

gestellt wird.

3. Zur Durchführung von Reparaturen kann man die Lauge meist in den Waschturmsumpf oder in die Kolonne als Vorratsbehälter entleeren.

III. Untersuchungsmethoden für Alkacidlaugen.

1. Auskochung. (Regeneration der Lauge im Laboratorium).

100 ccm der zu untersuchenden Lösung werden durch Einleiten von CO_2 gesättigt und in ein 600 ccm- Becherglas (normale Form) gegeben, einige Bimsteinstücke von 3 - 5 mm Korngrösse zugegeben und auf einem Asbestdrahtnetz über der Bunsenflamme $\frac{1}{2}$ Stunde in starkem Kochen gehalten. Nach dem Abkühlen wird die Lösung von den Siedesteinen abgegossen und das Becherglas und die Steine mit etwas destilliertem Wasser gespült, das man dann zur Lösung gibt. Sie wird durch Zufügen von destilliertem Wasser vollends auf 1,200 bzw. auf das spezifische Gewicht eingestellt, das für die Untersuchung benötigt wird. Die Dichtemessung geschieht bei 20°C . Man muss dazu Spindeln benutzen, die man auf ihre Zuverlässigkeit genau geprüft hat, da die gewöhnlichen käuflichen Spindeln oft grosse Differenzen aufweisen.

2. Gaswerte. (Gasinhalte der Laugen).

Der Gaswert (Blindwert) gibt an, wieviel Volumina gasförmige Säuren ($\text{H}_2\text{S}, \text{CO}_2, \text{HCN}$) in einem Volumen Lösung enthalten sind. Gaswert = $\frac{\text{Vol. Gas}}{\text{Vol. Lauge}}$

Eine gemessene Lösungsmenge wird mit einem Überschuss an Säure geschüttelt und das dabei frei werdende Volumen an gasförmigen Säuren gemessen. Es wird die von Scheibler entwickelte Apparatur zur Bestimmung des Carbonatgehaltes von Böden verwendet. Ihre Anordnung geht aus der beigefügten Skizze 1 hervor.

Je nach Grösse des Gaswertes werden eine bestimmte Anzahl von ccm, meist 5, in den Aussenraum der Flasche F gegeben und 10 ccm destilliertes Wasser zum Abspülen und Verdünnen zugefügt.

In das innere Einsatzrohr der Flasche füllt man 10 ccm 50%ige H_2SO_4 , stellt die Verbindung mit der Apparatur her durch Aufsetzen des Gummistopfens mit Schlauch und setzt die Flasche in ein Wasserbad von Zimmertemperatur. Es muss dabei sorgfältig darauf geachtet werden, dass nichts von der Säure zu der Lauge im äusseren Raume der Flasche tritt.

Nach drei Minuten hat die dünnwandige Flasche F und ihr Gasraum die Temperatur des Bades angenommen. Nun wird bei offenem Hahne H_1 und H_2 durch Heben des Niveaufässes N in der Messröhre M das Niveau auf Null gestellt, wobei es sich in dem Rohr R_2 in der gleichen Höhe einstellt. Jetzt wird H_1 geschlossen und die Flasche F geschüttelt. Sofort entwickelt sich das Gas, das den Flüssigkeitsspiegel in M nach unten drückt. Mit Hilfe der Niveau-Flasche hält man den Stand in R_2 stets gleich hoch. Nach kurzem Schütteln (etwa $1/2$ Minute) ist die Gasentwicklung beendet. Die Flasche F wird nun 3 Minuten im Bade temperiert, worauf nach Gleichstellung der Spiegel in R_2 und M das entwickelte Gasvolumen in M abgelesen wird. Die Division dieses Volumens durch das angewandte Lösungsvolumen ergibt den Gaswert.

Die Anbringung von Korrekturen aus Barometerstand und Temperatur erübrigen sich beim Arbeiten im Laboratorium, da sie kleiner sind, als die Genauigkeit der Methoden.

3. Absorptionswert (Absorptionsleistung der Lauge).

Der Absorptionswert ist ein Mass für die Menge an gasförmigen Säuren, die eine Lösung in kurzer Zeit aufzunehmen in der Lage ist.

Indem man die kurze Zeit von 2 Minuten wählt, erhält man eine ungefähre Parallele zu der nutzbaren Beladbarkeit der Lauge bei der Gaswaschung im Waschturm.

Die Lösung wird mit 100%igem CO_2 geschüttelt und das absorbierte Volumen bestimmt. ^{x)}

Die Einzelheiten der Apparatur gehen aus der Skizze 2 hervor.

In die 100 ccm fassende Flasche F aus Glas oder Aluminium werden je nach Absorptionsvermögen 5 oder 10 ccm der zu untersuchenden nach a.) ausgekochten Lösung gegeben und 10 Glasperlen der üblichen Grösse (5 - 6 mm $\varnothing$) eingefüllt. Diese haben den Zweck, Zähigkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Lösungen auszugleichen und ein gleichmässiges

x) Bei der Dik-Lauge, welche eine nur auf H_2S -Absorption eingestellte Lauge darstellt, muss man anstatt mit CO_2 mit H_2S schütteln.

Schütteln der Lösung zu bewirken. Die Flasche wird nun durch einen Gummistopfen mit Durchbohrung und Vakuumschlauchzuführung verschlossen. Durch eine Spiraldrahtklammer wird der Stopfen auf der Flasche festgehalten, die auf eine Schüttelvorrichtung montiert wird. Deren Dimensionen gehen aus der Skizze 2 hervor. Die Schüttelvorrichtung wird durch einen Elektromotor mit 270 Auf- und Abbewegungen pro Minute bewegt. Um die Flasche F zu evakuieren, wird eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Nach beendetem Evakuieren schliesst man die Flasche durch Umstellen des Dreiwegehahnes H_1 ab und spült die Leitung bis zum Hahne H_2 mit gasförmigen CO_2 aus der Bombe aus. Nun wird das Messgefäß M unter gleichem Niveau in N und M mit 600 ccm CO_2 gefüllt.

Die Schüttelmaschine wird durch Einschalten des Elektromotors auf 270 Touren pro Minute gebracht und durch Umstellen der Hähne H_1 und H_2 Kohlensäure in die Flasche strömen gelassen. Sofort steigt die Sperrflüssigkeit im Gefässe M hoch und man hebt die auf einer Stativstange leicht bewegliche Flasche N so hoch, dass N und M gleiches Niveau ist. Nach 2 Minuten schütteln schliesst man M ab und stellt das verschwundene Volumen fest. Nach Abzug des Leerraumes der Flasche (Inhalt nach Aufsetzen des Stopfens minus Volumen der eingefüllten Lösung und der Glasperlen) ergibt das durch Absorption verschwundene Gasvolumen. Dieses durch die angewandten ccm Lösung dividiert ergibt den Absorptionswert.

4. Sättigungswert (Abbildung 2).

Er gibt ein Mass für die Beladbarkeit einer Lauge. Er entspricht etwa dem Gesamtgasgehalt einer Lauge im Betrieb, nachdem sie sich im Waschturm aufgesättigt hat. Theoretisch entspricht er somit der Summe von Absorptionswert + Gaswert. In der Praxis ergeben sich infolge der Ungenauigkeiten der Methode Differenzen.

Die Lösung von a), mit welcher der Absorptionswert bestimmt wurde, wird mit Säure geschüttelt und das freigemachte Gasvolumen bestimmt.

Vom Inhalt der Flasche F werden nach Bestimmung des Absorptionswertes je nach der Stärke der Absorption 2 bis 10 ccm abpipettiert. Diese werden in der Scheibler-Apparatur genau so behandelt, wie dies unter b) bei Bestimmung des Gas-

wertes beschrieben ist.

Das entwickelte Gasvolumen dividiert durch das angewandte Volumen Lösung ergibt den Sättigungswert.

5. Korrosionsprobe.

Zur Prüfung dient ein Metallstück, das mit einer Nummer oder einem anderen Kennzeichen versehen ist. Die Kanten des Bleches werden zweckmässig durch Feilen leicht geglättet, um die beim Schneiden entstandenen Grate zu entfernen. Die Probe wird vor und nach dem Versuch genau gewogen. Da nach längerer Versuchsdauer sich öfter Krusten und dergl. bilden, werden die Proben nach dem Versuch zuerst mit destilliertem Wasser kalt gewaschen und dann kurz gekocht. Nachdem die Stücke nötigenfalls mit einer weichen Bürste mechanisch gesäubert wurden, sind sie zur Wägung fertig.

Die Korrosion wird nach der Gewichtsabnahme der Bleche und dem Aussehen der Proben beurteilt.

Ausführung der Korrosionsprobe:

Ein 500 ccm- Rundkolben, der einen Rückflusskühler trägt, wird mit 100 ccm Lösung versetzt, in welche das zu prüfende Stück gelegt wird. Der Kolben wird in ein auf 130°C gehaltenes Ölbad gesetzt und drei Tage erhitzt. Die sich verflüchtigenden Wasserdämpfe kondensieren im Rückflusskühler und kommen wieder in die Lösung zurück, sodass das spez. Gewicht der Lösung stets konstant bleibt.

Es muss dafür gesorgt werden, dass keine Luft durch den Kühler oben eintritt, in den Kolben gelangt und der Sauerstoff einen Angriff durch die Lösung vortäuscht. Man muss die Apparatur deshalb gegen Luft abschliessen, am besten durch ~~eine~~ Tauchung und Überleiten eines langsamen Stickstoffstromes.

IV. Geruch und Giftigkeit des Schwefelwasserstoffs.

1. nach Ullmann II.9., S. 354 (umgerechnet)

	<u>ccm im obm</u>	<u>Vol %</u>
Schwelle der Geruchswahrnehmung	0.14	
ohne Folgen 6 Stunden ertragbar	78 - 128 = 0.008 - 0.013	
ohne Folgen 1 Stunde ertragbar	170 - 255 = 0.017 - 0.026	
Geruch nicht mehr unangenehm	198 - 283 = 0.020 - 0.028	
in $\frac{1}{2}$ - 1 Stunde lebensgefährlich	355 - 496 = 0.036 - 0.050	
in $\frac{1}{2}$ - 1 Stunde tödlich	425 - 580 = 0.043 - 0.058	
sofort tödlich	850 - 1980 = 0.085 - 0.2	

2. nach Bell und Hall, Chemistry and Industry, 55. 89 (1936)

Grenze der Geruchswahrnehmung	0.13	
schwacher Geruch, gerade wahrnehmbar	0.77	
leicht wahrnehmbarer Geruch	4.6	
starker aufdringlicher Geruch	27.0	
leichte Anzeichen von Augenentzündung nach einer Stunde	50 - 100 = 0.005 - 0.01	
deutliche Anzeichen von Augenentzündung nach einer Stunde	200 - 300 = 0.02 - 0.03	
gefährlich nach einer halben Stunde	500 - 700 = 0.05 - 0.07	
sofort bewusstlos, -lebensgefährlich-	700 - 1000 = 0.07 - 0.10	
in wenigen Minuten tödlich	1000 - 2000 = 0.1 - 0.2	

Warnung vor Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff ist ein sehr giftiges Gas, das eingeatmet sehr rasch zu den schweren Vergiftungserscheinungen führt. Schwefelwasserstoff riecht nach faulen Eiern und ist in diesem Falle kaum giftig. Der Geruch kann jedoch auf unachtsame Sicken hinweisen.

Schwefelwasserstoff in harter Form riechen kann durch den Geruch nicht mehr wahrgenommen werden und ist daher besonders gefährlich!

Erste Vergiftungserscheinungen: Schwindel, Kopfschmerzen, Erbrechen, Bruststille, Bewußtlosigkeit.

Hilfsmassnahmen bei Schwefelwasserstoffvergiftung.

1. Gaschutzgerät anlegen und den Vergifteten von der Gefahrenzone entfernen! (Der Helfer soll möglichst Sauerstoffgerät oder Prellluftmaske benutzen!)
2. Bei Bewußtlosigkeit mit schlechter Atmung:
 - a) ohne jeden Zeitverlust künstliche Atmung, wenn möglich Verwendung von Sauerstoffgeräten!
 - b) sofortige Einspritzung von Kobelin unter die Haut (nur im Rettungsschrank.)
3. Feuerwehr (Auf-Nr. 333) und Arzt (Auf-Nr. 110) benachrichtigen! Vergiftete müssen sofort zum Arzt gefahren werden!

Kennzeichnung von Schwefelwasserstoff-Leitungen

Gelb-rotes Band und das Zeichen „H₂S“ oder gelber Aufstrich.

Verhalten bei Arbeiten in Schwefelwasserstoff-Betrieben

Aufenthalt möglichst auf der Seite der Anlage, die durch Wind frische Luft herbeiführt. Bei Gefahr des plötzlichen oder ungeschätzten Aufstiehs unter Apparaten oder Leitungen, die Schwefelwasserstoff enthalten, denn Schwefelwasserstoff ist schwerer als Luft und senkt sich zu Boden!

Verlebs-Überwachung: Gasmaske mit gelb-rotem, gelb-blauem oder gelb-braunem Filter. Bei Ausströmen größerer Gasströme sofort umhängen und sofort ablegen, wenn Schwefelwasserstoff-Geruch bemerkt wird. Bei Ausströmen größerer Gasströme sofort umhängen und sofort ablegen, wenn Schwefelwasserstoff-Geruch bemerkt wird. Bei Ausströmen größerer Gasströme sofort umhängen und sofort ablegen, wenn Schwefelwasserstoff-Geruch bemerkt wird.

Andere Arbeiten an H₂S-Apparaten oder Rohrleitungen dürfen nur auf ausdrückliche Anweisung des Meisters in Angriff genommen werden. Dabei ist nur das auszuführen, was der Meister angeordnet hat.

Bei diesen Arbeiten stets Prellluftmasken oder Sauerstoffgeräte benutzen und deren richtige Funktion mit Sauerstoffgerät ausgerüsteten Feuerwehrmann überwachen lassen!

Früh ausgebaute Teile von Apparaten oder Rohrleitungen enthalten oft Schwefelwasserstoff entwickelnde Stoffe, die bei der Arbeit in Angriff genommen werden.

Reinma Werke, den 1. Oktober 1935.

Die Betriebsführung

Alkacid-Waschanlage

1205

Mengen und Analysen.

Datum.....

Zeit	Gas m ³ /h	Lauge		Dampf t/h			Aus- treiber- gas m ³ /h	H ₂ S in g S/m ³		CO ₂ +H ₂ S in Vol. %	
		m ³ /h	Spez. Gew. bei 20°C	Kocher	direkt	gesamt		Roh- gas	Rein- gas	Roh- gas	Rein- gas
6 ⁰⁰											
7 ⁰⁰											
8 ⁰⁰											
9 ⁰⁰											
10 ⁰⁰											
11 ⁰⁰											
12 ⁰⁰											
13 ⁰⁰											
14 ⁰⁰											
15 ⁰⁰											
16 ⁰⁰											
17 ⁰⁰											
18 ⁰⁰											
19 ⁰⁰											
20 ⁰⁰											
21 ⁰⁰											
22 ⁰⁰											
23 ⁰⁰											
24 ⁰⁰											
1 ⁰⁰											
2 ⁰⁰											
3 ⁰⁰											
4 ⁰⁰											
5 ⁰⁰											

Tagesmengen

Gas m ³	
Austreibergas m ³	
Lauge m ³	
Dampf t	

Tagesmittelwerte

H ₂ S im Rohgas	g S/m ³
H ₂ S im Reingas	g S/m ³
(CO+H ₂ S) im Rohgas	%
(CO+H ₂ S) im Reingas	%

Alkacid-Waschanlage

1206

(Drucke und Temperaturen)

Datum.....

Zeit	Drucke				Temperaturen der Lauge				Austreiber- gas.	Lauge- stände	
	mm Wasser		atü		Wäscher Eingang °C	Wäscher Ausgang °C	Kolonne Eingang °C	Kolonne Ausgang °C	Temp. nach Konden- sator °C	Wäscher	Kolonne
	vor dem Wäscher	nach dem Wäscher	Kolonne Sumpf	Kolonne Ausgang							
6 ⁰⁰											
7 ⁰⁰											
8 ⁰⁰											
9 ⁰⁰											
10 ⁰⁰											
11 ⁰⁰											
12 ⁰⁰											
13 ⁰⁰											
14 ⁰⁰											
15 ⁰⁰											
16 ⁰⁰											
17 ⁰⁰											
18 ⁰⁰											
19 ⁰⁰											
20 ⁰⁰											
21 ⁰⁰											
22 ⁰⁰											
23 ⁰⁰											
24 ⁰⁰											
1 ⁰⁰											
2 ⁰⁰											
3 ⁰⁰											
4 ⁰⁰											
5 ⁰⁰											

Wasserzähler

um 10⁰⁰
morgens

Hochdruckwasser

Niederdruckwasser

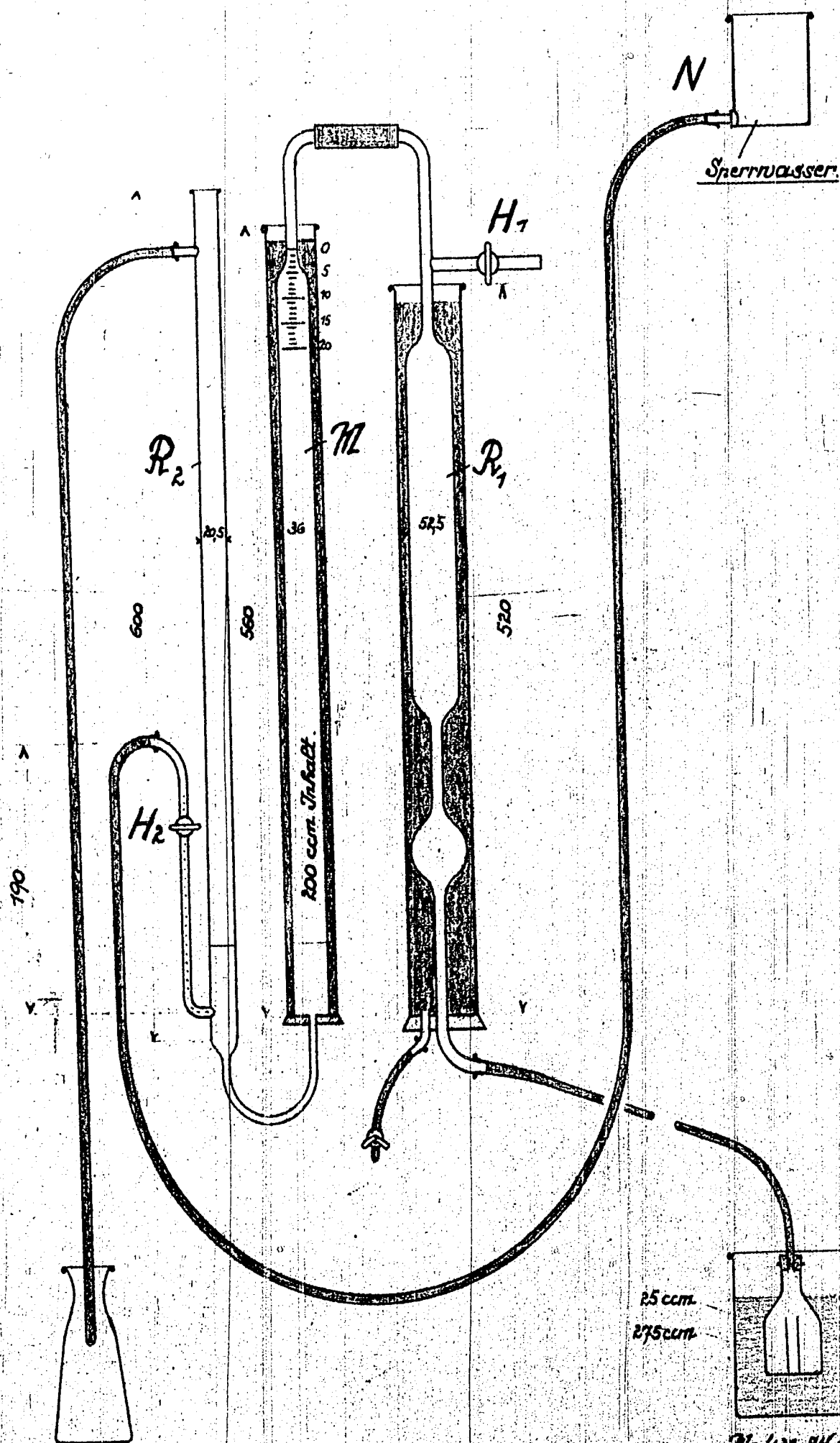
Unterschriften:

