

Oberhausen-Holten, den 29. Juli 1938.
RB BL II V/Stg.

Herrn Prof. Martin.

Betr.: Eigenschaften der Primärprodukte aus Thorium- und Magnesium-Thoriumkontakten (vergl. meinen Bericht vom 17. Juni 1938).

In meinem Vorbericht vom 17. Juni 1938 habe ich bereits ausgeführt, daß sich die Primärprodukte aus Magnesium-Thoriumkontakten nicht von denen der Gesamtanlage unterscheiden, da vor allem der Olefingehalt der Benzinkohlenwasserstoffe innerhalb der Grenzen liegt, die auch für die Gesamtanlage angesetzt werden müssen. Inzwischen wurden auch die motorischen Eigenschaften der AK-Benzine und Gesamtbenzine bestimmt, die ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen mit den entsprechenden Zahlen der Gesamtsynthese übereinstimmen.

Im Folgenden werden die Unterlagen zusammengestellt, die über die Untersuchung der Primärprodukte an Einzelöfen und an der Gesamtanlage bisher festgestellt worden sind. Es handelt sich hierbei

- 1.) um die Zusammenstellung der Abhängigkeit der Oktanzahl der Primärprodukte der Gesamtanlage vom Siedeverhalten,
- 2.) um die Zusammenstellung der gleichen Daten für Einzelöfen und
- 3.) um die Untersuchung von Einzelfractionen der Benzine bestimmter Öfen im Vergleich mit den entsprechenden Eigenschaften der Benzine aus der Gesamtanlage.

Bei der Abhängigkeit der Oktanzahl der Primärprodukte vom Siedeverhalten handelt es sich in erster Linie darum, festzulegen, in welcher Weise die Oktanzahl mit dem Siedeverhalten in Beziehung gesetzt werden kann. Wie aus den unten angeführten Zahlen hervorgeht, ist die Siedekunnsiffer (SKZ)

die das mittlere Siedeverhalten wiedergibt, die einzige allgemein anwendbare Größe, während der 95 % Siedepunkt und das Siedeende nur dann benutzt werden können, wenn die Produkte in vollkommen gleichartiger Weise abgeschieden werden. Für AK-Benzine beispielsweise bekommt man eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung der einzelnen Daten, wenn man den 95 % Punkt anwendet (vergl. Tabelle 1); vergleicht man dagegen AK-Benzin mit Fraktionen aus dem Gesamtprodukt, so geben der 95 % Punkt und das Siedeende keinen genügenden Anhaltspunkt. z.B. wurden an zwei Tagen bei dem Benzin aus dem Druckofen II folgende Zahlen gefunden:

Ofen II vom 8./9.7. NVA.

	Dampfdruck	95 %	Siedeende	SKZ	O.S.
AK-Benzin	0,78	143	163	76	53
Gesamtbenzin Fraktion bis 150°	0,74	140	157	87	47
Gesamtbenzin bis 200°	0,73	133	202	100	42

Ofen II vom 27./28.5.38 NVA.

AK-Benzin	0,75	165	182	90	54,5
Gesamtbenzin Fraktion bis 150°	0,72	147	153	90	53,5
Gesamtbenzin bis 200°	0,73	199	202	111	40

Aus den vorstehenden Zahlen ergibt sich unzweifelhaft, daß nur die SKZ in einem linearen Zusammenhang mit der Oktanzahl steht.

Bei der Beurteilung der Primärprodukte handelt es sich weiter darum, ob die beim Betrieb der Normaldruck-Synthese stets zu beobachtenden Differenzen im Olefinegehalt irgendeinen Einfluß auf die Oktanzahl haben und ob sich die im Laufe

der letzten Monate angestiegene Zahl der Mg-Th-Kontakte auf den Olefingehalt ausgewirkt hat. In der Tabelle I sind daher AK-Bensine aus der Produktion vom Juni 1937 bis Juli 1938 zusammengestellt worden, in der auch die Olefingehalte, bestimmt mit Phosphorperoxyd-Schwefelsäure nach Kettwinkel, aufgenommen wurden. Die Zahlen ergeben keinen Anhaltspunkt dafür, daß der Olefingehalt in einer Beziehung zur Anzahl der Mg-Th-Kontakte bei der Synthese steht. Man kann sich weiter leicht davon überzeugen, daß auch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Olefingehalt und Oktanzahl besteht, obwohl Schwankungen von 33 bis 45 % auftreten. Bei größeren Differenzen im Olefingehalt ist selbstverständlich eine Beziehung zur Oktanzahl vorhanden, doch kann sie sich in vorliegenden Falle nicht ausweisen, da die Fehlergrenze sowohl der Olefinbestimmung als auch der Oktanzahlbestimmung verhältnismäßig hoch ist. Diese Tatsache ergab sich, als die Bensine mit gleichen Siedekennziffern zusammengefaßt wurden, um eine mittlere Oktanzahl für jede einzelne KZ festzustellen. Aus Tabelle II, in der die erhaltenen Mittelwerte enthalten sind, geht hervor, daß in einzelnen Fällen Differenzen bis zu ± 4 Oktaneinheiten auftreten. Über alle Zahlen hinweg ist die Fehlergrenze annähernd ± 2 Oktaneinheiten. Für besseren Übersicht wurden die erhaltenen Mittelwerte graphisch aufgetragen (Fig. 3). Es ergibt sich ein ziemlich geradliniger Abfall der Oktanzahl.

