi" in Frage, wie das auch deutlich ein Vergleich der Blending-Werte (siehe Tab.1, Versuch 5, 9 und 10) bei Zusätzen von nicht hydriertem und aufhydriertem "Pobi" erkennen läßt. Die erforderliche Lagerbeständigkeit muß in solchen Fällen unter Umständen durch Inhibitoren bewirkt werden.

Die Menge des "Pobi"-Zusatzes dürfte nach Tabelle 3 für hochwertigeres Benzin, wie z.B. für Leuna-Benzin mit der MOZ = 61,0, bei einem Mischungsverhältnis von 1 Teil "Pobi" + 3 Teile Leuna-Benzin (MOZ-Steigerung von 10 Einheiten) wirtschaftlich am günstigsten liegen, weil ein höherer Zusatz, wie z.B. von 3 Vol.Tl. "Pobi" auf 3 Vol.Tl. Leuna-Benzin trotz der 2-fachen Zusatzmenge zur Verbesserung der gleichen Menge Leuna-Benzin nach Versuch 2 nur eine zusätzliche Klopfwertverbesserung von 5 Einheiten bewirkt, was den 6. Teil der Klopfwertverbesserung - ausgedrückt in MOZ-Einheiten - entspricht, die man erhalten müßte, wenn die Oktanzahl-Steigerung proportional dem "Pobi"-Zusatz wäre. Hierdurch soll aber keinesfalls zum Ausdruck gebracht werden, daß bezüglich der motorischen Leistungssteigerung eine Mischung von 3 Vol.Tl. "Pobi" mit 3 Vol.Tl. Leuna-Benzin nur die Hälfte an zusätzlicher Leistungsverbesserung von derjenigen einer Mischung von 1 Vol.Tl. "Pobi" mit 3 Vol.Tl. Leuna-Benzin bewirkt, weil bekanntlich eine Oktanzahl-Steigerung von z.B. 80 auf 90 Einheiten eine höhere Leistungssteigerung bei voller Ausnutzung der Klopfestigkeit des Benzins im Gefolge hat als eine rein zahlenmäßig gleichgroße Erhöhung von z.B. 70 auf 80 Einheiten.

Bei einem schlechteren Benzin hingegen, wie z.B. bei Ubstädter-Benzin (MOZ = 42,5), verursacht eine Zugabe von 1 Vol.Tl. "Pobi" zu 3 Vol.Tl. Ubstädter-Benzin eine Heraufsetzung der MOZ von 42,5 auf 62,0 und ein Zusatz von 3 Vol.Tl. "Pobi" zu 3 Vol.Tl. Ubstädter-Benzin eine weitere Verbesserung von 62,0 auf 77,5, während bei den gleichen Mischungsverhältnissen mit Leuna-Benzin die Steigerung von 61 über 71 nur auf 76 erfolgt, so daß hiernach bei dem schlechteren Benzin durch die relativ starke Erhöhung der MOZ in der 2. Mischungsstufe ein Mischungsverhältnis von 3:3 Vol.Tl. wirtschaftlich eher tragbar erscheint. Da bei jeder Benzinsorte die Verhältnisse anders gelagert sein dürften, kann für den Einzelfall eine Entscheidung über das günstigste Mischungsverhältnis

das auch von einer Reihe anderer Faktoren, wie Mengen der vorhandenen Mischungs-komponenten, Verwendungszweck, Absatzmöglichkeit usw. bestimmt wird, nur nach Berücksichtigung aller Momente gefällt werden.