Frühschicht

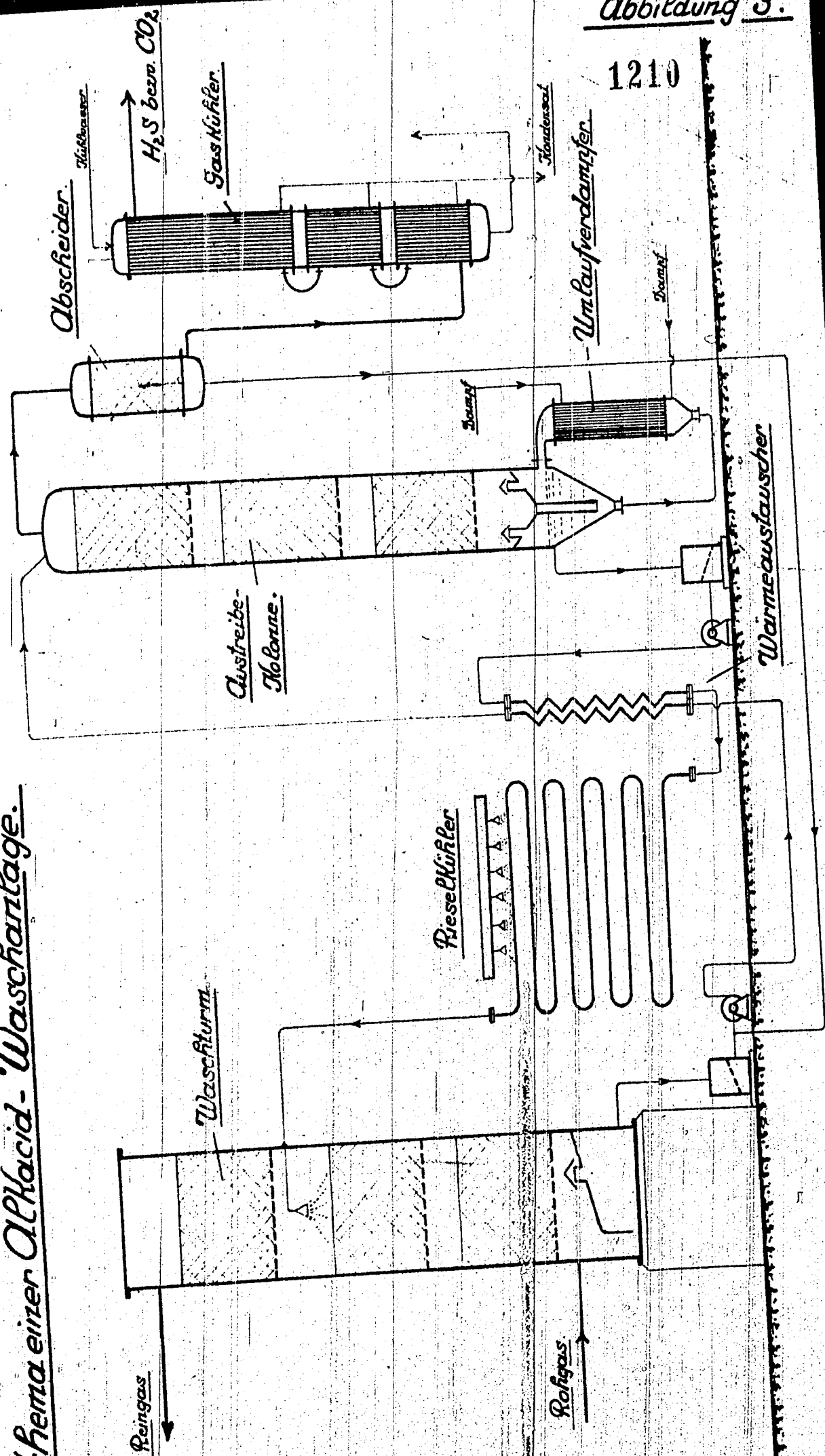
Mittagschicht

Nachtschicht

Apparatur zur Bestimmung der Gaswerte u. Sättigungswerte.



Schema einer AlKacid- Waschanlage.



600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl
als Vorstufe für die Herstellung von HD-Hochleistungskraft-
stoff.

Zusammenfassung.

- 1) Auf Grund der Ergebnisse der bisherigen Versuche der 600 at-Aromatisierung wurde ein Dauerversuch der 600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven über Kontakt 7501 angesetzt.
- 2) Im Versuch von 120 Tagen Dauer wurde gezeigt, dass bei dauernder Schwefelung des Produktes bei störungsfreiem Betrieb das Abklingen der Spaltaktivität des Kontaktes so gering ist, dass mit Kontaktlebensdauern von mehr als einem Jahr gerechnet werden kann.
- 3) Die primäre Stufe der Abklingerscheinungen scheint ein Absinken der Hydrierwirkung des Kontaktes zu sein, das besonders am A.F. der unteren Mittelölfraktionen (180-250°) zu beobachten ist. Als sekundäre Stufen des Abklingens sind dann eine Abnahme der Spaltung und ein Verlust an Selektivität der Spaltung in den Benzinsiedebereich (d.h. eine Zunahme der Vergasung) zu betrachten.
- 4) Wie der Versuch zeigte, ist der Kontakt gegen grobe Betriebsstörungen, wie sie bei diesem Kleinversuch vorgekommen sind, empfindlich und reagiert darauf mit plötzlichem irreversiblen Aktivitätsverlust. Solche Störungen sind z.B. ausserordentlich hohe Kontaktbelastungen, kurzfristige Übertemperaturen und vor allem Druckabfälle unter 450 at während der Produktverarbeitung. Es ist anzunehmen, dass der Aktivitätsverlust durch Ablagerung von Polymerisationsprodukten auf dem Kontakt verursacht wird.
- 5) Im Verlaufe des Teils des Dauerversuchs, während dessen saumpfenzinfreies Mittelöl verarbeitet wurde (120 Tage) ereigneten sich zwei solche Störungen. Die wichtigsten Ergebnisse zu Beginn und zu Ende dieser Periode zeigt folgende Tabelle:

2.2.12.43

Konzentration auf über 55 %. In dieser Periode wurde vornehmlich Steinkohle-Abstreifer-Schweröl eingespritzt. Trotz sofortiger Spülung des gesamten Systems mit Mittelöl mit anschliessendem Trockenfahren des Ofens trat Druckdifferenz durch Blockierung des Gasdurchgangs im Kontaktraum auf. Damit musste der Versuch nach insgesamt 145 Betriebstagen abgebrochen werden.

3.) Ergebnisse des Versuches (vgl. Kurvenblätter I und II und Tabelle II).

Die Ergebnisse des Versuches hinsichtlich der Spaltaktivität des Kontaktes wurden schon beim Versuchsverlauf besprochen. Während des weitaus grössten Teils des Versuches wurde mit Durchsatz 1,0 gefahren; die Benzingleistung ist dabei etwa proportional der Benzinkonzentration und beträgt schliesslich etwas weniger als 1/100 der Konzentration in %.

Neben den Werten von Benzinkonzentration und Leistung wurden in den täglichen Untersuchungen noch festgestellt:

Anilinpunkte von Benzin (I und II) und von Mittelöl, Siedekurve des Benzins, Aromatengehalt des Benzins und bisweilen Phenolgehalt des Mittelöls. Die wichtigsten dieser Grössen sind ebenfalls auf Kurvenblatt I aufgetragen. Bei den grossen Untersuchungen, die etwa alle 14 Tage durchgeführt wurden, wurden ausserdem noch die Benzinausbeute (Vergasung), Vergasungszusammensetzung, Benzinzusammensetzung, Klopffzahlen des Benzins und Anilinpunktkurven des Gesamtabstreifers festgestellt. Die vollständigen Ergebnisse der grossen Untersuchungen sind auf Tabelle II angeführt, teilweise auch auf Kurvenblatt I. Auf Kurvenblatt II sind einige typische Anilinpunktkurven dargestellt.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

a) Anilinpunkt und Zusammensetzung des Benzins.

Der Anilinpunkt des Benzins betrug zu Beginn des Versuches etwa 30°. Das Benzin enthielt ca. 27 % Paraffine, 43 % Naphthene, ca. 27 % Aromaten und 1-2 % Ungesättigte (Jodzahl 3). Während der störungsfreien Perioden waren die Verhältnisse meist recht konstant. Die Störungen bewirkten jeweils ein Absinken des Anilinpunktes und entsprechenden Anstieg der Aromatenkonzentration, was durch die nachfolgenden Temperaturerhöhungen aber teilweise wieder ausgeglichen werden konnte. Gegen Ende des ersten Versuchsteils (mit kumpfbenzinfreiem Ausgangsprodukt) war der Aromatengehalt ca. 33 % angestiegen; das Verhältnis Paraffine zu Naphthene war etwa konstant geblieben.

b) Der B-Mittelöl-Anilinpunkt.

Der B-Mittelöl-Anilinpunkt sank auch während der störungsfreien Perioden sehr langsam, aber deutlich ab. Die Störungen bewirkten jeweils sogleich ein starkes Absinken des B-Mittelöl-Anilinpunktes, welches durch die nachfolgenden Temperaturerhöhungen nicht oder nur in sehr geringem Masse kompensiert wurde. Zu Beginn des Versuches lag der B-Mittelöl-Anilinpunkt über 20°C, bei des Versuchs um 0°C.

Betriebstag	17	119
Temperatur MV/°C	25,0/476	26,0/493
spez. Gew. Abstreifer	0,824	0,824
Benzinkonz. λ -160°	44	42
Benzinleisig. -160°	0,41	0,39
% Vergasung B + V.	11,0	17,0
% C ₄ im Gas	ca. 35	ca. 45
% C ₄ im C ₄	ca. 45	ca. 45
Benzin -160°: spez. Gew./20°	0,768	0,772
AP I/II	27/52	21/51
S.B.	55/00	55/00
% -100°C	40	43
S.E.	167/98	162/98
% Paraffine	28	23
Naphthene	43	44
Aromaten	27	31
Ungesättigte	2	2
Jodzahl	2,5	2,5
O.Z. Motor	76,0	74,5
M+ 0,12% Blei	91,0	89,0
Mittelöl: A.P. °C	+ 25	+ 2
Siedeende °C/%	300/99	300/99
% Phenolgehalt	0,50	0,50
Fraktion 80-100 AP.	32	26
120-140 "	24	13
160-180 "	23	13
200-225 "	18	12
250-275 "	25	5

An diesen Zahlen sind besonders folgende Unterschiede zwischen den Zahlen vom 17. und vom 119. Betriebstag wichtig:

Temperatur, Vergasung, Aromatengehalt des Benzins, Mittelöl-A.P. und Anilinpunkte der Fraktionen.

- 6) Bei normalen grosstechnischen Betrieb sind solche Zahlen, wie sie hier nach 119 Betriebstagen erhalten wurden, erst nach Kontaktlebensdauern von über einem Jahr zu erwarten.
- 7) Benzin -165° von diesem Versuch wurde an Dr. Donath zur DHD-Verarbeitung abgegeben. Die Ergebnisse wurden von Dr. Retter im Bericht 220511 zusammengestellt.

- 8) Gemeinsam mit Dr. Reitz wurden Bilanzschemata für die Verarbeitung von Scholysener Steinkohleverflüssigungsmittel über I) 600 at-Aromatisierung (7501)/DHD(7935) und II) 250 at-Vorhydrierung (8376)/250 at-Benzinierung (6434)/DHD(7935) auf Hochleistungskraftstoff aufgestellt. Daraus ergibt sich, dass beim Arbeiten auf gleiche Benzinqualität bei 7501/DHD
- a) die Ausbeute um 2,5 % besser ist (80 gegenüber 77,5)
 - b) In der Hydrierstufe der H₂-Verbrauch 20% geringer ist.
 - c) Nur 58 % Ofenraum (allerdings teilweise 600 at-Ofen) gebraucht werden.

Gemeinsam mit

Dr. Peters, D. Ch. Trofimow,
Dr. Mesée, Dr. Dehn, Dr. Heier.

gez. Günther

Dauerversuch der 600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 7501 bei dauernder Produktschwefelung.

1.) Zweck des Versuchs.

Auf Grund der Ergebnisse des im Bericht 212481, Gth. 13.3.43 beschriebenen Versuches der 600 at-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Kontakt 7501 wurde ein neuer Dauerversuch angesetzt (200 com-Offen 329 v.8.1. - 4.6.43, Blatt 5000). Dieser Versuch sollte vor allem Unterlagen darüber erbringen, ob sich durch dauernde Schwefelung des Ausgangsprodukts ein stärkeres Abklingen der Spaltaktivität des Kontaktes vermeiden lässt.

2.) Verlauf des Versuchs (vgl. Kurvenblatt I).

Der Versuch wurde wie üblich bei niedriger Temperatur mit kleinem Durchsatz und Produktpartialdruck angefahren. Im Verlauf von 14 Tagen wurden unter Einsatz des versuchseigenen B-Mittelöls der Durchsatz auf 1,0 und die Temperatur soweit gesteigert, dass 40-50 % Benzin im Abstreifer erhalten wurden. Hierzu waren 25,0 MV = 477°C nötig. Im Verlauf der folgenden 40 Tage verlief der Versuch einwandfrei unter geringfügigen Absinken der Kontaktaktivität. Am 55. Betriebstag trat eine Druckstörung ein, die zum Umstellen auf 230 at zwang. Versehentlich wurde hierbei vorerst die Einspritzung nicht abgestellt, sodass der Kontakt über eine Stunde lang bei 230 at mit dem vollen Durchsatz belastet war. Dies bewirkte einen starken Abfall der Spaltaktivität des Kontaktes. Gegenüber vorher 40 % wurden nunmehr nur noch 27 % Benzin -160° im Abstreifer erhalten. Daraufhin wurde die Temperatur um 1/2 MV auf 25,5 MV = 485°C erhöht. Die Benzinkonzentration stieg wieder auf über 40 % und blieb weitere 32 Tage (bis zum 89. Betriebstag) konstant. Am 90. und den darauffolgenden Tagen ereigneten sich stärkere Pumpenstörungen mit teilweise ausserordentlich hohen Kontaktbelastungen. In dieser Periode (90-97. Tag) sank die Benzinkonzentration auf 32 %. Nach Erhöhung der Temperatur auf 26 MV = 492°C sank vorerst die Benzinkonzentration weiterhin ab; nach Wegfall der Pumpenstörungen stieg sie dann aber rasch wieder auf ca. 45 an und blieb bis zum 121. Betriebstag etwa konstant.

Da mit dem Versuchsverlauf während dieser 121 Tage die ursprüngliche Fragestellung in dem Sinn beantwortet war, dass es für die Lebensdauer des Kontaktes günstig ist, durch Schwefelung des Einspritzproduktes einen erhöhten H₂S-Partialdruck im Kontaktraum zu schaffen, wurde nunmehr auf die Scholyener Sumpfbenzin- + Mittelölmischung (P 1421 mit 17 % -160°C) umgestellt, um auch für die Verarbeitung eines solchen Produktes Zahlenunterlagen zu schaffen. Wie zu erwarten, stieg die Benzinkonzentration daraufhin etwas an (auf ca. 50 %). Ab 133. Betriebstag wurde unter Zurücknahme des Durchsatzes auf 0,6 mit B-Mittelöl-freier Einspritzung gefahren, um einen grösseren Vorrat an B-Mittelöl anzusammeln. Dies (d.h. die Durchsatzverminderung) bewirkte einen weiteren Anstieg der Benzin-

c) Die Anilinpunktskurven (vgl. Kurvenblatt II).

Zu Beginn des Versuchs zeigte die Anilinpunktskurve (I) einen ziemlich flachen Verlauf. Während der störungsfreien Perioden sanken die Anilinpunkte der Fraktionen, besonders im Mittelölbereich, etwas ab. Die Störungen bewirkten insbesondere starkes, irreversibles Absinken des Anilinpunkts im Siedebereich 180-250° (und später auch im Bereich 250-275°).

d) Der Phenolgehalt des B-Mittelöls.

Der Phenolgehalt des B-Mittelöls lag während des ganzen Versuchs konstant zwischen 0,5 und 1,0 %, im Mittel bei 0,6 % etwa.

e) Die Vergasung.

Während der ersten (ca. 50tägigen) störungsfreien Periode wurden die Vergasungswerte 12,5; 12,5; 10,8; 11,9 und 15,7 % gemessen, was sogar noch etwas besser ist als die in die Kalkulation für dieses Verfahren eingesetzten Werte. Etwa parallel mit dem Absinken des B-Mittelöl-Anilinpunkts stieg die Vergasung an. Gegen Ende des Versuches wurden 16,4, 16,8 und 17,7 % gemessen. Die Ergebnisse dieses und mehrerer älterer Versuche legen die Vermutung nahe, dass der Anstieg der Vergasung nicht eine Folge der im Verlaufe des Versuches vorgenommenen Temperaturerhöhungen ist, sondern dass der Kontakt im normalen Betrieb langsam, bei Störungen schlagartig an Selektivität für die Spaltung in den Benzinsiedebereich einbüßt.

Die Zusammensetzung der Vergasung war etwa folgende: Ca. 30-35 Gew.% des vergasteten Kohlenstoffs liegen als Buten vor, von dem 40-50 % Isobutan, 50-60 % n-Butan sind. Bei gleichzeitiger Verarbeitung des Sumpfbenzins war der 1-Butangehalt des Butans geringer. Dies ist jedoch nur durch einen einzigen Analysenwert belegt und bedürfte nötigenfalls der Nachprüfung.

f) Siedekurve und Klopffzahlen des Benzins.

Die Benzine guthielten bei Siedebereich 60/160°C durchschnittlich 2 % bis 70°C, 30-35 % bis 100°C und 93 % -150°C. Sie hatten die Oktanzahlen ca. 75/ca. 89,5 nach Motormethode bzw. 0,12 % Blei.

4.) IHD-Verarbeitung des Anfallbenzins bis 165°.

Etwa während der Betriebstage 60490 wurden 60 Ltr. Benzin gesammelt und an Dr. Donath zur Durchführung von IHD-Versuchen abgegeben. Das in kurzen Laboratoriumskolonnen abdestillierte Benzin war ziemlich unscharf abgeschnitten, wodurch es einerseits ein zu hohes Siedende hatte (99 % -185°C bei 90 % bis 160°C), andererseits aber in den oberen Fraktionen "dünner" war, als es ein scharf abgeschnittenes Benzin gewesen wäre. Über die Ergebnisse der Verarbeitung dieses Benzins, insbesondere im Vergleich zur Verarbeitung eines ähnlichen, über einen anderen Kontakt gewonnenen Benzins, wurde bereits von Dr. Rötter berichtet (Bericht 220311 vom 8.11.43, Ro/K1.) Da nach diesem Bericht die Ergebnisse in einigen Beziehungen vermutlich auf Grund der besonderen Siedeeigenschaften des Benzins nicht verfahrenstypisch zu sein scheinen, wurden in das Bilanzschema I hinsichtlich der IHD-Verarbeitung des Schwerbenzins von Dr. Reitz mitgeteilte Erfahrungswerte eingesetzt.

In Zusammenarbeit mit Dr. Reitz wurden 2 Bilanzschemata der Verarbeitung von s-benzinfreiem Schmelzenverflüssigungsmittel über 600 at-Aromatisierung (Kat. 7501) - DHD (Kat. 7935) bzw. über 250 at-Vorhydrierung (Kat. 8376) - 250 at-Benzinierung (Kat. 6434) - DHD (Kat. 7935) auf Hochleistungskraftstoff mit 55 % Aromaten aufgestellt. (Bilanz-Schema I und II). Die wichtigsten Zahlen aus diesen Bilanzschemata sind in folgenden einander vergleichend gegenübergestellt.