Für die Bensine in den höheren Siedebereichen wurden AK-Bensin und Kondensatöl gemischt und bis zum gewünschten Siedende abdestilliert. Die Oktanzahlen ordnen sich auch in diesen Falle, wie aus Tabelle III und Fig. 3 zu ersehen ist, gut in die Kurve der AK-Bensine ein, d.h., bei höheren SKZ fällt die Oktanzahl in schwach gekrümmter Kurve ab. Ähnliche Bensine sind auf etwa den gleichen Dampfdruck stabilisiert, und falls in Original nicht genügend Butan enthalten war, wurde noch zusätzlich Butan gegeben. Die chemische Behandlung der Bensine der Normaldruck-Synthese mit einem SE von 200°

Über Bleicherde ergibt eine Erhöhung von etwa 6 Punkten, d.h., die Bensine mit einer SKZ von 115 bis 120 kommen in Mittel von 45 - 46 Oktaneinheiten auf etwa 52. Diese Erhöhung bei Normaldruck-Bensin steht in guter Übereinstimmung mit der in meinem Bericht vom 21. Juli 1938 festgelegten Beobachtung, daß die Olefine, die bei der Normaldruck-Synthese entstehen, nicht rein endständig sein können, sondern bereits zum großen Teil mittelständig und zum kleineren Teile auch bereits verzweigt sein müssen. Die chemische Behandlung kann daher nur dann eine größere Erhöhung bringen, wenn eine merkliche Verzweigung bei dieser Behandlung eintritt, eine Frage, die noch nicht restlos geklärt ist, die aber noch untersucht wird, indem die Bensine vor und nach der Behandlung hydriert werden, da auf diesem Wege am leichtesten eine evtl. stattfindende Verzweigung der Kohlenstoffketten gefunden wird.

Auf der gleichen Tabelle III sind auch die für die Einzelöfen erhaltenen Zahlen zusammengestellt. Es handelt sich um 5 Öfen, deren Einzeldaten bezüglich Temperatur, Betriebszeit, Belastung usw. ebenfalls in der Tabelle enthalten sind. Wie aus der Figur 3 hervorgeht, ordnen sie sich bis auf wenige Punkte gut auf die Kurve der Bensine der Gesamtanlage ein. Besonders auffällig ist das Gesamtbensin mit einem Siedende von 200° vom Ofen 122, das bei einer SKZ von 120 eine Oktanzahl von 36 hat gegenüber einem normalen Wert von 45. Bei der chemischen Behandlung über Bleicherde ergab dieses Bensin dann aber wieder den gleichen Wert, der auch mit Bensinen aus der Gesamtanlage erhalten wurde. Es ist also nicht von der Hand zu weisen, daß eine gewisse Abhängigkeit der chemischen Konstitution der Bensine von Kontakt, Lebensdauer oder Fahrweise des Ofens besteht. Diese Frage wird noch weiterhin eingehend geprüft.

Bei der genauen Untersuchung der Bensine aus den Öfen 41, 43, 21 u. 124, deren Ergebnisse in den Tabellen 4 - 15 und Fig. 1 u. 2 zusammengefaßt dargestellt sind, fällt der

Ofen 21 deutlich heraus, da er in Olefingehalt, Jodzahl, Anilinpunkt und spez. Gewicht sich merklich von den übrigen Öfen unterscheidet. Es war daher besonders auffällig, daß sich bei der Untersuchung der motorischen Eigenschaften kein Unterschied ergab, d.h., daß trotz niedrigen Olefingehalten die gleiche Abhängigkeit von der SKZ wie bei den übrigen Öfen gefunden wurde. Die auf etwa gleichem Lebensalter sich befindenden Öfen 41 und 43, von denen 41 ein Magnesium-Thoriumofen und 43 ein reiner Thoriumofen ist, unterscheiden sich ebenfalls im Olefingehalt und in der Jodzahl, die beide für den reinen Thoriumofen höher liegen. Es handelt sich hierbei aber nur um Schwankungen, die auch bei der Gesamtsynthese beobachtet werden, wie besonders deutlich aus Fig. 1 u. 2 hervorgeht, in denen die Jodzahlen und Olefingehalte der einzelnen Öfen gegen die entsprechenden Zahlen des Gesamtprimärproduktes aufgetragen sind.

Zusammenfassend kann man bezüglich des Verhaltens der Benzine aus Magnesium-Thoriumkontakten sagen, daß sie im motorischen Verhalten in keiner Weise von den Produkten der Gesamtanlage abweichen, daß infolgedessen auch bei der Gesamtanlage kein Einfluß des steigenden Gehaltes an Magnesium-Thoriumkontakten festzustellen ist und daß Schwankungen des Olefingehaltes von 10 % absolut gerechnet, bedeutungslos sind. Die SKZ steht in einer eindeutigen Beziehung zur Oktanzahl der Benzine.