Besonders günstig liegen die Umstände, wenn ausser "Pobi" auch ein Zusatz "Pb" gestattet ist. Während nach Tabelle 2) bei reines "Pobi" ein Zusatz von 0,1% "Pb" die MOZ nur von 82,5 auf 87,5 steigert, kann nach Versuch 3) noch mit einer Mischung von 1 Vol. Tl. "Pobi" zu 3 Vol. Tl. Leuna-Benzin eine Erhöhung der MOZ von 71,0 auf 86,0 erzielt und damit ein Fliegerbenzin von beinahe derselben Oktanzahl wie das aus reinem "Pobi" (87,5), jedoch nach den bisher aus der USA-Literatur bekannt gewordenen Ergebnissen von höchst wahrscheinlich wesentlich besserer Lagerbeständigkeit erreicht werden. Mit anderen Worten heisst das, dass man eine gegebene Menge Fischergas-Polymerbenzin (mit 0,1% "Pb") mit Leuna-Benzin auf das 4fache Volumen strecken kann, ohne die Klopffestigkeit dieser Mischung (mit 0,1% "Pb") nennenswert zu verschlechtern. Bei dem Mischungsverhältnis 2:2 wird durch den gleichen Pb-Zusatz vermutlich die MOZ von 90,0 noch überschritten; dasselbe gilt sogar für das schlechte Ubstädter Benzin.

Für das zur Zeit noch nicht lagerbeständige Benzin nach der Fischersynthese (=Brabag-Benzin), bei dem in wenigen Monaten ein Abfall der MOZ von 55 auf 38 eintrat, kann man vorläufig noch keine sicheren Angaben machen.

Die zu der vorstehenden Arbeit benutzten Kraftstoffe haben den Siedebereich der Auto-Benzine; so siedet z.B. das Polymerbenzin (ASTM-Analyse) bei 68-202°C. Legt man zur Gewinnung eines besonders hochwertigen Fliegerbenzins - etwa für Jagdflugzeuge - jedoch das Fliegerbenzin "Leuna 2" (Siedebereich 52-136°C und MOZ = 68,5) statt gewöhnliches Leuna-Benzin (MOZ = 61,0) den Mischversuchen mit einem Pobi vom gleichen Siedebereich zu Grunde, so ist nach den zur Zeit noch laufenden Versuchen und nach den folgenden Vergleichstabelle mit einer weiteren Steigerung der Oktanzahlen zu rechnen.

Tabelle 4.

0783

	M O Z	Nach Zusatz von 0,10% "Pb" M O Z
1a) Ubstadter-Benzin	42,5	ca. 74
b) 25 Vol.% Pobi + 75 Vol.% Ubstadter Benzin	62,0	81,0
c) 50 " " + 50 " " " "	72,5	-
2a) Leuna-Benzin 5058	61,0	80,0
b) 25 Vol.% Pobi + 75 Vol.% Leuna-Benzin 5058	71,0	85,0
c) 50 " " + 50 " " " " 5058	76,0	(> 90)
3a) Fliegerbenzin "Leuna 2"	68,5	83,0

In absehbarer Zeit werden nach Errichtung der geplanten Anlagen auch in Deutschland so große Mengen Polymerbenzin zur Verfügung stehen, daß z.B. bereits durch das Fischergas-Polymerbenzin allein die Benstoffbasis sowohl für das gewöhnliche Fliegerbenzin von der Motor-Oktananzahl 87, auf welches zur Zeit die meisten Flugmotoren in Europa eingestellt sind, als auch für ein besonders hochwertiges Fliegerbenzin zu militärischen Zwecken beträchtlich erweitert wird. -

Die in der Anlage beigefügten Kurvenblätter 1-9 geben die in der Tabelle 1) zusammengestellten Oktananzahlen in ihren gegenseitigen Beziehungen besonders übersichtlich wieder und zwar:

- Blatt 1) Oktananzahlen nach der "Research"-Methode für alle Mischungsverhältnisse im Bereich von z.B. 100 Volum-Teilen Leuna-Benzin und 0 Vol.Tl. Pobi bis zu 0 Vol. Tl. Leuna-Benzin und 100 Vol.Tl. Pobi und zwar entsprechend auch für Mischungen von Pobi einerseits und Ubstadter-Benzin, sowie Brabag-Benzin andererseits;
- Blatt 2) Oktananzahlen nach der "Motor"-Methode für dieselben Mischungsverhältnisse wie auf Blatt 1;
- Blatt 3) Wiedergabe der Bleiemfindlichkeit - ausgedrückt in "Research"-Oktananzahlen - im Zusammensetzungsbereich von 6,00 bis 0,10% Bleitetraäthyl
- zu 100%igem Pobi
 - zu einer Mischung von 25 Vol.% Pobi + 75 Vol.% Leuna-Benzin 5058
 - zu einer Mischung von 25 Vol.% Pobi + 75 Vol.% Ubstadter Benzin
 - zu einer Mischung von 25 Vol.% Pobi + 75 Vol.% Brabag-Benzin;

0784

Blatt 4) Wiedergabe der Beziehungen von Blatt 3, jedoch in "Motor"-Oktanzahlen ausgedrückt.

Blatt 5-8) Ausführung der Versuche wie in den entsprechenden Blättern 1-4) mit dem ["]einzigsten Unterschied, das überall das gewöhnliche Pobi durch ein aufhydriertes Pobi ersetzt werden ist.

Blatt 9) Wiedergabe der Bleiemfindlichkeit (in MOZ) - im Zusatzbereich von 0,00 bis 0,10% "Pb" - von technisch hergestelltes Benzinsorten verschiedener Klopfestigkeit zum Vergleich mit derjenigen eines Fischer-gas-Polymerbenzins im nicht hydrierten und aufhydrierten Zustand.

(Zusammenfassung

- 8 -)

0785

Zusammenfassung.

- 1) Vergleichende Zusammenstellung der Motor- und Research-Oktan-zahlen (mit den Blending-Werten) von Fischer-gas-Polymerbenzin aus der Anlage Op. 454 in nicht hydriertem und aufhydriertem Zustand und zwar für sich allein und in verschiedenen Mischun-gen mit Leuna-Benzin 5058, Ubstätter-Benzin und Brabag-Benzin und der bei der Bestimmung der Bleiempfindlichkeit von einigen dieser Mischungen bei Zusätzen verschiedener Mengen von Blei-tetra-äthyl erhaltenen Oktanzahlen.
- 2) Erzielung der höchsten "Motor"-Oktanzahl (= 93,5) der Tabelle 1 durch vollständige Aufhydrierung von reinem Fischer-gas-Polymerbenzin und Zusatz von 0,2% Bleitetraäthyl, daher zur direkten Verwendung als Fliegerbenzin geeignet.
- 3) Die wirtschaftlich zweckmäßigste Verwertung des Polymerbenzins besteht in der Ausnutzung seines hohen Blending-wertes im nicht hydrierten Zustand zur Eigverbesserung von gewöhnlichen Ben-zinarten zwecks Verwendung im Autotrieb und von Fliegerben-zinen bei zweckmäßig gleichzeitigem Bleizusatz.
- 4) Die Mischung aus 1 Volumteil Polymerbenzin (MOZ = 82,5) und 3 Volumteilen Leunabenzin (MOZ 61,0) ergibt die MOZ = 71,0 und nach Zusatz von 0,1% Bleitetraäthyl beinahe dieselbe Oktanzahl (MOZ = 86,0) wie reines 100%iges Polymerbenzin nach Zusatz von 0,1% "Pb". (MOZ = 87,5).
- 5) Eine noch höhere Oktanzahl als 87,5 wird z.B. 1 Volumteil Poly-merbenzin und 1 Volumteil Leuna-Benzin (MOZ der Mischung 76,0) nach Zusatz von 0,1% "Pb" ergeben. Allerdings würde die nach Ziffer 4) durch Leuna-Benzin erzielbare "Streckung" eines gege-benen Polymerbenzin-Vorrates auf die 4-fache Menge Fliegerbenzin von praktisch der gleichen Klopfestigkeit und sogar noch besse-rer Lagerbeständigkeit nach Ziffer 5) durch die Anstrengung noch höherer Klopfestigkeit auf die 2fache Menge vermindert werden.
- 6) Zur Erzielung von Fliegerbenzinsorten noch besserer Klopfestig-keit für speziell militärische Zwecke laufen zur Zeit Unter-suchungen mit Mischungen aus Fliegerbenzin "Leuna 2" (MOZ=68,5)

3678

0786

und Polymerbenzin im Verhältnis 3:1 und 1:1 unter Zusatz von
0,1% Bleitetraäthyl.