Verfahren	7501/ 600 at. DHD	8376/6434/250 at. DHD
aus 1000 kg Ausgangsprodukt erhält man kg Hochleistungsbenzin und kg Butan	$\frac{800}{65} \}$ 850	$\frac{775}{120} \}$ 871
In den Hydrierstufen wird verbraucht kg H ₂ /1000kg P1271 kg H ₂ /1000kg Hochleistungsbenzin	46 57	56 72
Qualitäten der Fertigbenzine: % Aromaten Restbenzin-O.Z. Motor	54 73,5	54 74,0
Für 1000 kg/h Hochleistungsbenzin sind folgende Hochdruckvolumina zu investieren: Hydrierung Dehydrierung	1,25 cbm/600 at 1,40 cbm DHD	1,60+1,10=2,70 cbm/ 250 at 1,90 cbm DHD

Auf gleiche Qualität des Hochleistungsbenzins bezogen (die Restbenzin-Oktanwerte 73,5 und 74,0 sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich) ergibt sich somit folgendes: Das Verfahren 7501/ DHD hat gegenüber dem Verfahren 8376/6434/DHD eine um ca. 3 % höhere Ausbeute. Bei Verarbeitung der anfallenden Butanmengen zu Iso- bzw. Alkyloktan würde sich allerdings für das Verfahren 7501/DHD eine um ca. 2,5 % schlechtere Ausbeute errechnen als für das Verfahren 8376/6434/DHD. Der Wasserstoffverbrauch in den Hydrierstufen ist beim Verfahren 7501/DHD mit 57 kg/ 1000 kg Hochleistungskraftstoff um 20 % geringer als beim Verfahren 8376/6434/DHD mit 72 kg /1000 kg Hochleistungskraftstoff. Weiterhin wird zur Erzeugung von 1000 kg Hochleistungskraftstoff pro Stunde nach Verfahren 7501/DHD nur 2,65 cbm Ofenraum benötigt gegenüber 4,60 cbm beim Verfahren 8376/6434/DHD. Der Einsatz des

Verfahrens 7501/DHD würde also gegenüber den z.Zt. üblichen Verfahren des Typs 8376/6434/DHD eine Ersparnis von 42 % Ofenraum mit sich bringen. Jedoch ist zu bedenken, dass beim Verfahren 7501/DHD für die Hydrierstufe 600 at-Hochdruckraum gebraucht wird, während für das Verfahren 8376/6434/DHD für die Hydrierstufe nur 250 at-Hochdruckraum benötigt wird. Im ganzen dürfte sich jedoch aus Ausbeute, Wasserstoffverbrauch und Hochdruckrauminvestition ein erheblicher Vorteil des Verfahrens 7501/DHD vor dem Verfahren 8376/6434/DHD ergeben.

Eigenschaften der Ausgangsprodukte.

Ausgangsprodukt	P 1271 (ohne Sumpfbenzin)	P 1421 (mit Sumpfbenzin)
spez. Gewicht	0,980	0,946
Anilinspunkt	-25	-24
Siedebeginn	190/00	63/00
% - 70°	0	1
- 100°	0	6
- 160°	0	17
- 180°	0	23
- 200°	0	29
- 225°	26	40
- 250°	48	50
- 273°	70	62
- 300°	83	73
- 325°	95	90
Siedende	332/99	343/99
Phenolgehalt	14	12
Elementaranalyse		
% C	88,21	87,16
H	8,77	9,59
O	2,22	2,30
N	0,66	0,81
S	0,14	0,14
H/100 C	9,94	11,00
H disp./100 C.	9,52	10,53

Grosse Untersuchungen für den Produktwechselung mit 0,5 %

Erprobungs- tag (1945)	7 14.1.	109 26.4.	119 6.5.	127 4.5.	133 20.5.
(MV/°C)	24,5/468	26,0/493	27,0/493	27,0/493	26,0/493
P 1271 ohne	P 1271 ohne	P 1271 2:1	P 1271 2:1	P 1271 2:1	P 1421 2:1
spez. Gewicht	0,834	0,832	0,832	0,820	0,820
% im Anfall Leistung	39 0,37	44 0,41	44 0,41	49 0,44	49 0,44
% in C ₄ in C ₄	16,6 -/-	16,6 -/-	17,7 45/49	15,3 26/34	17,6 -/-
Benzin=160°: spez. Gewicht	0,776	0,774	0,770	0,772	0,768
A.P. I/II	22/51	29/50	23/51	21/51	22/50
Siedebeginn	60/00	42/00	63/00	60/00	53/00
% - 70°C	2	04	03	2	3
100°C	38	39	48	35	40
150°C	92	93	95	92	95
S.E.	166/97	153/98	162/98	168/98	160/98
% Paraffine	23	21	24	22	22
Naphthene	43	44	44	41	44
Aromaten	32	33	30	33	31
Ungesättigte	2	2	2	4	3
Jedzahl	2,5	4,2	2,5	2,7	2,3
OZ.-Motor	74,5	74,5	74,5	74,0	75,0
Motor+0,12% pb	88,0	88,5	91,0	88,5	89,0
Mittel 181-160°: spez. Gew.	0,872	0,880	0,875	0,878	0,875
A.P.	14	-1	+5	+1	+6
Siedebeginn	172/00	169/00	166/00	170/00	170/00
% - 225°C	73	83	80	73	73
S.E.	310/99	397/99	315/99	310/99	315/99
Phenolgehalt %	0,29	0,02	0,89	0,52	0,48
Anilinpunkte der Fraktionen	26	24	28	23	24
60-100	19	14	18	19	19
100-120	21	11	15	17	17
120-140	14	13	14	16	16
140-160	11	12	13	10	10
160-180	11	3	4	6	6
180-200	15	-17	-8	3	3
200-220	25	-15	-7	2	2
220-240		-4	+13		
240-260			+38		

Tabelle II.

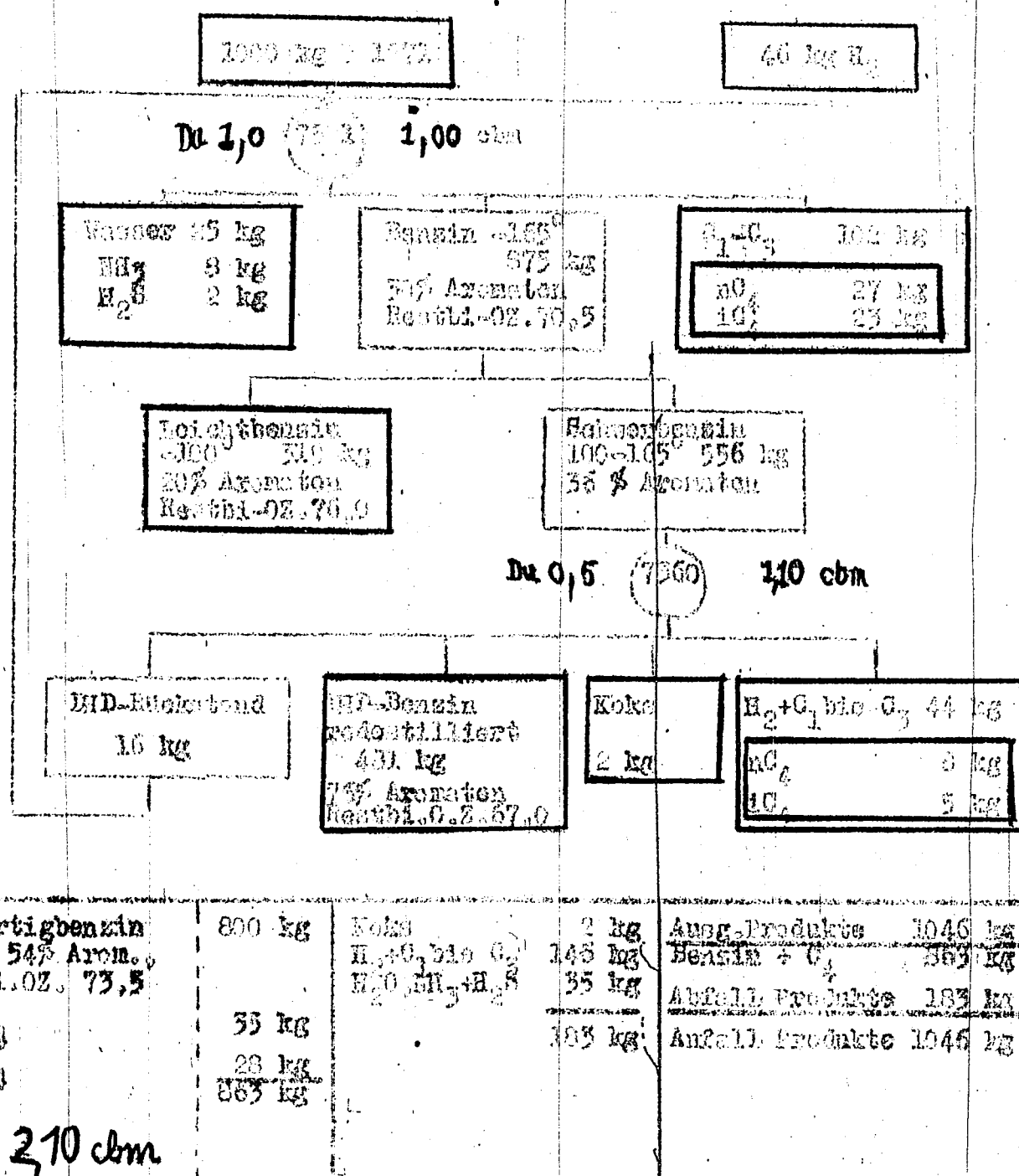
Groesse Untersuchungen für den Dauerversuch mit Kontakt 7501, Öffnungsweite 5000, 500 stb. Durchsatz 1,0, chemische Produktschwefelung mit 0,5

Striebsatz Stun (1943)	7 14.1.	10 17.1.	17 24.1.	21 7.2.	43 19.2.	52 28.2.	65 13.3.	73 21.3.	67 4.4.	83 15.4.	109 26.4.	119 6.5.	127 14.5.	133 20.5.
Temperatur (N/V/C)	24.5/463	25.0/476	25.0/476	25.0/476	25.0/476	25.0/476	25.5/485	25.5/485	25.5/485	25.5/485	26.0/493	26.0/493	26.0/493	26.0/493
Produkt	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271
Qualitätsführung	ohne	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
Abstreifer: spez. Gewicht	0,834	0,809	0,824	0,819	0,826	0,830	0,832	0,828	0,825	0,834	0,832	0,824	0,820	0,820
Benzin-160°: % im Anfall	39	46	42	44	39	38	43	42	40	37	44	41	53	49
Leistung	0,37	0,43	0,37	0,42	0,37	0,36	0,41	0,40	0,38	0	0,41	0,37	0,47	0,44
Vergasung/V + B	16,6	12,5	12,5	10,8	12,9	15,7	13,7	17,2	14,8	19,0	16,0	17,7	15,3	17,6
% C ₄ in Gas/% C ₄ im C ₄	-/-	73/40	34/48	-/-	-/-	-/-	24/46	30/45	25/49	-/-	-/-	45/49	26/34	-/-
Benzin-160°: spez. Gewicht	0,776	0,756	0,768	0,770	0,776	0,773	0,773	0,765	0,763	0,760	0,774	0,770	0,762	0,768
A.P. I/II	22/51	30/52	27/52	26/52	23/51	23/51	24/51	23/51	24/51	16/50	19/50	23/51	21/51	22/50
Siedebeginn	60/00	40/00	55/00	64/00	60/00	59/00	68/00	46/00	55/00	31/00	52/00	63/00	60/00	53/00
% - 70°C	2	3	2	1	2	2	1	7	5	00	04	03	2	3
100°C	38	41	40	31	28	31	32	45	43	22	39	48	35	40
150°C	92	93	95	91	90	93	88	93	96	91	93	95	92	88
S.E.	166/97	166/98	165/98	167/97	167/98	163/98	170/97	14, 90	160/98	171/99	163/98	162/98	168/98	160/98
% Paraffine	23	29	28	28	25	23	23	24	26	21	21	24	22	22
Naphthene	43	43	43	43	43	45	44	44	43	41	44	44	41	44
Aromaten	32	23	27	28	31	29	30	30	30	35	33	30	33	31
Ungesättigte	2	1	2	1	1	1	1	2	1	2	2	2	4	3
Jodzahl	2,5	-	2,1	3,0	3,8	2,3	-	1,6	1,1	4,8	4,2	2,5	2,7	2,3
02.-Motor	74,5	75,5	75,5	77,5	76,5	74,5	74,5	75,5	75,5	-	74,5	74,5	74,0	75,0
Motor-0,12%	88,0	88,5	91,5	92,0	89,0	90,5	90,5	89,5	88,0	-	88,5	91,0	88,5	89,0
Mittel-160°: spez. Gew.	0,872	0,853	0,862	0,861	0,870	0,870	0,870	0,876	0,872	0,882	0,880	0,875	0,878	0,875
A.P.	14	25	25	19	15	17	7	4	7	-1	-1	+5	+1	+6
Siedebeginn	172/00	172/00	168/00	165/00	172/00	167/00	172/00	167/00	168/00	170/00	169/00	166/00	170/00	170/00
% - 225°C	73	75	72	72	73	71	78	80	81	79	83	80	73	73
S.E.	310/99	300/99	296/99	300/99	300/99	305/99	301/99	298/99	300/99	297/98	297/99	315/99	310/99	315/99
Phenolgehalt %	0,29	0,14	0,90	0,53	0,54	0,30	0,57	0,60	0,60	0,60	0,62	0,89	0,52	0,48
Anfangspunkte der Fraktionen	26	31	34	31	29	30	32	34	32	21	24	28	23	24
80-100	19	26	23	22	21	24	23	20	23	17	14	18	19	19
100-120	21	27	23	21	19	21	18	17	17	13	13	15	15	17
120-140	14	24	23	20	15	19	16	16	16	14	12	14	14	16
140-160	11	21	22	16	10	15	10	8	8	10	5	8	10	20
160-180	15	28	21	20	11	10	7	30	6	-10	-17	-8	-14	6
180-200	23	39	30	20	11	15	5	6	+12	+2	-15	-7	-10	3
200-225	25	39	30	20	11	15	5	6	+12	+2	-15	-7	-10	3
225-250	25	39	30	20	11	15	5	6	+12	+2	-15	-7	-10	3
250-275	25	39	30	20	11	15	5	6	+12	+2	-15	-7	-10	3
>275	25	39	30	20	11	15	5	6	+12	+2	-15	-7	-10	3

1221

Prozess-Schema 1.

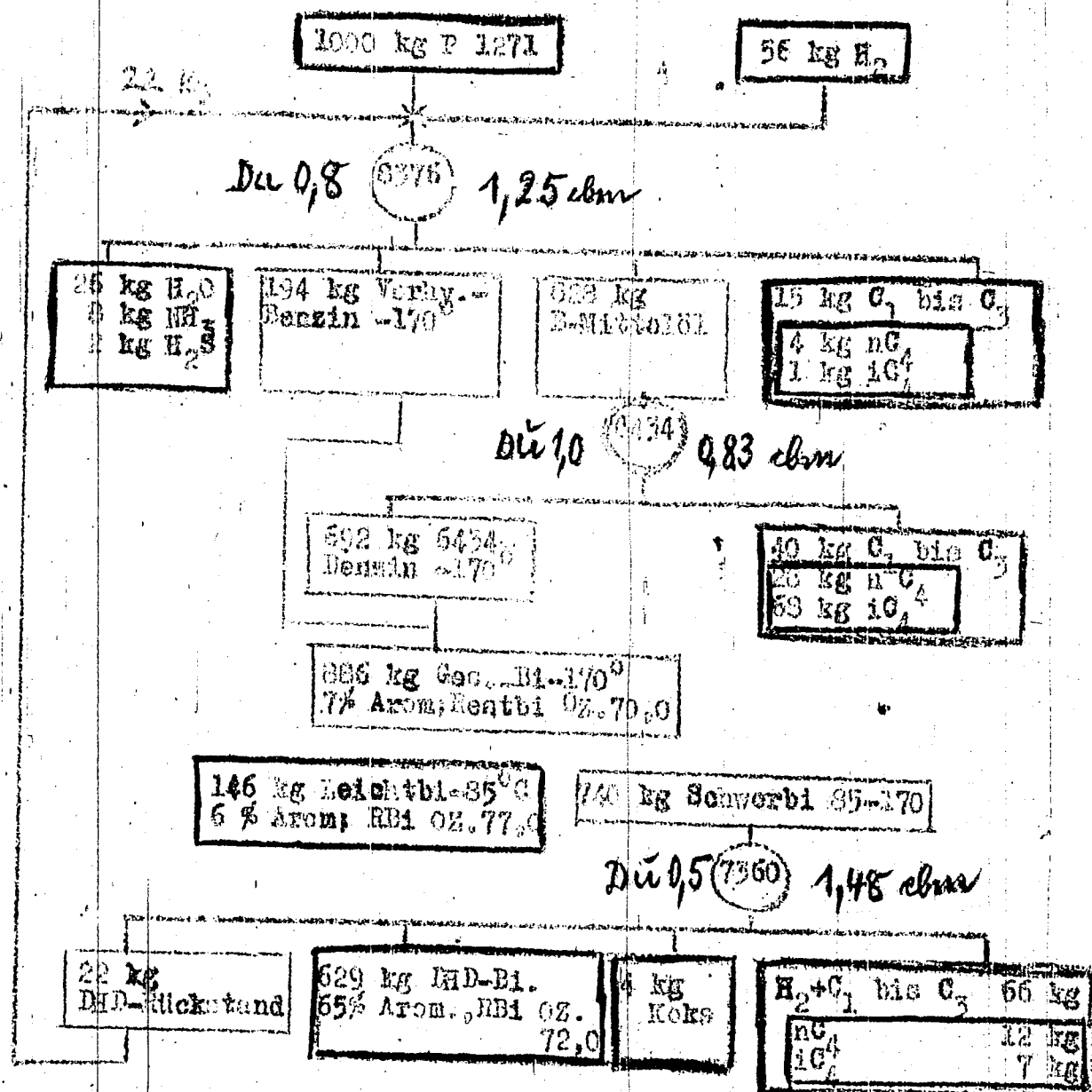
Bilanz der 600 t-Aromatisierung von S-Benzinfreiem Steinkohl-
verflüchtigungsmittel Schelven (P. 1271) über Kontakt 7201 mit
anschließender H₂-Verarbeitung des 165°-Benzins



Bilanzschema II.