Vauw

Bdr.: Hr. Dir. Hagemann,
" " Alberts,
Betriebskontrolle.

MfG

Prüfung veranlaßt
den 10. Juni 1938.

003344

010

Herrn Prof. Martin

Vorbericht über die Eigenschaften der Primärprodukte
aus Thorium- und Magnesium-Thorium-Kontakten.

Zur Beurteilung des Wertes der Magnesium-Thorium-Kontakte ist neben den anderen Daten über Lebensdauer, Aktivität usw. auch eine Untersuchung ihrer Primärprodukte hinsichtlich Siedeverhalten und Eigenschaften erforderlich. Wir haben daher in den letzten Wochen einige vergleichende Untersuchungen bei Magnesium-Thorium-Kontakten und reinen Thorium-Kontakten vorgenommen, über die im folgenden kurz berichtet werden soll. Da ein Vergleich nur dann einen praktischen Wert hat, wenn die Produkte unter gleichen Voraussetzungen untersucht werden, wurde grundsätzlich in folgender Weise vorgegangen:

1. Untersuchung von stabilen A.K. Bensin
2. Feinfraktionierung von Gesamtprodukt und Untersuchung scharf geschnittener Fraktionen

1.) Das in der Versuchs-A-Kohle anfallende Rohbensin wurde erst nach der Stabilisierung analysiert. Diese Stabilisierung wurde in der Form durchgeführt, daß bei einer Destillation an einer Widmerkolonne die bei Zimmertemperatur nicht flüchtigen Anteile abgetrennt und bei -10° und -70° kondensiert wurden, während die bei 20° kondensierten Anteile nicht, um einen Dampfdruck von 0,7 bis 0,75 einzustellen, so wurde soviel von der -10° Fraktion (Butan-Butylen) zugesetzt, bis dieser Wert erreicht war. Die in Tabelle I zusammengestellten Werte sind in dieser Weise ermittelt worden. Zum Vergleich sind einige in verschiedenen Zeitabständen der Großanlage entnommene Produkte eingefügt worden, die einerseits zeigen, daß in der Großanlage in stabilisierten AK-Bensin Schwankungen im Olefingehalt auftreten können, die über den Unterschied zwischen Ofen A1 und A2 weit hinausgehen, die aber andererseits auch ergeben, daß diese Unterschiede keinen Einfluß auf das motorische Verhalten, konntlich an der Oktanzahl, haben.

003245 011

Größere Unterschiede im Olefingehalt ergeben sich lediglich zwischen Ofen 21 und Ofen 41, (Magnesium-Thorium-Kontakt) die aber, wie aus Tabelle I hervorgeht, auf das ganz verschiedene Alter der Ofen zurückgeführt werden müssen. Der junge Kontakt hydriert etwas stärker als der ältere Kontakt. Ofen 122 vom 7.3.38 muß wohl bei dieser Betrachtungsweise ausscheiden, da es sich erstens um einen der ersten Magnesium-Thorium-Kontakte gehandelt hatte und außerdem ein Fadenkorn-Kontakt war. Es zeigt sich aber, daß die stärker hydrierende Wirkung nicht unbedingt mit den jungen Mg-Kontakten verbunden sein muß. Der entsprechende Vergleich der reinen Thorium-Kontakte ebenso wie das motorische Verhalten müssen noch geklärt werden.

2.) Zu grundsätzlich den gleichen Ergebnissen wie in 1) kommt man bei der Feinfraktionierung des Gesamtproduktes und Untersuchung der scharf geschnittenen C₅-, C₆- usw.-Kohlenstoffen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Produkt der Gesamtanlage und auf das von Einzelöfen. Die hier besonders interessierenden Jodzahlen und Olefingehalte sind in Fig. I und II zusammengestellt. Man sieht, daß zwar die Jodzahlen und Olefingehalte der einzelnen Fraktionen des Ofens 43 (reiner Thorium-Kontakt) höher liegen als die Werte des Vergleichsofens 41 (Magnesium-Thorium-Kontakt), daß aber 41 fast vollständig mit dem Mittelwert aus der Gesamtanlage zusammenfällt, also 43 deutlich höher liegt als der Durchschnitt der Öfen. Auch sind die Unterschiede nicht so groß, daß man einen Einfluß auf die Oktanzahl erwarten könnte.

Der jüngere Ofen 21 zeigt auch hier wieder bei die zu erwartenden Ergebnisse, das starke Abfallen von Jodzahl und Olefingehalt in allen Fraktionen.

Die Untersuchungen werden, wie bereits oben erwähnt, fortgeführt und möglichst noch ein junger Thorium-Kontakt untersucht und das motorische Verhalten des Benzins der Einzelöfen festgelegt.

Dir. H. Dir. Dr. Hagemann,
H. Dir. Alberts.

Kuhn