W. G. M. M. M.

Tabelle 1

0787

Die Oktanzahlen von Versuch 1-22 wurden mit dem CFR-Motor und von Versuch 23-36 mit dem I.G.P. 36-Motor, der etwa um 1/2 Einheit niedrigere Werte gegenüber dem CFR-Motor liefert, von Technischen Prüfstand Oppau bestimmt.

Nr. des Versuchs Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeiten

Nr. des Versuchs	Zusammensetzung der untersuchten Flüssigkeiten
1)	reines Polymerbenzin ¹⁾ (Fraktion 0-200°C.)
2)	Pobi + 0,025% Pb ²⁾
3)	" + 0,050" "
4)	" + 0,100" "
5)	25 Vol% Pobi + 75 Vol% Leuna-Benzin (5058) MOZ=61,0; ROZ=62,5
6)	" " " + " " " " + 0,025 % Pb
7)	" " " + " " " " + 0,050 " "
8)	" " " + " " " " + 0,100 " "
9)	50 Vol% Pobi + 50 Vol% Leuna-Benzin (5058)
10)	75 " " + 25 " " "
11)	25 Vol% Pobi + 75 Vol% Ubstadter ⁶⁾ -Benzin MOZ=42,5; ROZ=41,5
12)	" " " + " " " " + 0,025 % Pb
13)	" " " + " " " " + 0,050 " "
14)	" " " + " " " " + 0,100 " "
15)	50 Vol% Pobi + 50 Vol% Ubstadter ⁶⁾ -Benzin
16)	75 " " + 25 " " " "
17)	25 Vol% Pobi + 75 Vol% Brabag-Benzin MOZ=42,0; ROZ=42,0
18)	" " " + " " " " + 0,025 % Pb
19)	" " " + " " " " + 0,050 " "
20)	" " " + " " " " + 0,100 " "
21)	50 Vol% Pobi + 50 Vol% Brabag-Benzin
22)	75 " " + 25 " " "

0788

Nr. des Versuches	Ergebnisse mit nicht 1)				Ergebnisse mit auf- 1)			
	MOZ ³	MOZ- BL.W. ⁵	ROZ ⁴⁾	ROZ- BL.W.	MOZ	MOZ- BL.W.	ROZ	ROZ- BL.W.
1)	82,5	-	96,5	-	77,0	-	74,5	-
2)	85,5	-	101,0	-	86,5	-	83,0	-
3)	86,5	-	102,5	-	90,0	-	87,0	-
4)	87,5	-	105,0	-	93,5	-	91,0	-
5)	71,0	101	74,5	111	64,0	73	65,0	73
6)	79,5		83,0		74,5		73,5	
7)	83,0		86,0		79,5		79,0	
8)	86,0		89,5		83,5		83,5	
9)	76,0	91	84,5	107	68,5	76	68,0	74
10)	80,0	86	92,0	102	73,5	78	71,0	74
11)	62,0	121	63,0	128	49,5	71	50,5	78
12)	73,0		72,5		63,0		61,5	
13)	77,0		78,0		72,0		69,0	
14)	81,0		82,4		76,5		76,0	
15)	72,5		77,5		58,5		58,0	
16)	79,5		90,0		67,5		66,0	
17)	60,5	116	60,5	116	53,0	86	50,5	76
18)	72,5		71,5		67,0		63,0	
19)	76,0		78,5		72,5		70,5	
20)	79,0		84,5		76,5		78,0	
21)	70,5		74,5		60,5		59,0	
22)	78,0		87,5		68,5		67,0	