1222

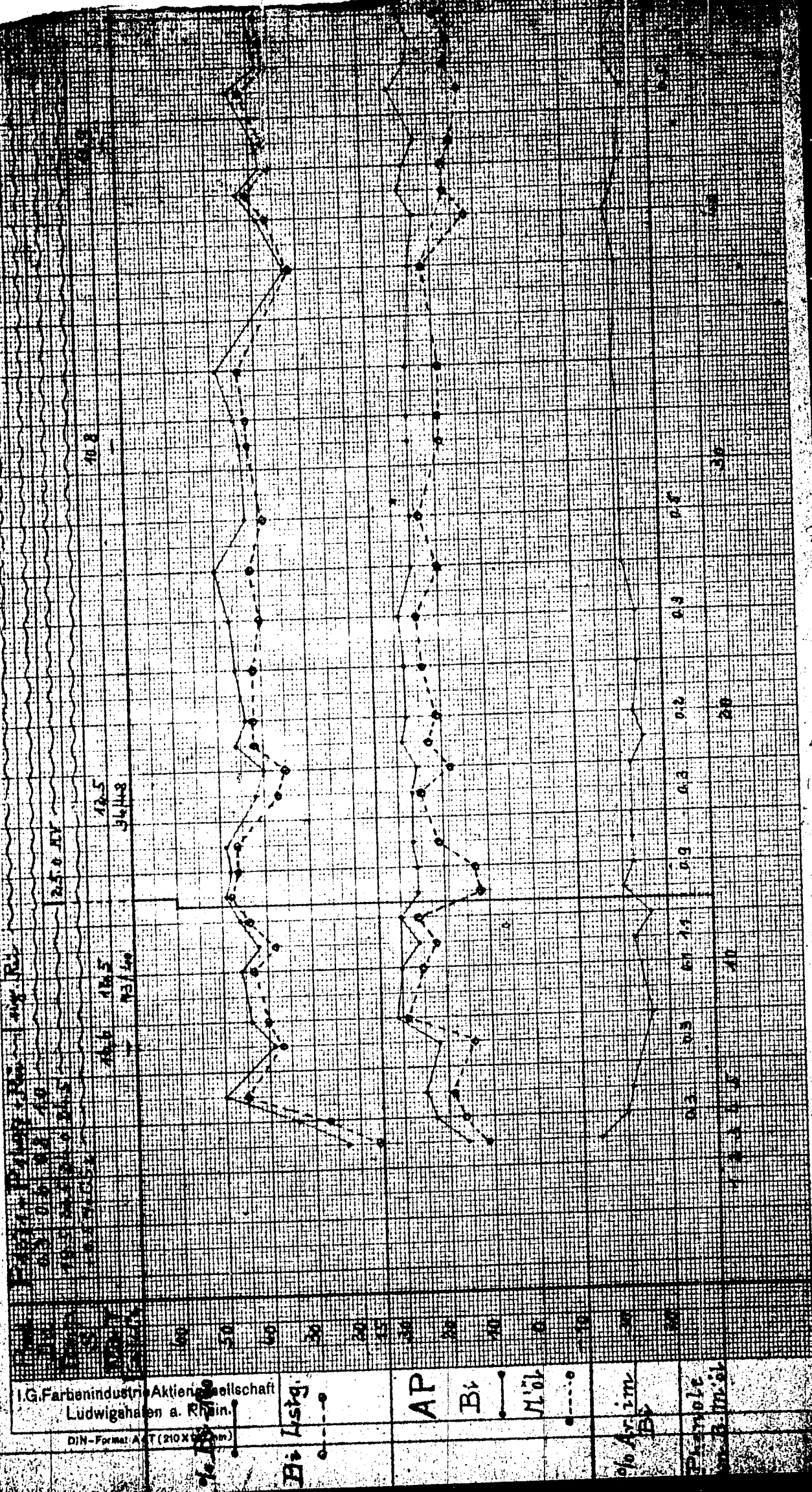
Bilanz der Verarbeitung von S-Benzinfreiem Steinkohlverflüchtungsmittel 151 (P 127) nach Verhydrierung (8376)-Benzinierung (6436)- mit anschließender IHD-Verarbeitung des 170°-Benzins



Fertigbenzin	775 kg	Koks	4 kg	Ausg. Produkte 1056 kg
54% Arom.; Restbi. 0% 74,0	44 kg	H ₂ +C ₁ bis C ₃	121 kg	Benzin + C ₄ 895 kg
nC ₄	76 kg	H ₂ O, NH ₃ , H ₂ S	36 kg	Abfall 161 kg
iC ₄	895 kg		161 kg	Abfall-pro- dukte 1056 kg
3,56 cbm				

1224

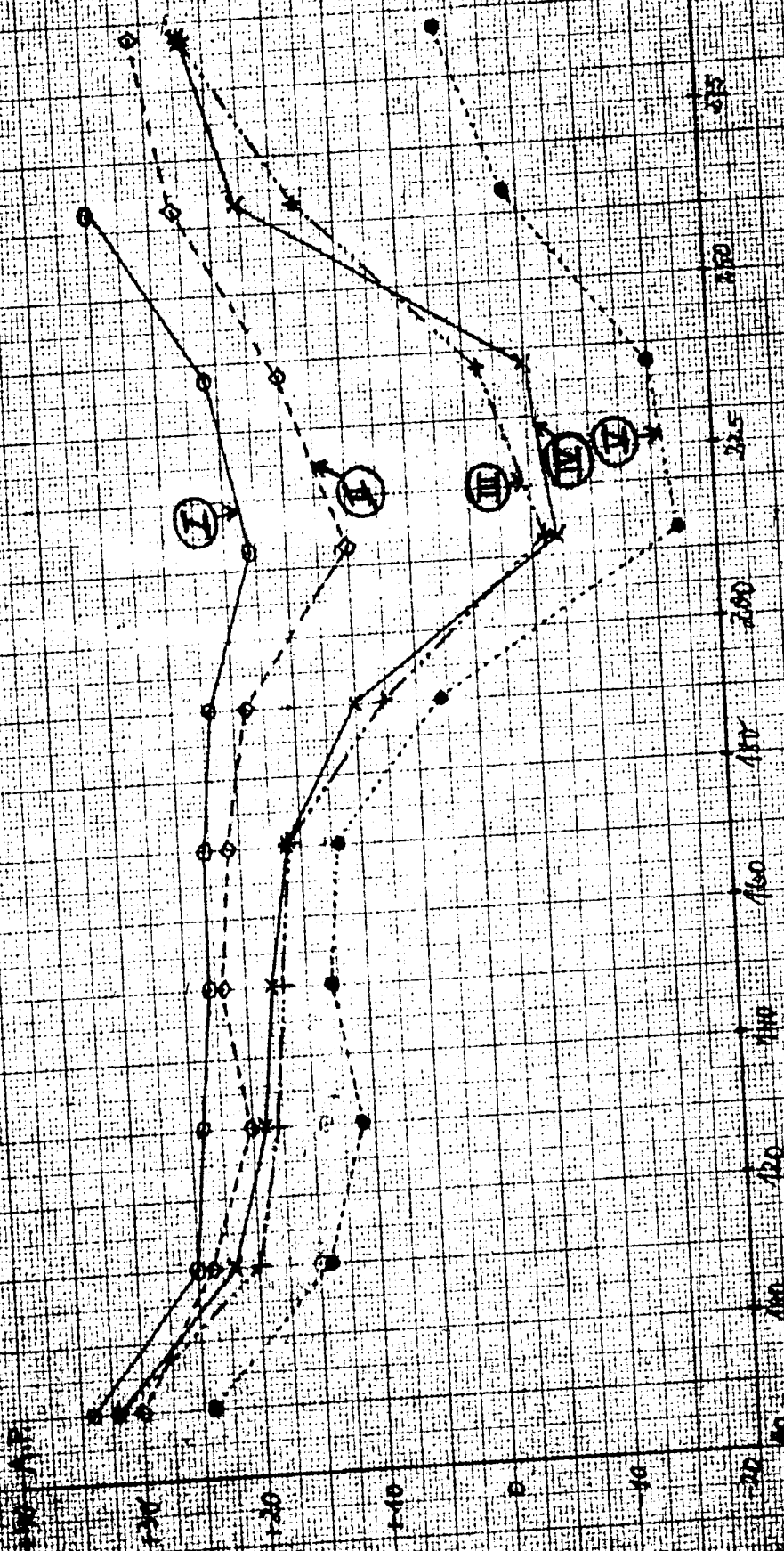
Kurvenblatt I.



W. I. Gmelinpunktkurven zum 60042. Anmeldevermerk

Stark-Beitrag-Nol. Schmelzen - Durchschnitt 1.0

1223



Bezeichnung	Wert
I	47
II	52
III	54
IV	65
V	87
VI	90
VII	109

G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
H. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Aromatisierung von Mittelsl der Steinkohle-
verflüssigung.

1) Zusammenfassung:

Für die Herstellung von Hochleistungsbenzin aus Steinkohleverflüssigung kommen verschiedene Verfahren in Betracht. Dies sind im wesentlichen die Aromatisierung mit verschiedenen Kontakten und Reaktionsbedingungen, insbesondere bei verschiedenem Druck, und das DHD-Verfahren in verschiedenen Kombinationen. Der vorliegende Bericht enthält die hauptsächlichsten Ergebnisse, die bei der Aromatisierung von Steinkohleverflüssigung mit einem Kontakt der Mühröl GmbH in Ludwigshafen erzielt wurden.

Da bei 600 atm Wasserstoffdruck ein ausreichender Aromatengehalt nicht erreicht werden konnte, wurde der Wasserstoffpartialdruck auf den auch im Grossbetrieb in Volheim vielfach angewandten Wert von 450 atm erniedrigt und dabei nach längerer Betriebszeit folgende Ergebnisse erhalten:

S 39
III D-20

Ausgangsmaterial	ohne Sumpfbenzin	mit
Spez.-Gewicht	0,974	0,904
-200°C	9,5	38
Endpunkt °C	330	323
Reaktionsbedingungen:		
Betriebsstunden	957	1031
Wasserstoffdruck atm	450	450
Temperatur °C	500	500
Durchsatz	1,1	1,5
Rosinleistung kg/tar/std.	0,41	0,56
Vergasung/Rosin-Vergasung	19 %	15,7%
Benzin:		
Spez.-Gewicht	0,780	0,771
Anilinpunkt °C	8,0	15
-100°C	35	47
Endpunkt °C	167	165
Vol. % Aromaten+Olefine ¹⁾	42	36
Jodzahl	11,5	13,2
Oktanzahl:		
GGF Motormethode	79,5	75,5
" " + 0,12 Pb	90,5	90,5

Ein Aromatengehalt (+Olefine) von 50 Vol.%, wie er aus Pechmittelöl unter gleichen Bedingungen erhalten wird, wurde dennoch bei Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit dem Welheim-Kontakt nicht erreicht. Gegenüber dem Pechmittelöl war auch der Phenolgehalt der Produkte höher. Der Gehalt an Aromaten +Olefine war bei Steinkohleverflüssigungsmittelöl allein 42 Vol.% und bei Zusatz von Sumpfbenzin, wie er etwa der Fahrweise auf Heizöl

1) Das Benzin stammt von der ersten Betriebsperiode des 2 Liter-Ofens bei 600 atm Wasserstoffdruck.

entspricht, 36 Vol.%. Es ist fraglich, ob Benzine mit einem solchen Aromatengehalt den Anforderungen genügen. Eine Überlebenskurve liegt bisher nur von einem Benzin mit 36 Vol.% Aromaten + Olefine¹⁾ vom Prüfstand Oppau vor, die lag unter der C₃-Kurve.

Im übrigen waren bisher die Benzine (abgesehen von zu hoher Jodzahl) testgerecht, die Untersuchung darüber ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

2) Versuche in 2 Liter-Ofen.

In einem Ofen mit 2 Liter Kontakt und angeschlossener Kolonne für die Destillation des Abstreiferproduktes wurden Aromatisierungsversuche mit einem aus von Herrn Dr. Winkler, Rahröhl, G.m.b.H., Welheim, am 23.1.1941 zugesandten Aromatisierungskatalysator durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial für die Versuche diente ein Scholvener Steinkohleverflüssigungsmittelöl²⁾, das ohne und mit Sumpfbenzin gefahren wurde.

Die Untersuchungen des Ausgangsmaterials nach Redestillation ohne Sumpfbenzin und mit einem Zusatz von Scholvener Sumpfbenzin (etwa im Anfallverhältnis der Heizöl-fahrweise) enthält die folgende Tabelle:

- 4 -

- 1) Das Benzin stammt von der ersten Betriebsperiode des 2 Liter-Ofens bei 600 atm Wasserstoffdruck.
- 2) Das gleiche Öl wurde als Ausgangsmaterial für die Versuche in Welheim verwendet.

Ausgangsmaterial 1	ohne Dampfphasebenzin	mit
Spez. Gewicht	0,974	0,904
Anilinpunkt °C	-20	-10,5
Siedebeginn °C	173	54
-150°C	-	26
-200°C	9,5	38
-225°C	27	48
-250°C	40	61
-300°C	79	86
-325°C	96	-
Endpunkt °C	330	323
Phenolgehalt %	17,4	13

Der Versuch wurde gemäß telefonischer Mitteilung der Zuhilfenahme an Dr. Simon, Lu, mit Verflüssigungsmittelöl unter Zusatz von phenolfreiem b-Mittelöl der Aromatisierung im Verhältnis 1:1 bei 600 atm Wasserstoffdruck angefahren. Nach 40 Betriebsstunden wurde auf eigene Mitkführung umgestellt und zunächst eine Temperatur von 25 IV (40° Elementtemperatur) gewählt. Die hierbei erhaltenen Werte (82 Betriebsstunden) enthält die folgende Tabelle. Danach wurde mit 1,1 kg/ltr/std. Durchsatz bei einer Leistung von 0,59 und 14,5 % Vergasung/ Benzin + Vergasung¹⁾ ein Benzin mit 33 Vol.-% Aromaten²⁾ erhalten.

1) C im C₁-C₄ auf C im C₁-C₄+C im Benzin.

2) Nach der Anilinpunktmethode von Dr. Hirschberger.

1230

Ausgangsmaterial Mittelöl aus Steinkohle- Verflüssigung Schmelzen	ohne Sumpfbenzin Siedebeginn: 173°C -200°C: 9,5%					mit Sumpfbenzin 25,5% -150°C
	82 14,2	506 5,3	967 23,3	1211 3/4,4	1302 8,4	1031 27,3
Betriebsstunden 1941						
Druck atm H ₂	600	600	450	450	540	450
Temperatur °C	25	25,5	26,5	26,5	26,5	26,5
Durchsatz kg/Ltr/Std.	1,5	1,1	1,1	1,1	1,1	1,5
Prüfschl	50	-	-	-	-	50
obm Gas/kg Einspritzung	3,0	-	-	-	-	3,0
Benzinleistung	0,59	0,44	0,41	0,4	0,41	0,56
Vergasung/Benzin+	14,5	20,5	19	20		15,7
Vergasung						
Benzin: Spez. Gewicht	0,781	0,776	0,780	0,782	0,780	0,776
Anilinpunkt I	15,5	14,5	8,0	+7,0	+7	16
" II	50	50,5	50,5	50	50,5	50
Siedebeginn °C	43	39	45	34	40	41
% -70°C	5	9	9	9	8,5	10
% -100°C	33	35	35	38	34,0	47
% -150°C	85	85	82	89	90,0	89
Endpunkt °C	168	165	167	159	170	165
Zusammensetzung:						
% Paraffine	21	21	20	19	20	22
% Naphthene 1)	43	42	38	37	38	42
% Aromaten	33	35	39	41	40	33
% Ungesättigte	3	2	3	3	2	3
Jodzahl	16,3	5,6	11,5	14,6		13,2
Oktanzen:						
Research-Methode	87,6	89,8	91	91,3	90,8	87,5
Motor-Methode (CFR)	77,5	78	79,5	80	79,5	75,5
Motor-Methode+0,12 Pb	88,5	89,5	90,5	91,2	89,5	90,5
b-Mittelöl:						
Spez. Gewicht	0,918	0,910	0,930	0,934	0,920	0,932
Anilinpunkt °C	-15,5	-19	-24,5	-24,5	-24,0	-26,5
Siedebeginn °C	185	183	192	193	188	192
% -200°C	2,0	25,0	9	6	11,0	5
% -250°C	73,0	83,0	70	73	75,0	73
% -325°C	99,0	-	-	-	-	-
Endpunkt °C	325	300	323	321	314	324
% Phenole	-	-	1,4	-	-	2,0

6

1) Korr. Vol. %

1231

Da dieser Aromatengehalt zu tief war, wurde auf Mittelöl aus Pech und Fokereitoxer umgestellt. Bei 25,5 MW wurden hierbei Benzine mit 38-40 Vol.-% Aromaten erhalten. Nach 460 Betriebsstunden wurde wieder auf scholvenor Mittelöl umgestellt und hierbei (506 Betriebsstunden) eine Leistung von 0,44 bei einem ^{kaum} veränderten Aromatengehalt von 35 Vol.-% erhalten. Da durch Steigerung von Temperatur auf 26 MW und Durchsatz auf 1,5 kg/Ltr/Std. keine Erhöhung des Aromatengehaltes eintrat, wurde bei Durchsatz 1,1 wieder auf Mittelöl aus Pech und später auf 49,5 atm Wasserstoffdruck umgestellt. Hierbei wurde nach 800 Betriebsstunden mit 0,35 Leistung ein Benzin mit etwa 46 Vol.-% Aromaten erhalten.

Der Ofen wurde wieder auf scholvenor Mittelöl umgestellt und bei 0,41 Leistung (967 Betriebsstunden) und 19 % Vergasung ein Benzin mit 39 Vol.-% Aromaten erhalten.

Es wurde nun auf Mittelöl mit Sumpfbenzinzusatz umgestellt und bei 1,5 kg/Ltr/Std. Durchsatz (1031 Betriebsstunden) eine Leistung von 0,56 erzielt. Die Vergasung betrug 15,7 %, das Benzin hatte einen Aromatengehalt von 33,5 Vol.-%. Der Ofen wurde ohne Sumpfbenzinzusatz bei 1,1 kg/Ltr/Std. Durchsatz weitergefahren und (1211 Betriebsstunden) bei Leistung 0,4 mit 20 % Vergasung ein Benzin mit 41 Vol.-% Aromaten erhalten.

Nach 1220 Betriebsstunden wurde der Druck auf 540 atm erhöht. Zur Zeit stellt sich der Ofen bei diesen Bedingungen ein, es wurde zunächst bei 0,41 Leistung ein Benzin mit 40 Vol.-% Aromaten erhalten.

Die erhaltenen Benzine hatten bei etwa 165°C Siedepunkt bei Mittelöl bzw. bei Mittelöl und Sumpfbenzin als Ausgangsmaterial etwa 35 bzw. 47 % Anteile -100°C. Die Oktanzahl nach OTC-Motor-Methode war 77,5-80 bzw. mit 0,12 Pb 88,5-91,2. Die Jodzahl lag mit 5,6-16 vergleichsweise hoch.

Das anfallende b-Mittelöl hatte ein spezifisches Gewicht von etwa 0,92 und bei 25,5 mV einen Anilinpunkt von -20°C und bei 26,5 mV von -24°C; der Siedebereich war etwa 190-320°C, die Farbe gelblich.

Folgende Tabelle enthält elementaranalysen von Rohstoffen und Benzin:

Produkt	Ausgangsmaterial		Benzine	
	Mittelöl	Sumpfbenzin	Betr. Std. 967 Vol. % Aromaten 39	1051 33,5
C	86,75	86,27	87,82	87,35
H	9,11	13,34	12,30	12,45
O	3,29	0,21	0,00	0,15
N	0,79	0,17	0,065	0,063
S	0,08	0,01	< 0,01	< 0,01
g H/100 g C	10,50	15,46	14,01	14,23
g H disp/ 100 g C	9,85	15,39	13,99	14,20

Ein Bombentest für das Benzin der 967. Betriebsstunde hatte keinen Druckabfall, der Gantest vor der Alterung war 3,1 mg/100 cc, nach der Alterung 3,9 bzw. entbleit (= Herz) 2,2 mg lag also gut. Die Kupferschale lag mit 59,7 mg hoch. Weitere Werte liegen noch nicht vor.

1233

Die Vorzusung (Summe C_1-C_4) enthält im Mittel

39 % Gesamtbutan.

Von Buten waren im Mittel

35 % Isobutan.

Daraus berechnen sich folgende Werte für die Verarbeitung von Mittelöl alleine und von Mittelöl mit Kampfbenzin:

Ausgangsmaterial	ohne Kampfbenzin	mit Kampfbenzin
Vol. % Buten im Benzin	39	35,5
Vorzugsung/Benzin-Vermischung	19	15,7
30 t Benzin fallen auf		
kg Buten	95	75
kg Isobutan	32	25

3) Versuche im 0,2 Liter-Ber.

Vorversuch.

In einem 2 Liter Ber. wurden mit dem am 26.1.1941 aus
solchem erhaltenen Kontakt (im Nr. 7978) ein 3 Liter Versuch
durchgeführt. Es wurde bei 600 ein Gesamtdruck und 25 MV 475°C
als Stickstoffdrucktemperatur + Mittelöl gewählt, das am 1.2.1941
von Grolven über die Leitung, u.z.b.H. bei uns eingetroffen ist,
und die Füllmenge von einem vorhergehenden Versuch mit demselben
Kontakt im Verhältnis 1:1 mit Durchsatz 0,6 angefahren. Nach
Tagen wurden die Temperatur auf 25,5 MV = 483°C und der
Durchsatz auf 1,0 erhöht. Nach fünf Tagen

[illegible]

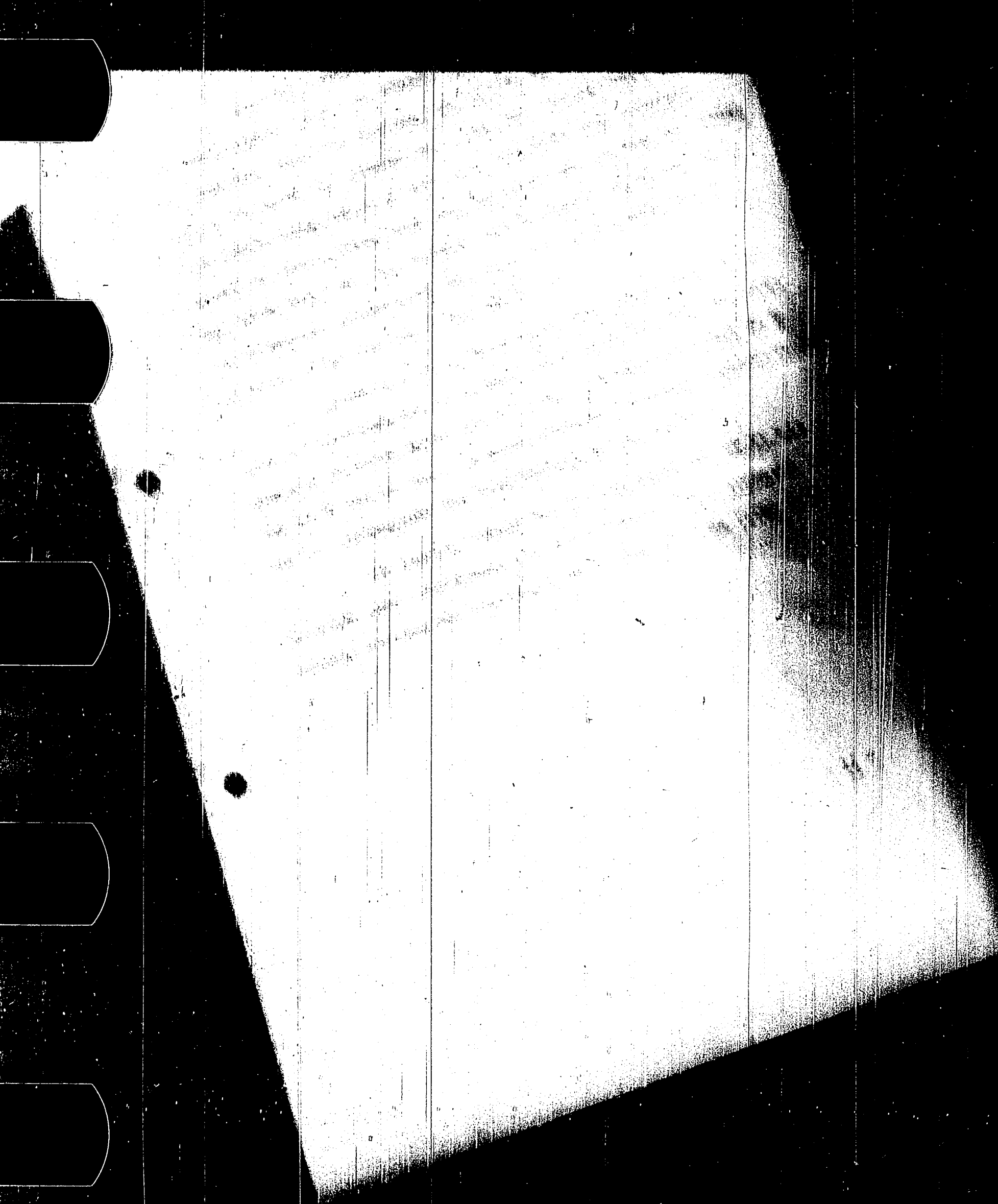
Der Verbrauch ist in diesem Jahr gesunken.

[illegible]

Derzeit ist noch ein kleiner Vorrath mit Kleinbrenn-
vorrichtungen, mitteilt eine Angestellte mitgeteilt. Die Anzeigen
sind in der gleichen Weise eingetragen (Anlagenkategorie nach
Anzahl der Anlagen). Die Anlagenkategorie von 5%, 5%, 20% und 30%
betreffend sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Vergleichende Erziehung.

Bei 600 atm Hochdruckoxidation, Temperatur 2 und 25,5 MP wurde auf Kohlenstoffverflucht am mittlere mit 16,5 % Benzol bis 160°C aus Schmelzen mit Leistung 0,5 ein Benzol mit 38 Gew.-% = 54 Vol.-% Aromaten erhalten. Es hatte 43 % bis 100°C und Oktan-zahl Kolomethode 76. Das Produkt eluierte hatte Anilinpunkt -11°C und enthält 0,29 % Phenole. Die C-Vergasung bezogen auf Benzin-Vergasung betrug 14 %, bezogen auf Benzin-Kohlenleistung-Vergasung 16 %. Die Leistung und Aromatenkonzentration waren über 170 Stunden konstant.



Nach dem Erniedrigen des Druckes von 600 auf 450 atm, das vorgenommen wurde, um höhere Aromatenkonzentration im Benzin zu erhalten, fiel die Leistung von 0,5 in 48 Stunden auf 0,38 und in weiteren 250 Stunden auf 0,31. Der Phenolgehalt im B-Mittelöl stieg von 0,29 über 0,42 auf 0,64. Der Aromatengehalt im Benzin stieg nach dem Umstellen auf 450 atm nur wenig auf 36-38 Vol.-% an. Die Anteile $>100^{\circ}\text{C}$ fielen von 43 auf 33 %. Die Oktanzahl Motormethode war 75,5. Der Anilinpunkt des B-Mittelöles fiel von -11°C auf -15°C .

In den letzten 7 Tagen wurde der Versuch mit Steinkohlverflüssigungsmittelöl ohne Sumpfbenzin bei 450 atm fortgesetzt. Es wurde dabei mit Leistung 0,31 ein Benzin mit 28 % bis 100°C und 42 Vol.-% Aromaten erhalten. Oktanzahl Motormethode war 73. Anilinpunkt des B-Mittelöles betrug -18°C .

Ein kurzer Versuch bei 250 atm ergab bei 27 MW mit Mittelöl ohne Sumpfbenzin ein Benzin mit 55 Vol.-% Aromaten bei schnell abnehmender Leistung (am 1. Tag 0,3, am 7. Tag 0,17).

1236

Mineraleprodukt		Sumpfbenzin+Sumpfmittel 81 Scholven (Mittelölfahr- weise)		Steinkohle- verflüssi- gungsmit- tel 01 Scholven
Spez. Gewicht		0,932		0,962
Anilinpunkt °C		-12,5		-13
Siedegrenzen °C		61-342		168-327
% bis 160°C		16,5		-
Phenolgehalt %		14,0		19,0
Betriebsstunden	121	220	480	720
Kontakt				
Neuer Welheim-Kontakt				
Druck atm	600	450	450	450
Temperatur °C (40° Klemme)	25,5	25,5	26,0	26,5
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0
csm Gas/kg Öl	2,5	2,5	2,5	2,5
Rückführung	1:1	1:1	3:2	3:2
Benzinleistung	0,50	0,38	0,31	0,31
Benzin:				
Spez. Gewicht	0,773	0,781	0,780	0,790
Anilinpunkt	+15	+12	+13	+4
Siedebeginn °C	50	55	62	57
% -70°C	6	3	-	1
% -100°C	43	33	31,5	28
% -150°C	94	91	93,5	91
% -160°C	98	95	98,0	95
Endpunkt °C	160	166	164	165
Zusammensetzung:				
(Gew.% korr.)				
% Paraffine	22	19	16,5	15,5
% Naphthene	38	39	45	36
% Aromaten	38	40	37	46
% Ungesättigte	2	2	1,5	2,5
Korr. Vol. % Aromaten +Olefine	36	38	35	44
Oktanzahlen:				
Motor Methode	78	77,5	76	76
Motor Methode +0,12 Blei	92,0	-	89	89
% C-Vergasung/Benzin +Vergasung (stabilisiert)	ca. 14	16,0	20,5	18,0
Mittel 1:				
Spez. Gewicht	0,890	0,900	0,900	0,914
Anilinpunkt	-11,0	-15,0	-16,0	-18
Endpunkt °C	306	320	326	325
% Phenole	0,29	0,42	0,64	1,33

Gaslöslichkeit 700 atm.

(Sumpphase-Steinkohle)

Anliegende Tabelle enthält Löslichkeitswerte von Gelsenberg, Scholven und Ludwigshafen Kammer 804 der Steinkohlensumpphase. Diese Zahlen, sowie Werte vom 100 l Ofen (Zusammenstellung Dr. Hupfer vom 25.1.1940 und Donath vom 27.9.1938 Nr. 135311) sind für die Gase H_2 , N_2 , CH_4 und C_2H_6 in den Abbildungen 1-5 über dem spezifischen Gewicht des lösenden Öles aufgetragen.

Unter starker Berücksichtigung der Zahlen von Gelsenberg ergeben sich die Werte der Anlage 2, die an Oberschlesische Hydrierwerke weitergegeben werden sollen.

Die bisher vorliegenden Zahlen lassen erkennen, daß das Verhältnis H_2 - zu N_2 bzw. CH_4 -Löslichkeit bei einem Waschöl mit niedrigem spezifischen Gewicht z.B. 0,850 günstiger ist. Die Verwendung eines solchen Waschöls sollte Gelsenberg empfohlen werden.

Die Beschaffung weiterer großtechnischer Löslichkeitswerte wäre zur Vervollständigung des Materials und Erhöhung der Genauigkeit dringend erwünscht.

gez. Donath
gez. Simon

2 Anlagen
5 Abbildungen

2/8 1072

Löslichkeiten

	Benzin + Mittelöl - Fahren:				Heizölfahren:			
	Gelsenberg 8.3.40	Schölven 7.3.40	Werte Rechng. O.S. 4.5.40	Kammer 804, Lu 3.8. 4.5.8.	35% Heiz- ölfahren 16.8.	Kammer 804, Ludwigshafen 50% Heizölfahren	2.9.	6.9.
Waschöl: d ₁₅ to m ³ Waschöl/R.K.	0,96	0,832		0,95	0,95			
Löslichkeit m ³ /m ³ atü	700 atm 0,093	300 atm 0,12	700 atm 0,09	4,68 0,062	3,93	3,76	3,8	3,2
H ₂		1,24	1,5	0,466	1,094	0,74		0,338
H ₂ S	0,056	-	0,13	0,113	0,135	0,105	0,102	0,114
CO ₂	0,199	-	0,11	0,079	0,091	0,073	0,0725	0,083
CO	0,105	0,177						
N ₂								
C ₁	0,292	0,5	0,3	0,258	0,226	0,198	0,153	0,185
C ₂	0,674	1,62	0,8	0,921	0,672	0,589	0,505	0,497
C ₃	1,13	3,08	1,2	1,385	1,06	1,06	1,04	0,702
C ₄	1,65	3,05	3,5	ca. 1,9	ca. 1,34	ca. 1,13	ca. 1,17	ca. 1,08
Abstreifer: d ₁₅ Löslichkeit m ³ /to/atm				1,0	0,992	0,986	0,984	0,986
H ₂	0,08	0,084	0,08					
H ₂ S		1,89	1,0	0,058	0,058	0,07	0,063	0,055
CO ₂	0,23	-	0,1	0,147	1,86	1,71	1,55	0,527
CO	0,17	-	0,085	0,228	0,083	0,096	0,097	0,089
N ₂	0,085	0,0985		0,111	0,064	0,081	0,095	0,056
C ₁	0,16	0,254	0,16	0,086	0,161	0,198	0,182	0,169
C ₂	0,35	0,659	0,35	0,182	0,599	0,621	0,492	0,613
C ₃	0,72	2,11	0,72	0,71	1,080	1,200	1,030	1,320
C ₄	2,31	3,83	2,3	1,21	1,65	1,325	1,169	1,56
Abschlämmöl: d ₁₀₀ Löslichkeit m ³ /to/atm				1,20	1,112	1,114	1,106	
H ₂	0,06	1,093		1,096				
H ₂ S		0,081	0,06	0,187	0,133	0,142	0,152	0,122
CO ₂	0,134	0,65	0,05		0,392	0,652	1,618	0,274
CO	0,287	-	0,08	1,61	0,116	0,112	0,142	0,124
N ₂	0,103	0,074	0,07	0,215	0,124	0,138	0,161	0,103
C ₁	0,182	0,16	0,14	0,152	0,167	0,172	0,20	0,145
C ₂	0,197	0,172	0,2	0,261	0,250	0,250	0,244	0,215
C ₃	0,114	0,19	0,3	0,447	0,321	0,316	0,369	0,278
C ₄	0,474	0,379	0,4	0,573	ca 0,356	ca 0,380	ca 0,408	ca 0,42

Gaslöslichkeitenzur die 700 atm Steinkohle-Sumpfphase.

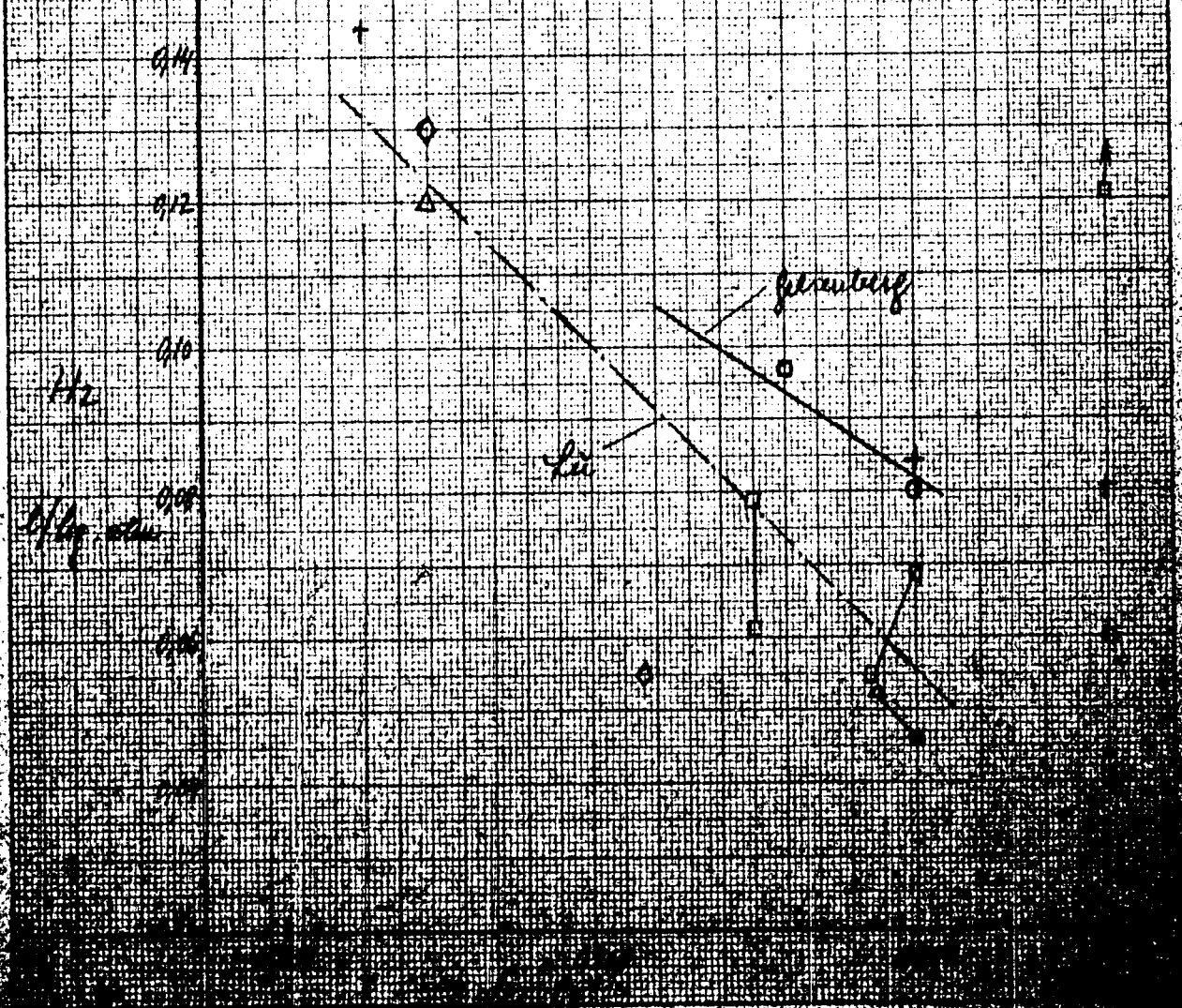
Vorläufige Werte auf Grund von Zahlen von Gelsenberg und
Ludwigshafen, Großversuche.

Löslichkeit ausge- drückt in Produkt	1/kg atm		1/1 atm	
	Abstreifer spez. Gew. 1,0	Abschlamm	spez. Gew. 0,95	Waschl 0,85
H ₂	0,08	0,06	0,09	0,12
CO ₂	(1,0)	(0,1)	(1,0)	(1,2)
CO	0,17	0,2	0,19	0,21
H ₂	0,085	0,10	0,10	0,16
C ₁	0,17	0,18	0,27	0,43
C ₂	0,47	0,2	0,76	1,25
C ₃	1,1	0,3	1,2	2,0
C ₄	1,9	0,4	1,8	6,0

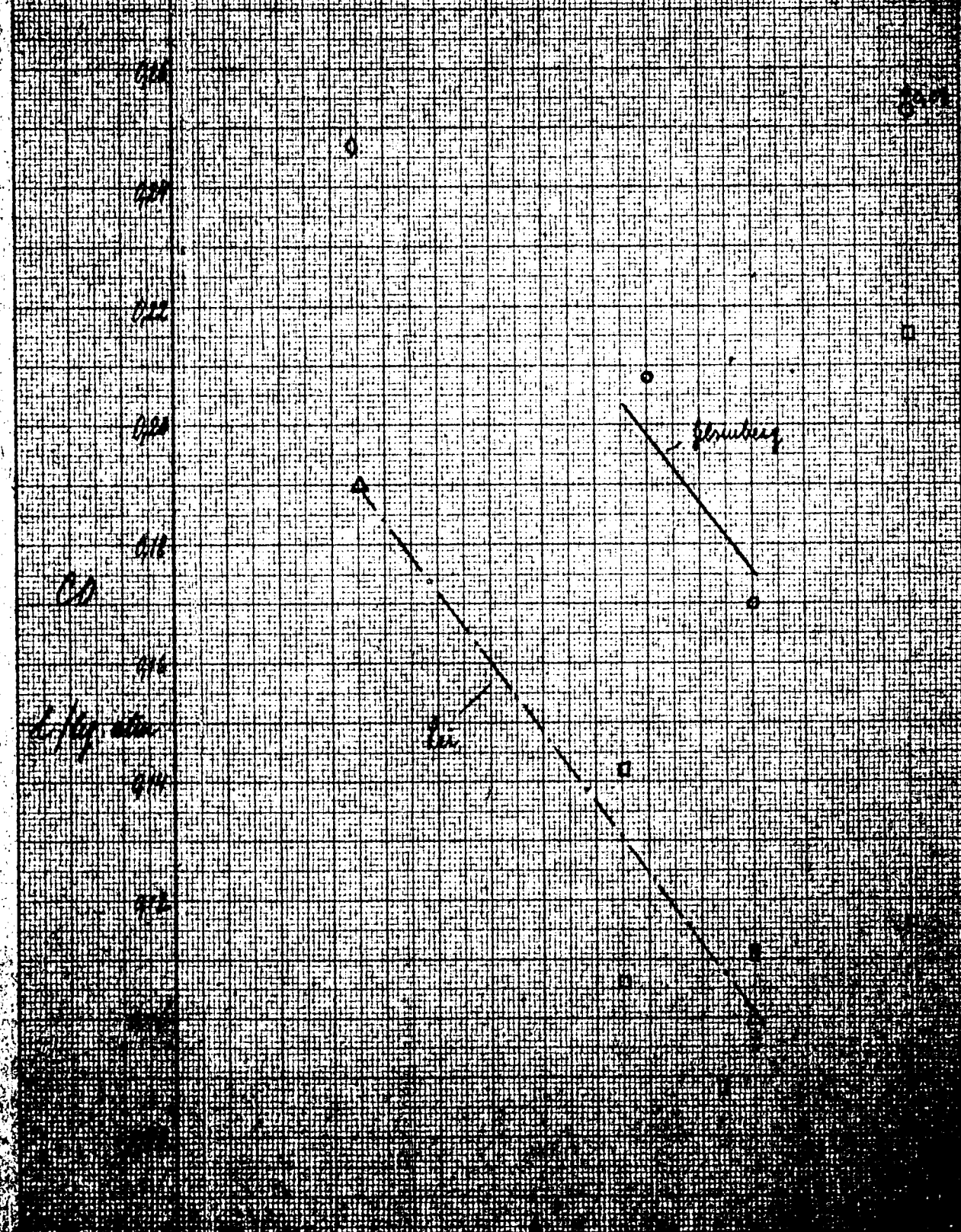
1270

Legende

- Gelsenberg, 700 m
- + Hiltrop, 300 "
- Bz. Ka. 204, 700 "
- △ Bz. 100 L. Ofen. Hiltrop, 700 m
- ◇ Bz. " " Hiltrop, 700 "

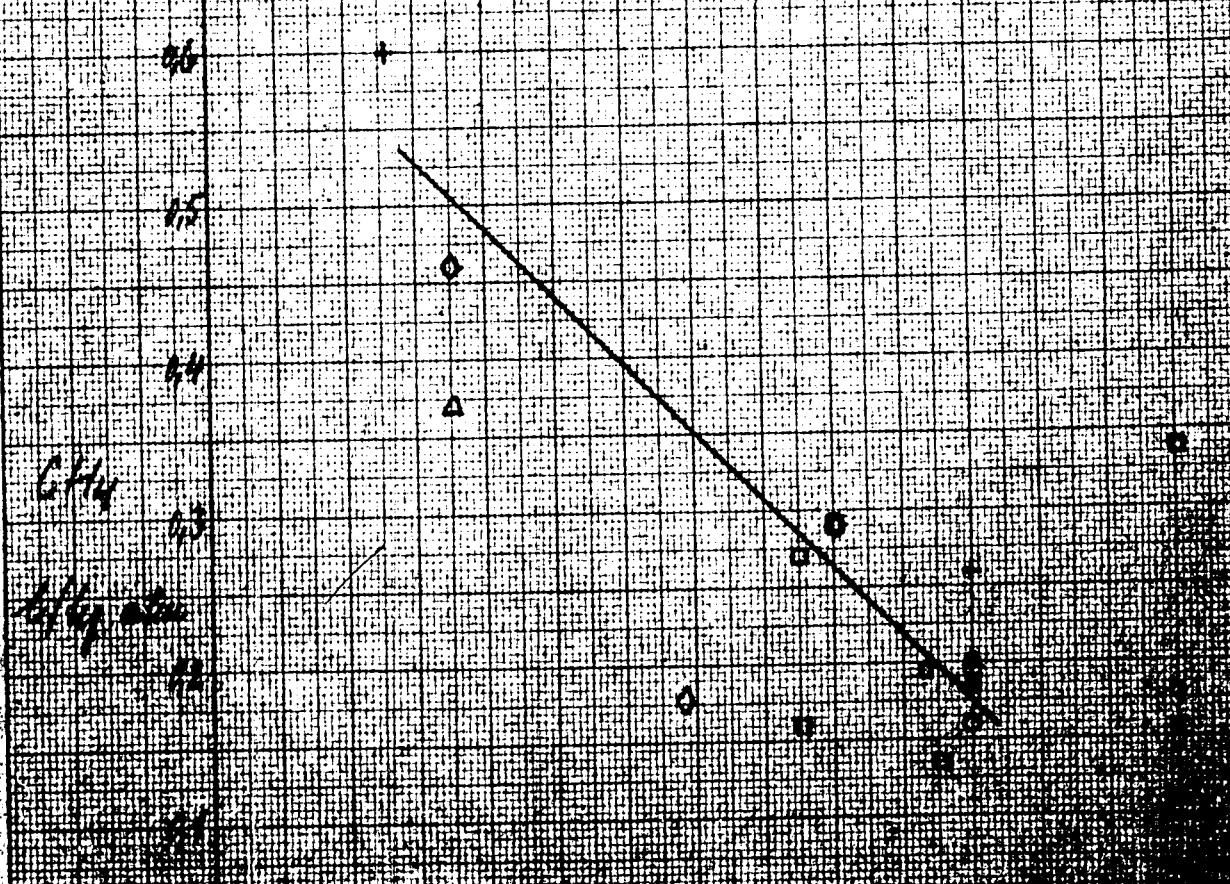


1. 100 ft. depth 100 ft. water
 2. 100 ft. depth 100 ft. water
 3. 100 ft. depth 100 ft. water
 4. 100 ft. depth 100 ft. water

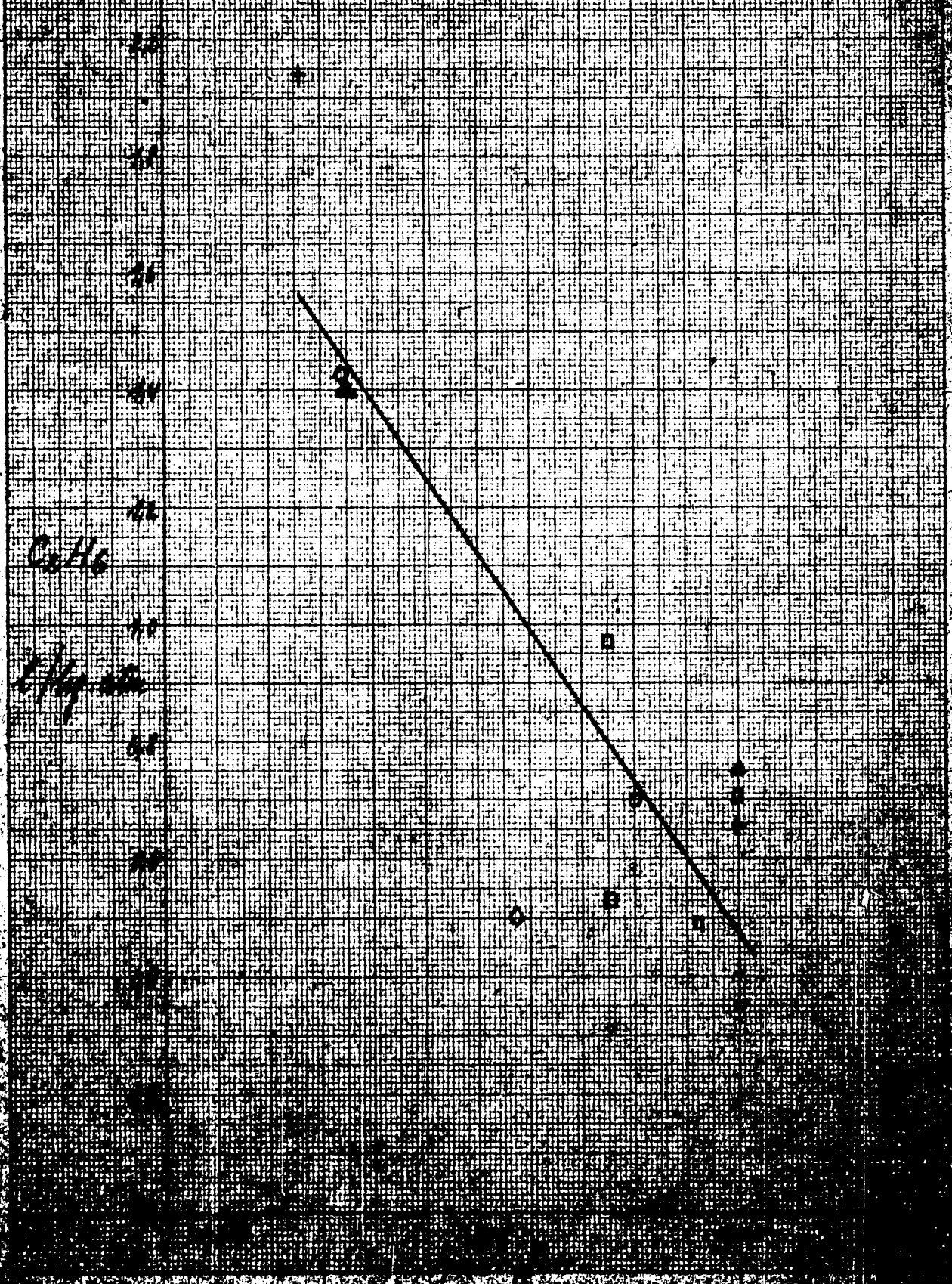


Results:

- Glenburg, 700 ft
- + Walnut, 300 "
- Box, No. 804, 700 "
- △ " 100 ft. from, Kunkle's 700 ft
- ◇ " " " " " "



1. 1000 ft. 1000 ft. 1000 ft.
 2. 1000 ft. 1000 ft. 1000 ft.
 3. 1000 ft. 1000 ft. 1000 ft.
 4. 1000 ft. 1000 ft. 1000 ft.
 5. 1000 ft. 1000 ft. 1000 ft.



100
 200
 300
 400
 500
 600
 700
 800
 900
 1000

H. K. S. Phare
Zusammenfassung

T. F. A.

Hochdruckversuche
Lr 558

23. Oktober 1942 Hk/Py.

S-39

III D-41

1245

Entwicklung der Sumpfphase seit 1933.

Nachdem die Braunkohlehydrierung auch grosstechnisch bis zu einem gewissen Abschluss gekommen war, wurde der Schwerpunkt der Kohleverflüssigungsversuche auf die Hydrierung der Steinkohle verlegt. 1934 wurde in Ludwigshafen ein erfolgreicher Grossversuch bei 300 atm zur Hydrierung von Ruhr-Gasflammkohle durchgeführt. Bei Gelegenheit dieses Versuches wurden auch die für die Aufarbeitung der Steinkohlehydriererückstände durch Schleudern und Schwelen geeigneten Apparate entwickelt, u.a. der heute allgemein in Steinkohlehydrieranlagen benutzte Kugelfofen. Gleichzeitig wurden die Grundlagen geschaffen für den Bau des ersten Steinkohlehydrierwerkes, das im Jahre 1936 in Scholven zum Anfahren kam.

Im Hinblick auf die Notwendigkeit, auch ältere Kohlen hydriermässig zu verarbeiten, wurden die Versuche auf höhere Drücke ausgedehnt und insbesondere bei 700 atm vorgenommen. Die bedeutend verbesserte Hydrierwirkung bei diesen hohen Drucken führte zur Anwendung billiger Eisenkontakte anstelle von Zinn und Chlor. Bei höherem Druck kam eine höhere Reaktionstemperatur eingestellt werden, wodurch höherer Abbau, bessere Leistung und vor allem eine Senkung des Asphaltpiegels erzielt wird, die sich für die Rückstandsaufarbeitung besonders günstig auswirkt. Trotz der höheren Temperatur bleibt bei 700 atm die Vergasung niedriger als bei 300 atm. Würde man anstelle der Eisenkontakte auch bei 700 atm Zinn und Chlor verwenden, so würden bei 700 atm noch weitere Verbesserungen der Ergebnisse erreicht werden. Diese Vorteile sind aus der Tabelle I ersichtlich, in welcher die Ergebnisse von 10 Ltr-Ofenversuchen aufgeführt sind.

Tabelle I
Einfluss des Druckes bei Hydrierung von
Ruhrkohle (82,7 % C).

Druck	300 atm	700 atm	700 atm
Katalysator	Zinn+Chlor	Eisen	Zinn+Chlor
Reaktionstemperatur °C	465	475-480	475-480
Reinkohlenabbau %	93	95 ⁹⁶	97
Ölgewinleistung kg/Ltr/h	0,18	0,27	0,32
Vergasung a/Ölgewin+Vergasung %	25	21	19
Asphaltgehalt des Abschlamms bezogen auf Reinkohle %	18	11	9

Diese Entwicklung zu hohen Drucken kam auch der Verarbeitung von Pechen, Teeren, Kackrückständen usw. zugute. In Grossbetrieb wurden 700 atm erstmalig in Solheim zur Hydrierung von Pech und in Gelsenberg zur Hydrierung von Steinkohle angewendet.

Bei Betrachtung der Eigenschaften der 700-atm-Hydrierprodukte (Tabelle II) zeigt sich, dass auch bei der 700-atm-Hydrierung der Charakter der Ausgangsstoffe in den Eigenschaften der Hydrierprodukte deutlich wieder spiegelt. (Wasserstoffgehalt des Mittelsöls nicht zu von Kohleniteer zu den Kackrückständen, ebenso Anilinpunkt, Phenolgehalt entsprechend Gehalt des Ausgangsstoffes; beim Schweröl analoge Verhältnisse.)

Tabelle II.
Eigenschaften der 700-atm-Sumpffaseprodukte aus verschiedenen Rohstoffen.

Ausgangsstoff	Kohleniteer	Steinkohle	Braunkohle bitumäus	Kackrückstände
<u>Mittelsöl:</u>				
Elementanal. % C	88,51	87,28	86,05	87,00
H	8,95	9,54	9,37	11,07
O	1,32	3,08	3,90	1,14
N	0,66	1,06	0,55	0,16
S	0,26	0,04	0,13	0,63
g H/100 g	10,12	10,93	10,90	13,72
% Phenole	2,5	15,3	20,1	0
A.P. des phenolfr. Mittelsöls	-25	-20	-10	
Spez. Gewicht	0,908	0,974	0,962	0,907
<u>Schweröl:</u>				
El. Analyse % C	90,71	89,27	88,62	88,32
H	7,46	8,23	8,40	9,46
O	1,10	1,64	2,62	0,64
N	0,61	0,77	0,28	0,12
S	0,12	0,06	0,08	1,16
g H/100 g	8,22	9,25	9,46	10,67
Spezif. Gewicht	1,053/50°	1,038/50°	1,030/50°	0,994/50°

Bisher wurde nur
Alle bisherigen Angaben bezogen sich auf eine bestimmte Richtung der Sumpffase, nämlich die vollständige Überführung der Rohstoffe in Benzol und Mittelsöl. Dabei wird mit relativ scharfen Hydrierbedingungen und mit hohem Wasserstoffangebot gearbeitet. Eine extreme Arbeitsweise mit sehr niedrigem Wasserstoffangebot stellt die Extraktion der Kohle mit wasserstoffabgebenden Mittelsölen dar. Zwischen diesen Extremen lassen sich die verschiedensten Stufen der Hydrierung einstellen. Je nach Wahl der Bedingungen entstehen in der Hauptsache Mittelsöle, Schweröle oder hochasphaltische Bitumina. Eine Mittelstufe dieser Bedingungen

/ betrachte

fand ihre Anwendung bei der Entwicklung der Heizölfahrweise, die besonders während des Krieges durch die Anforderungen der Marine, aus einheimischen Rohstoffen Heizöl zu schaffen, Bedeutung gewann. Es gelang, Bedingungen zu finden, unter denen in einer gegebenen Anlage unter Anwendung hoher Durchsätze ohne Verschlechterung des Benzinanteils zusätzliche asphaltfreie Schweröle erzeugt werden.

Tabelle II vergleicht bei Verarbeitung einer obererschlesischen Steinkohle die Fahrweise auf Benzin und Mittelöl mit zwei Fahrweisen auf 35 und annähernd 50 % Schweröl (Heizöl). Die Heizöl-Fahrweisen unterscheiden sich von der Arbeitsweise auf Benzin und Mittelöl, abgesehen vom erhöhten Durchsatz, durch gesteigerten Mittelölgehalt der Anreicherung, etwas höhere Temperatur und etwas geringeres Wasserdampfangebot. Es wird bei gleichem Abbau der Kohle eine 50% höhere Ligandleistung und eine niedrigere Vergasung erzielt.

Tabelle II

Verschiedene Fahrweisen bei der Steinkohlhydrierung.

Fahrweise auf	Benzin-Mittelöl	Benzin-Mittelöl + wenig Schweröl	Benzin-Mittelöl + viel Schweröl
Temperatur °C	476	478	480
Kohlendurchsatz	0,43	0,62	0,63
Anreicherung	100% Schweröl	85% Schweröl 15% Mittelöl	73% Schweröl 27% Mittelöl
Abbau %	96	95,5	96
Gesamtleistung	0,26	0,40	0,41
Zusammensetzung: des Ligewinns			
% Benzin	23	20	21
% Mittelöl	77	45	32
% Schweröl	-	35	47
Vergasung %	23	20	18,5
Asphalt im Abschlammschweröl	14,7	18,0	19,3

Der Kohledurchsatz wird dabei in solchen Grenzen gehalten, dass die entstehenden Asphalte in der normalen Rückstandsaufarbeitung durch Schleudern und Schmelzen ohne Schwierigkeit bewältigt werden können.

Die technische Durchführung der Heizölfahrweise wurde im Sommer 1941 mit obererschlesischen Kohlen in einem Grossversuch in Ludwigshafen erprobt. Dieser Versuch lieferte einerseits die Unterlagen für das Werk Blechhammer, andererseits wurde das hergestellte Heizöl zur Erprobung an die Kriegsmarine gegeben.

Die dabei erhaltenen Qualitäten erfüllen die Anforderungen der Marine.

Eine weitere Steigerung der Durchsätze erlaubt ein neueres Verfahren, das asphalthaltige Hydrierückstände als Bindemittel zur Steinkohlbrickettierung verwendet. Damit können zusätzlich auch schlecht brennende Kohle, für die heute andere Bindemittel nicht mehr zur Verfügung stehen, zu einem festen, in Wasser gesättigter gut verpackbaren Formkoks verarbeitet werden. Die Möglichkeit, die dabei entstehenden Teere in der Dampfphase weiter zu verarbeiten, führt zu einer Kombination von Hydrierung und Schwelung, wie sie erstmalig im ober-schlesischen Hydrierwerk Blechhammer zur Durchführung kommt.

Die Gewinnung von hochmolekularem Asphalt als Hauptprodukt ist der Zweck der sog. extrahierenden Hydrierung, bei der im Vergleich zu den bisher geschilderten Verfahren die mildesten Hydrierbedingungen angewendet werden. Dabei wird die Kohle in Anwesenheit mit Mittelöl bei verhältnismäßig hohen Durchsätzen und Temperaturen mit geringer Wasserstoffmenge verarbeitet und liefert dabei hochasphalthaltige Bitumina, die sich durch Filtrieren von der gesamten Asche befreien lassen. Diese völlig aschefreien Produkte sind wertvolle Ausgangsstoffe zur Herstellung von Elektrodenkoks für die Aluminiumindustrie. Von der Extraktion nach Pott-Broche unterscheidet sich die extrahierende Hydrierung durch die Anwendung von gasförmigem Wasserstoff unter hohem Druck und bei hoher Temperatur. Es werden höhere Durchsätze und Leistungen erhalten als bei der Extraktion. Das Verfahren zeichnet sich durch besondere Variationsfähigkeit hinsichtlich der Zusammensetzung und Art der anfallenden Produkte aus. Je nach Wahl der Bedingungen können in bestimmten Grenzen die Qualität des Bitumens und die Mengen der zusätzlich anfallenden leichten Öle geändert werden.

Aus dem nicht filtrierten Anfall der extrahierenden Hydrierung lässt sich durch Abdestillieren der leichten Öle ein brauchbares Brickettierungsmittel, die sog. anhydrierte Kohle, gewinnen.

Es ist weiterhin noch zu erwähnen, dass mit der Verknappung des Molybdäns im Kriege auch bei der 300-atm-Dampfphase sowohl bei der Verarbeitung der Braunkohle, wie auch bei der Hydrierung von Teeren und Ölen der Molybdänskontakt durch eisenhaltige Katalysatoren ersetzt werden konnte.

gez. Rank-

Schweine # *N. Beck*
Kr 558
Gelsenk.-Buer, den 20.11.1941

1249

S 39
III D-43

Al
Lieber Schnappert!

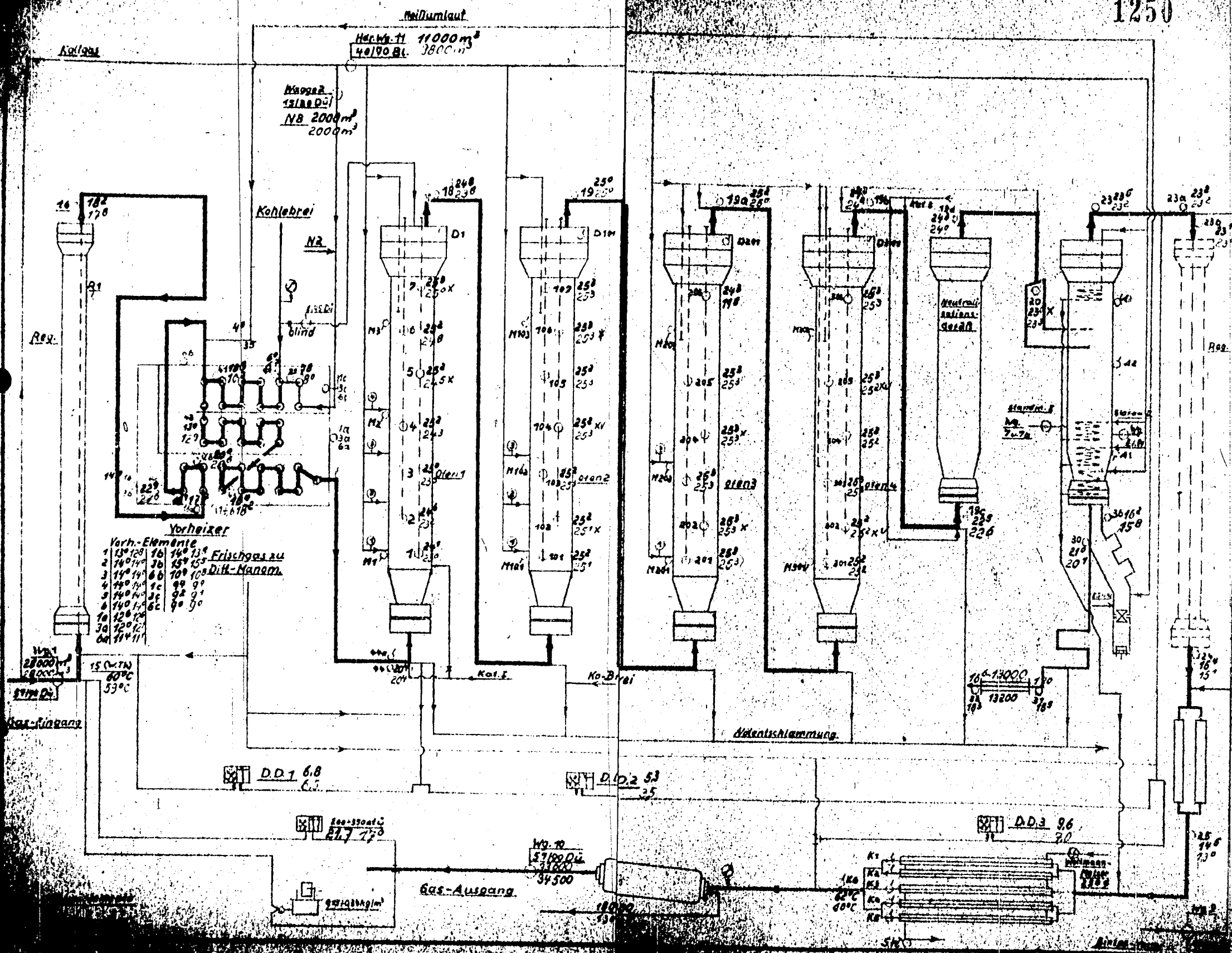
Anbei das Schema der Kohlekammer. Die fehlenden Daten sind nachgetragen. Ebenso wurde an den Stellen, wo Kaltgas zugegeben wurde, bei der jeweiligen Temperaturzahl ein Kreuzchen gemacht. Ich habe mit Herrn Dr. Urban gesprochen, er gibt folgende Erklärung für die niedrige Temperaturlage des Ofens I ohne Kaltbrei-Zugabe:

Bei Fahrweise ohne Kaltbreizugabe muß die gesamte Menge über den Vorheizler und den Ofen I gehen, bei Fahrweise mit Kaltbreizugabe ist die Unterteilung der Mengen, die zum Vorheizler und zum Ofen II gehen, nicht eindeutig, da dieselben von einer Pumpe abgehen.

Die Aufteilung auf dem beiliegenden Temperaturblatt 25 t Vorheizler, 5 t Ofen II ist nicht exakt gemessen. Vielmehr muß angenommen werden, daß die Menge über den Vorheizler kleiner ist und der Ofen I dadurch besser auf Temperatur kommt. Die Erklärung leuchtet mir persönlich ein.

Für heute mit herzlichen Grüßen

Ihr



schliessend hydriert wird. Demgemäss stand bei den Dehydrierungsversuchen das $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ stets im Vordergrund des Interesses, während die Bearbeitung des $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ und der Mischbutane erst dann an Bedeutung gewann, als es gelang, durch Mischpolymerisation und -alkylierung das $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ mitzuverwerten. Die Dehydrierung des C_3H_8 wurde in Hinblick auf andere Verwendungsmöglichkeiten des C_3H_6 stets mit untersucht. Die Ergebnisse der Labor- und Kleinversuche werden im ersten Teil des Berichtes beschrieben, während sich der zweite Teil mit den technischen Grossversuchen und der Überführung des Verfahrens in den technischen Massstab befasst.

6)

THEORETISCHES über die DEHYDRIERUNG.

=====

Die Dehydrierung von gesättigten KW zu ungesättigten KW ist eine stark endotherme Reaktion. Der zur Dehydrierung von einem Mol $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ benötigte Wärmeaufwand beträgt ca 32 000 Kcal/mol. Die Aufbringung dieser gewaltigen Wärmemengen bereitet bei der technischen Durchführung des Problems erhebliche Schwierigkeiten.

Die Dehydrierung von Paraffinen zu Olefinen, d.h. die Trennung der C-H-Bindung, ist stets von einer Reihe von Nebenreaktionen begleitet. Bei der praktischen Durchführung kommen hauptsächlich folgende Reaktionen zur Geltung:

- 1) $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow i\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2$
- 2) $i\text{-C}_4\text{H}_{10} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$
- 3) $i\text{-C}_4\text{H}_{10} = 4\text{C} + 5\text{H}_2$
- 4) $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$
- 5) $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8$

Es muss das Ziel jeder Dehydrierung sein, die Nebenreaktionen 2, 3 und 4 zu unterbinden, da das $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ein sehr wertvoller Rohstoff ist und jede Spaltung der Kette zu minderwertigen Produkten führt. Die selektive Lenkung zur Reaktion 1 wird durch geeignete Katalysatoren bewirkt. Temperaturerhöhungen begünstigen vorzugsweise die Krakreaktionen. Je tiefer also die angewandte Temperatur ist, umso eindeutiger wird die Reaktion im Sinne einer reinen Dehydrierung verlaufen.

Man muss deshalb hochaktive Kontakte zur Anwendung bringen, die bereits bei verhältnismässig tiefer Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Reaktion 3 ist besonders schädlich, da der infolge Totalspaltung abgeschiedene C die Katalysatorensporen verstopft und deren Wirksamkeit beeinträchtigt.

Die Dehydrierung ist stets mit einer Volumenzunahme verbunden. Der nach Gleichung 1 entstehende Wasserstoff ist ein direktes Mass für die Dehydrierung, und durch Dichtemessungen oder Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit kann direkt auf den Umsatz geschlossen werden. Da die Dehydrierung mit einer Volumenvermehrung verknüpft ist, muss theor. die Reaktion durch Verdünnung mit Inertgasen oder durch Arbeiten im Vakuum begünstigt werden. In derselben Richtung liegt der Gedanke, durch Zugabe von Wasserstoffacceptoren wie O_2 , C_2H_4 , CO das Gleichgewicht auf Seiten der Dehydrierung zu verschieben. Dazu kommt noch, dass diese Reaktionen Wärme liefern. Die Verknüpfung einer derartigen exothermen Reaktion, wie sie durch Auslösung der Wassergasreaktion, oder durch Aufhydrierung des C_2H_4 oder durch Verbrennung des H_2 gegeben wäre, würde mit eine glänzende Lösung darstellen, um den hohen Wärmeverbrauch der Dehydrierung zu decken.

Druckerhöhung verschiebt das Gleichgewicht sehr zu Ungunsten der Dehydrierung, z.b. senkt eine Druckerhöhung von 1,0 auf 5,0 atm die $i-C_4H_{10}$ Konzentration bei 550° von 34% auf 20%. Das Arbeiten im Vakuum bringt jedoch trotz der günstigeren Gleichgewichtsverschiebung praktisch keine Vorteile.

Die thermodynamischen Gleichgewichte zeigen, dass sich Isobutan am günstigsten dehydrieren lässt. Es folgen dann $i-C_4H_{10}$ und $n-C_4H_{10}$ und fast eben so gut wie das $\alpha-C_4H_8$ das C_3H_6 . Vergleicht man die Dehydrierung von $i-C_4H_{10}$ und $n-C_4H_{10}$ bei gewöhnlichem Druck, so ergibt sich, dass man bei $n-C_4H_{10}$ ca 40° höhere Temperatur anwenden muss, als um die gleiche Konzentration an C_4 -Olefin zu erhalten. In der Praxis ist das meistens nicht durchführbar, da $n-C_4H_{10}$ infolge seiner stärkeren Temperaturempfindlichkeit leichter zum Zerfall neigt. Die Dehydrierung des $n-C_4H_{10}$ wird deshalb in der Praxis meist bei etwas tieferer Temperatur erfolgen müssen als die des $i-C_4H_{10}$. Jedoch haben Dehydrierversuche mit dem Gemisch beider C_4H_{10} gezeigt, dass sich ein solches genau so gut, wenn nicht bevorzugt dehydrieren lässt. Die Dehydrierung des Propanes liegt

thermodynamisch am ungünstigsten. Da jedoch die gute Temperaturbeständigkeit des C_3H_8 die Anwendung höherer Temperaturen erlaubt, lässt sich das Propan in der Praxis gut dehydrieren.

D)

VERSUCHSARBEITEN im LABORATORIUM.

I. APPARATUR und ANALYSENMETHODEN.

1) Apparatur:

Die zur Ausführung der Versuche benötigten Kohlenwasserstoffe wurden von der Hydrierung geliefert und durch Druckdestillation auf einen Reinheitsgrad von 97-100% gebracht. Die Entnahme des in Druckflaschen aufbewahrten Kohlenwasserstoffes erfolgte durch Entspannen bei Raumtemperatur. Das Gas wird, bevor es durch den Dehydrierofen geschickt wird, erst durch eine Reihe von Wäschen von Olefinen befreit und sorgfältig getrocknet.

Die Apparatur setzt sich folgendermassen zusammen:

Das von der Bombe kommende Gas wird in einer Batterie mittels konzentrierter Phosphorschwefelsäure von den Olefinen befreit und geht dann durch Waschflaschen, die mit 50%iger KOH gefüllt sind, welche die aus der H_2SO_4 -Dämpfe absorbiert. In einem nachgeschalteten Chlorcalciumturm wird das Gas von H_2O befreit und dann in einem weiteren Turm, der mit Ätzkalipillen gefüllt ist, von den letzten Spuren H_2O befreit. Der Wassergehalt des auf diese Weise getrockneten Butans beträgt ca 0,01 Vol%. An diese vorgeschaltete Wasch- und Trockenanlage schliesst sich der eigentliche Dehydrierofen an.

Die Dehydrierung erfolgt in einem besonderen Kontaktrohr, das gewöhnlich aus Quarz besteht. Zeitweise wurden Kontaktrohre aus chromhaltigen Stählen (FF30 + und Säromalstählen), aus Cu-Mn und Silber mit Erfolg benutzt. Die Rohrlänge beträgt etwa 1200 mm, der Durchmesser ca 18-20 mm. Die Füllung des Kontaktrohres erfolgte gewöhnlich mit 25 cm Kontakt mit einer Körnung von 2-3 mm. Oberhalb dieser Kontaktschicht werden Quarzstücke zum Vorheizen des Butans angeordnet. Unterhalb der Kontaktschicht liegen ebenfalls Quarzstücke, die verhindern, dass der Kontakt herausrutscht.

x Hammeren SO_2 -Dämpfe...

Die Kontaktrohre werden von aussen mittels elektrischer Öfen geheizt. Diese elektrischen Öfen wurden im Laufe der Versuche verbessert, da aktivere Kontakte grössere Wärmeverbräuche zur Folge hatten. Die ersten Dehydrieröfen, die zum Teil auch heute noch mit Erfolg benutzt werden, bestanden aus einem ~~langen~~ Schamottrohr, um das die elektrischen Heizdrähte gewickelt waren. Die Aussenisolierung betrug im Durchmesser 26 cm, bei einer Gesamtlänge von 60 cm. Der Nachteil dieser Öfen lag darin, dass, bei sehr hohen Wärmeverbräuchen, wie sie bei den hochaktiven Kontakten auftreten, sich in der Kontaktschicht Temperaturunterschiede von 20-300°C die Hauptursache liegt in der geringen Wärmekapazität des Schamottrohres. Es wurden deshalb Eisenblocköfen konstruiert, bei denen dieser Nachteil durch Verwendung eines kompakten Eisenblockes ausgeschaltet wurde. Diese Öfen dienten zur Durchführung von Reihenversuchen, und es konnten in einen derartigen Ofen 8-10 Kontaktrohre eingebaut werden. Die Temperaturschwankungen betrugen jetzt 10-200°C. Weitere Verbesserungen erfuhren die Dehydrieröfen durch Verringerung des Luftpolsters zwischen Kontaktrohr und Ofeninnenwand. Es wurde ein Standard-einrohröfen konstruiert, der auch bei starken Wärmeverbräuchen eine Konstanzhaltung der Temperatur von 5-150°C zulässt. Dieser Standardofen besteht aus einem 300 mm langen Eisenrohr von 85 mm äusseren und 20 mm innerem Durchmesser, das durch einen elektrischen Heizmantel erhitzt wird. In der Bohrung des Eisenrohres sitzt enganliegend das Kontaktrohr, sodass also das isolierende Luftpolster nahezu wegfällt. Die grosse Masse des Eisenrohres gleicht die mit der Aktivität des Kontaktes ~~Temperatur~~ ^{Wärmeverbräuche} turschwankungen befriedigend aus. Die Temperaturschwankungen betragen im Mittel noch 10-150°C. Die Brauchbarkeit dieser Öfen wurde in einer grossen Anzahl von Versuchen bestätigt. Die Re-
 2) ~~Produkt~~brauchbarkeit der Versuche nahm mit diesen Öfen befriedigende Formen an.

2) Analysenmethoden und Überwachung.

Die Überwachung der Versuche erfolgte durch die Gasabsorptionsmethode mittels H_2SO_4 . Nach bestimmten Vorschriften wird mit 65% H_2SO_4 das C_4H_8 und mit 87% H_2SO_4 das C_3H_6 absorbiert. Der Rest der Olefine wird in Bromwasser aufgenommen. Eine genauere Überwachung erfolgt zeitweise durch Entnahme von Gasproben, die in der Stockapparatur aufgearbeitet werden.

Die bei der Reaktion auftretende Volumenvermehrung wurde durch Messung der Eingangs- und Ausgangsströmung bestimmt. Zu diesem

x maximal *erreichbar*

Zwecke wird das Gas in eine mit gesättigter Na Cl-Lösung gefüllte Mariotttsche Flasche geleitet. Die Festlegung der Strömung erfolgt durch ~~Abstoppen~~ ^{Verstreichen} der Zeit, die verstreicht bis 100 cm der Lösung verdrängt sind.

Die Berechnung des Umsatzes erfolgt aus dem in Bromwasser gefundenen Wert der Summe der Olefine und dem Volumenzunahmefaktor.

$$\text{Umsatz} = \frac{x}{100} (\Sigma \text{Olefine}) \left[\frac{\text{Volumen \%}}{\text{in Volumen \%}} \right]$$

Die Ausbeute ergibt sich aus dem Verhältnis von $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ + Gesamtolefinen.

Die genaue Ausbeute muss mittels ^{Analysen} ~~Stockungen~~ ermittelt werden.

Umsatz und Ausbeute sind folgendermassen definiert:

Unter Umsatz versteht man denjenigen Teil des Eingangs-
isobutans, der umgesetzt wurde; die Ausbeute ist diejenige Menge in %, die von dem umgesetzten $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ in $i\text{-C}_4\text{H}_8$ umgewandelt wurde.

Ist der praktische Volumenzunahmefaktor nicht bekannt, so kann mit dem theoretischen Faktor gerechnet werden, der sich aus folgender Formel ergibt:

$$f_{th} = \frac{100}{100 - x}$$

wobei $x = \Sigma \text{Olefine}$ ist.

Der theoretische Volumenzunahmefaktor ist etwas zu klein, da er den nach Reaktion 3 (siehe Seite 3) entstandenen H_2 nicht berücksichtigt. Jedoch wird dieser Fehler teilweise kompensiert, da ein Teil dieses Wasserstoffes durch Hydrierung von C_3H_6 wieder verschwindet.

Die Kontrolle der Dehydrierung des Kontaktes durch Verbrennung mit Luft geschieht durch Absorption der entstehenden CO_2 in KOH und durch Zurücktitration der un^{verbrannten} ~~unverbrauchten~~ KOH. Aus der so bestimmten CO_2 -menge wird durch Umrechnung der entsprechende Anteil C_4H_{10} ermittelt, der in C und H_2 zerfiel und der C-gehalt des Kontaktes.

Der Verlauf der Reaktion kann durch Registrierung der Reaktions~~gase~~ überwacht werden. Da der bei der Dehydrierung entstehende Wasserstoff ein Mass für den Verlauf der Reaktion ist, kann mittels Dichteschreiber oder im Labor. besser mittels Wärmeleitfähigkeitsgeräten die Reaktion sorgfältig überwacht werden. Die Unterschiede der Dichten und der Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponenten sind hinreichend gross, um eine genaue Messung zu ermöglichen.

Der Umsatz an $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ zu $i\text{-C}_4\text{H}_8$ kann jedoch nicht ohne weiteres aus dem mittels Wärmeleitfähigkeitgerät gefundenen H_2 -wert errechnet werden. Man muss den bei der Zersetzung von Butan zu C sich bildenden H_2 -wert abziehen. Aus der bei der Regenerierung gemessenen C-abscheidung lässt sich dieser Wasserstoff jedoch leicht errechnen.

Die mittlere C_4H_8 -konzentration über eine Dehydrierperiode ist:

$$\phi \text{ H}_2(\%) - 5\phi \text{ C}_4\text{H}_{10}(\%) \text{ verlust} = \phi \text{ C}_4\text{H}_8(\%),$$

wobei

$\phi \text{ H}_2$ der gesamte gebildete Wasserstoff ist und in der Praxis anhand des Massstreifens des W.L.-schreibers bestimmt wurde. Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit den Ergebnissen der Absorptionsanalyse sind gut. Der W.L.-schreiber ermöglicht auch die quantitative Überwachung der Regenerierung, da CO_2 eine ~~sehr~~ ^{bedeutend} geringere Leitfähigkeit als N_2 und O_2 besitzt. Aus der ~~entstand-~~ ^{entstand-} en Luftmenge pro hund der Regenerierzeit lässt sich leicht die Menge des zu C und H_2 zersetzten C_4H_{10} errechnen. Bei 9,5 l Luft/h entspricht bei einer Dehydrierperiodenlänge von 8 Std. und einer Bel. 1000 l C_4H_{10} ~~litr.kt./h~~ eine Regenerierdauer von 1 Minute 0,004 % zersetztes C_4H_{10} .

Die Registrierung der Wärmeleitfähigkeit der Dehydrierungs- und Reaktivierungsgase brachte vor allem den Vorteil, auch während der Nachtstunden Dehydrierungs- und Regenerierungsperioden fahren zu können.

II. VERSUCHSBEDINGUNGEN bei der DEHYDRIERUNG von $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$.

1) Studium von Belastung und Temperatur.

Die Dehydrierung von $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ in Gegenwart von Kontakten wurde bei Belastungen von 50- 2 000 l $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ / Kontakth ~~h~~ im Temperaturgebiet von 450-600° mit verschiedenen Kontakten eingehend untersucht. Unabhängig von der Art des benutzten Kontaktes nimmt mit steigender Belastung der Umsatz ab und die Ausbeute zu, oder besser gesagt mit steigender Verweilzeit erhöht sich der Umsatz und die Ausbeute fällt.

Abhängigkeit des Umsatzes, der Ausbeute und der Raumzeit von der Belastung.
Tabelle I.

Be- lastung l $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ltr.kont./h	Tem- peratur	Um- satz	Aus- beute	Kon- takt	Raum- zeit Ausbeute kg $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ / l Kontakth
160	575°	46,0	82,0	Nr. 855	0,150
200	575°	35,2	85,0	1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 5% Sb_2O_3	0,107 0,188
300	575°	30,1	83,0		0,242 0,365
500	575°	22,0	88,0		
1000	600°	20,0	73,0		
130	575°	36,2	84,0		0,099
200	575°	27,0	86,0		0,116
500	585°	24,5	85,0	T Kohle	0,260
1000	575°	28,0	84,0		0,588

Fortsetzung von T a b e l l e I.

Be- lastung ltr. i-C ₄ H ₁₀ ltr./kon./h	Tem- peratur	Um- satz	Aus- beute	Kon- takt	Raum- zeit Ausbeute kg . C ₄ H ₈ ltr. kon./h
200	580	37,0	89,0	Nr.1 850	0,17
500	580°	37,0	89,0	Al ₂ O ₃	0,35
1 000	580°	22,0	88,0	5% Cr ₂ O ₃	0,49

Aus der Tabelle ist einwandfrei erkennbar, dass die Steigerung der Belastung von 100 bis 1 000 den Umsatz stark erniedrigt, der Einfluss auf die Ausbeute ist in diesem Bereich weniger erkennbar. Bei sehr hohen Belastungen geht die Ausbeute wieder zurück. Der Grund hierfür liegt darin, dass mit steigender Belastung der Wärmeverbrauch pro kg i-C₄H₁₀ stark ansteigt, so dass die Wandtemperaturen zwangsläufig höher liegen als bei dem geringeren Wärmeverbrauch bei niedrigerer Belastung.

Ganz prinzipiell gilt, dass mit steigender Verweilzeit die Nebenreaktionen der Krackung in den Vordergrund treten und mit sinkender Verweilzeit der Umsatz stark zurückgeht. Wie man eindeutig aus der Tabelle I entnehmen kann, steigt die Raumzeitausbeute stark mit der Belastung an. Sehr deutlich sind diese Grundgesetze der Dehydrierung in Kurve 1 wahrzunehmen. Die Kurve zeigt die Abhängigkeit von Umsatzes, Ausbeute und Raumzeitausbeute von der Belastung. Die angegebenen Werte sind Durchschnittsergebnisse einer Dehydrierperiode von 6 Stunden bei 600° mit Kontakt 1 850. Man sieht, dass bei Steigerung der Belastung von 2 000 auf 2 500 der Umsatz von 38% auf 19% abfällt, während die Ausbeute von 85% auf 89% steigt. Die Leistung, ausgedrückt durch die Raumzeitausbeute in kg . C₄H₈/ltr.kon./h steigt von 0,160 bis auf 1,050 ~~an~~.

Die Laborergebnisse zeigen also, dass die erzielte Ausbeute umso günstiger liegt, je höher die Belastung ist.

Die Laborergebnisse zeigen, dass die Durchsätze umso günstiger liegen, je höher die Belastung ist. Bei der technischen Durchführung der Reaktion ist es jedoch zweckmässig bei Belastungen von etwa 1 000 zu bleiben, da bei den ungeheuren Wärmeverbräuchen noch höhere Durchsätze sehr grosse Schwierigkeiten bieten. Ausserdem kommt noch hinzu, dass obige Werte im Laborversuch in Kontaktrohren von nur 16-18 mm erzielt wurden.

Die Dehydrierung ist stark temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur tritt die Krackreaktion in den Vordergrund, während mit sinkender Temperatur die Dehydrierung begünstigt wird. Es gilt daher stets der Grundsatz, bei möglichst tiefer Temperatur zu arbeiten, um die schädlichen Nebenreaktionen zu unterdrücken. Die katalyt. Dehydrierung benötigt deshalb hochaktive Kontakte, die bei möglichst tiefer Temperatur die Reaktion bereits hinreichend beschleunigen. Die günstige Temperatur von $i-C_4H_{10}$ liegt mit den entwickelten Kontakten zwischen $550-580^\circ C$. - Temperaturen von über $600^\circ C$ bewirken einen stetigen Abfall der Ausbeute. Die Nebenreaktionen treten dann in den Vordergrund. Über 650° tritt Ölbildung ein und die Ausbeute geht unter 50 % zurück. Bei 700° fällt die Ausbeute bis auf 30% ab.

Die Untersuchungen im Temperaturbereich 600-750° wurden mit Cr_2O_3 - BaCl_2 -kontakt durchgeführt, bei steigenden Belastungen von 500 - 6500 ltr.i- C_4H_{10} /ltr.kon./h. Diese Belastungsänderung von 500 auf 6500 ist auf Umsatz und Ausbeute in diesem Temperaturbereich von geringem Einfluss. Besonders die Ausbeute wird von der Strömungsrichtung sehr wenig beeinflusst.

Tabelle 11. zeigt die Abhängigkeit von Umsatz und Ausbeute von der Belastung bei Temperaturen von 650, 700 und 750°.

T a b e l l e 11

		Belastung l i-C ₄ H ₁₀ /litr.kont./h							
		500	1000	2000	3000	4000	5000	6000	
650°	U	43	38	35	34	40	46	50	
	A	52	47	44	44	44	42	41	
700°	U	68	67	69	69	69	71	72	
	A	36	32	34	34	34	35	34	
x	Versuche 4. Serie								

Tabelle 11. (Fortsetzung)

	Belastung ltr. i-C ₄ H ₁₀ /ltr.kont./h						
	500	1000	2000	3000	4000	5000	6000
U	69	63	56	58	64	73	74
A	16	9	10	13	10	12	10

Kurve 2 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeute mit steigenden Temperaturen von 600 bis 750°. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass Arbeiten in einem Temperaturbereich über 600° auch noch bei sehr hohen Belastungen zu einer starken Butankrackung führen, während bei Temperaturen unter 600° die Crackreaktion mehr und mehr zurückgedrängt wird. Mit geeigneten aktiven Kontakten gelang es jedoch, auch bei Temperaturen von 530 bis 580° die Dehydrierung so selektiv zu gestalten, dass 95% des umgesetzten i-C₄H₁₀ in i-C₄H₈ umgewandelt wurden. Der Umsatz geht mit der Temperatur naturgemäß ebenfalls zurück.

Kurve 3 zeigt, bei Verwendung eines hochaktiven Kontaktes (Nr. 5428), die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes und der auf dem Kontakt sichtbaren C-abscheidung.

Tabelle 3 zeigt bei konstanter Belastung 1000 diese Abhängigkeit an einer ganzen Reihe verschiedener Kontakte. Der abgeschiedene C auf dem Kontakt ist ein Mass für das zu C zersetzte i-C₄H₁₀. In Tabelle 3 wird dieses zersetzte i-C₄H₁₀ in Gew.% angegeben.

Tabelle 3

Abhängigkeit von Umsatz, Ausbeute, Kohlenstoffabscheidung bei konst. Bel. von 1000 ltr. i-C₄H₁₀ / h in der Temp. 500-600°

Kontakt Nr.	Temp.	U	A	%C	%i-C ₄ H ₁₀ → C (gesamt)
2634 (85)	520	16	91	1,8	0,6
	560	28	92	3,0	0,71
	600	34	88	6,0	1,12
2595	520	15	92	1,4	0,66
	560	29	91	1,6	0,35
	600	33	91	3,4	0,61

Tabelle 11. (Fortsetzung)

Belastung ltr. i-C ₄ H ₁₀ /ltr						
500	1000	2000	3000	4000		
69	63	56	58	64		74
16	9	10	13	10	12	10

Kurve 2 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeute mit steigenden Temperaturen von 600 bis 750°. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass Arbeiten in einem Temperaturbereich über 600° auch noch bei sehr hohen Belastungen zu einer starken Butankrackung führen, während bei Temperaturen unter 600° die Krackreaktion mehr und mehr zurückgedrängt wird. Mit geeigneten aktiven Kontakten gelang es jedoch, auch bei Temperaturen von 530 bis 580° die Dehydrierung so selektiv zu gestalten, dass 95% des umgesetzten i-C₄H₁₀ in i-C₄H₈ umgewandelt wurden. Der Umsatz geht mit der Temperatur naturgemäß ebenfalls zurück.

Kurve 3 zeigt, bei Verwendung eines hochaktiven Kontaktes (Nr. 5428), die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes und der auf dem Kontakt sichtbaren C-abscheidung.

Tabelle 3 zeigt bei konstanter Belastung 1000 diese Abhängigkeit an einer ganzen Reihe verschiedener Kontakte. Der abgesetzene C auf dem Kontakt ist ein Mass für das zu C zersetzte i-C₄H₁₀. In Tabelle 3 wird dieses zersetzte i-C₄H₁₀ in Gew.% angegeben.

Tabelle 3

Umsatz, Ausbeute, Kohlenstoffabscheidung

von der Temp. im Bereich 500-600°

	U	A	%C	%i-C ₄ H ₁₀ → C (gesamt)
2634 (85)	520 16	91	1,8	0,6
	560 28	92	3,0	0,71
	600 34	88	6,0	1,12
2595	520 15	92	1,4	0,66
	560 29	91	1,6	0,35
	600 33	91	3,4	0,61

T a b e l l e 3 (Fortsetzung)

Kontakt Nr.	<i>Kont.</i>	U	A	C%	% i-C ₄ H ₁₀ --C (gesamt)
2657	520	19	94	7,6	2,3
	560	29	94	9,4	2,0
	600	28	91		
5432	530	16	93	4,4	1,37
	560	24	92	4,8	1,0
	600	37	90	6,6	0,92
1850	500	7,5	85,0	1,9	1,34
	520	12,0	86,0	2,0	0,85
	560	17,5	90,0	4,0	1,43
	600	27,5	85,0	10,5	2,2
	620	32,0	80,0	-	

Man erkennt aus der Tabelle, dass die C-Abscheidung mit steigender Temperatur zunimmt. Die sich daraus errechnete i-C₄H₁₀-menge steigt nur wenig mit der Temperatur an, da gleichzeitig der Umsatz mit der Temperatur wächst.

Die bei der Durchführung der Dehydrierung zu wählende Temperatur ist von der Kontaktbelastung stark abhängig. Je höher die Verweilzeit ist, umso höhere Temperaturen können angewandt werden, ohne dass die Ausbeute zurückgeht. Die anzuwendenden Temperaturen hängen stark von der Art des gewählten Kontaktes ab. Hochaktive, alkalisierte Tonerdekontakte können schon bei 530 bis 580° erfolgreich zur Dehydrierung Verwendung finden, während weniger aktive Tonerdekontakte erst zwischen 550 und 600° wirksam dehydrieren. Der Einfluss des Kontaktes auf die Reaktionstemperatur wird im 2. Teil ausführlich behandelt.

2) Länge der Dehydrierperiode.

(Abklingen der Kontakte)

Die zur Dehydrierung benutzten Kontakte haben nur eine beschränkte Lebensdauer. Die Ursache der Inaktivierung des Kontaktes ~~ist~~ einerseits daher, dass während der Dehydrierung durch Zersetzung des $i-C_4H_{10}$ kohlenstoffhaltige Verbindungen auf und in dem Kontakt abgeschieden werden, die die Poren verstopfen, und andererseits durch Veränderung der Struktur und des Kristallgefüges.

Die C-abscheidung bedingt, dass der Kontakt nach einer bestimmten Zeit, das ist die Periodenlänge, durch Abbrennen vom Kohlenstoff befreit werden muss. Die langsame Ermüdung des Kontaktes durch Veränderung der Struktur ist massgebend für die Gesamtlebensdauer des Kontaktes. Für die Länge der Dehydrierperiode ist jedoch nur die Kohlenstoffabscheidung ausschlaggebend. In dem Masse, wie der Kontakt sich mit C versetzt, sinkt die Leistung desselben, das heisst; Umsatz, Ausbeute und Raumzeitausbeute gehen zurück.

Aus Kurve 4 ist das Abklingen des Umsatzes und der Ausbeute mit fortschreitender Zeit deutlich ersichtlich. Die Versuche wurden mit T-Kohle bei verschiedenen Belastungen (130, 3000 und 1000) bei konstanter Temperatur 575° ausgeführt. Leider war die verwendete T-Kohle nicht einheitlich, sodass die Belastungskurven untereinander hinsichtlich der absoluten Höhe des Umsatzes und der Ausbeute nicht vergleichbar sind.

Mit T-Kohle wurden im Labor. systematische Versuche bei Belastungen 60, 130, 200, 300, 500, 1000 durchgeführt, um einen Einblick in den Abfall der Kontaktleistung während der fortschreitenden Dehydrierung zu bekommen. Die Ergebnisse dieser Versuche werden in Kurve 5 wiedergegeben. Diese Kurve zeigt deutlich wie mit fortschreitender Dehydrierzeit die Raumzeitausbeute stark abnimmt. Ferner ist klar ersichtlich, dass der Kontakt umso schneller in den ersten Dehydrierstungen abklingt, je höher die Belastung ist. Während die Kurve der Belastung 60 nur ein schwaches Abklingen mit der Periodenlänge zeigt, lässt die Belastungskurve 1000 deutlich erkennen, dass die Kontaktleistung gerade in den ersten 10 Stunden stark abfällt.

1266

Die Kurve verläuft umso steiler, je höher die Belastung ist. Das beweist noch einmal, dass die Leistungsfähigkeit eines Kontaktes bei hoher Belastung schneller abfällt als bei niedriger. Man kann demnach Kontakte bei niedrigen Belastungen viel länger zur Dehydrierung benutzen bis sie reaktiviert werden, als bei hohen Belastungen. Bei hohen Belastungen wird man schon nach einigen Stunden die Dehydrierung abbrechen und den Kontakt reaktivieren müssen.

Dieses Ermüden gilt für metalloxyde Kontakte ebenso wie für Aktivkohlen. Tabelle vier zeigt das Abklingen metalloxydischer Kontakte mit fortlaufender Zeit an verschiedenen Beispielen.

Das Abklingen des Kontaktes 801/2, d.h. des Umsatzes, der Ausbeute und der Raumzeitausbeute (Tabelle 5) mit fortschreitender Laufzeit ist auf dem Kurvenblatt 6 aufgezeichnet.

Tabelle 4

Abklingen metalloxydischer Kontakte mit der Laufzeit

Kont. Zusammen- Nr. setzung		Laufzeit in Stunden										
855 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$		4h	10	34	82	130	172	234	276	305		
X 5% SiO_2		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	
4	Umsatz	33,0	43,2	32,9	22,9	18,8	16,7	17,9	19,4	19,2		
	Ausbeute	74,5	82,4	88,8	84,3	80,4	77,9	69,8	66,5	71,5		
	Temp.	<-----575°----->585°-----600°-----610°>										
	Belast.	100										
985/2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$		5	11	29	53	77	131	178	220	298	352	
10% Bi_2O_3												
725	Umsatz	22,2	30,8	24,6	19,6	20,0	18,4	26,0	22,6	20,1	20,1	
	Vers. Ausbeute	78,7	86,0	86,2	86,2	85,5	83,3	82,1	84,8	70,8	73,6	
	Temp.	<-----575°----->585°-----600°-----610°>										
	Belast.	200										
Raumzeit- ausbeute		0,088	0,133	0,106	0,085	0,088	0,078	0,111	0,099	0,081	0,078	
801/2 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 1. $\text{Cr}(\text{OH})_3$		5	11	29	35	83	139	205	253	325	403	
5% BaCl_2												
633	Umsatz	32,8	32,6	21,3	20,7	19,7	18,5	27,0	25,1	20,0	18,9	
	Ausbeute	86,6	88,2	80,5	84,2	78,2	80,6	75,3	74,9	73,5	79,3	
	Temp.	<-----575°----->585°-----600°-----610°>										
	Belast.	130										
Raumzeit- ausbeute		0,091	0,091	0,085	0,083	0,081	0,050	0,070	0,084	0,080	0,075	

400 500 550

18,4 19,8 18,7
77,8 72,8 63,8
620°

0,053 0,072 0,068

425 547 589 662 691

21,7 22,5 18,5 22,9 22,4
79,3 72,5 73,1 70,7 68,8
610° 620°

0,066 0,053 0,043 0,054 0,049

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass die Kontakte bei ~~den~~ niedrigen Belastungen nur langsam abklingen, Erst nach Verlauf von mehreren 100 Stunden sinkt die Ausbeute unter 70%.

Kurvenblatt 7 gibt Versuche wieder, die mit dem ersten Betriebskontakt der Produktionsanlage durchgeführt wurden. Es zeigt drei Versuchsreihen bei Bel. 300, 1000 und 2 500. Der Umsatz sinkt innerhalb der ersten 6-8 Stunden schnell ab, um dann langsamer abzuklingen. Die Ausbeute dagegen fällt nur langsam ab. Mit diesem Kontakt arbeitet man während der ersten 6-8 Stunden ~~am besten~~ bei ~~hohen Temperaturen~~ hohen Belastungen, um so die hohen Spitzenwerte auszunutzen.

Je aktiver der Dehydratorkontakt, desto schneller klingt er ab. Das zeigt sich besonders deutlich bei den hochaktiven Kohlehydrat-Tonerdehydratkontakten. Innerhalb von 8 Stunden fällt der Umsatz z.B. von 53% auf 27%, während die Ausbeute auch hier nur langsam von 95% auf 93% abklingt.

Im Kurvenblatt 8 sind die Verhältnisse bei Verwendung des hochaktiven Kontaktes ~~1850~~ wiedergegeben. Man kann ferner entnehmen, dass die Geschwindigkeit des Abklingens eine Funktion der Temperatur ist: Je höher die Dehydratortemperatur, desto höher die Anfangswerte, aber desto schneller auch das Abklingen des Umsatzes. Die abgelagerte C-Menge steigt mit der Temperatur und geht mit dem Umsatz parallel. Die Kohlenstoffablagerung auf dem Kontakt verläuft in der Zeiteinheit nicht gleichmäßig. Die Kohlenstoffabscheidung, d.h. der Zerfall des $i-C_4H_{10}$ in C und H verläuft am stärksten in den ersten Stunden der Dehydrierperiode, während im weiteren Verlauf der Dehydrierreaktion die pro Zeiteinheit abgeschiedene C-, ~~menge~~ immer geringer wird.

Daraus lässt sich auch folgern, dass ein bereits mit C beladener Kontakt weniger C_4H_{10} zu C und H zersetzt als ein frischer Kontakt.

Die C-Ablagerung ist auf Kurvenblatt 9 graphisch dargestellt. Die Zahlen stammen von einer Versuchsreihe, die mit dem Betriebskontakt 1850 in einem 10l Schleusofen durchgeführt wurden. Die umstrichelt umrandeten Flächen werden immer kleiner, je weiter die Dehydrierzeit fortschreitet.

3. Der Einfluss von Vakuum, Druck und Zusatz von H_2 -acceptoren.

Das Arbeiten unter erhöhtem Druck wurde im Jahre 1935 in wenigen Versuchen geprüft. Da die Ergebnisse nicht günstig lagen und die Gleichgewichtskurven an und für sich bei erhöhtem Druck sehr ungünstig liegen, wurden weitere Versuche nicht gemacht. Die amerikanischen Untersuchungen ~~bei diesem Druck-ergeben~~ auf diesem Gebiete ergaben, dass man am günstigsten bei normalem Druck arbeitet. Druckerhöhung verringert die Ausbeute und erhöht die C-abscheidung.

Erfolgversprechender erschien der Gedanke, die Dehydrierung im Vakuum durchzuführen, da die Reaktion unter Volumenvermehrung erfolgte. Systematische Versuche zum Studium der Dehydrierung im Vakuum sind im Bericht Dr. Hirschbeck "Über die katalyt. Dehydrierung von $i-C_4H_{10}$ " geschildert. Jedoch ergaben sich Vorteile beim Arbeiten im Vakuum nicht.

In der gleichen Richtung liegen Versuche, die darauf abzielen, durch Verdünnungsmittel die Dehydrierung zu begünstigen und durch Zugabe von H_2 -acceptoren das Gleichgewicht zu verschieben. Es wurden auf diesem Gebiete Versuche gemacht mit Zusätzen von O_2 , Wasserdampf, CO und C_2H_4 . Da die Wasserstoff verbrauchende Reaktion dieser Acceptoren exotherm verlaufen, war es gleichzeitig das Ziel dieser Versuche, durch Koppelung dieser Reaktion mit der stark endothermen Dehydrierung den ~~Wärmee~~ - Wassermehrbedarf der Dehydrierung zu decken.

Die ersten Versuche wurden mit Wasserdampf und O_2 -zusätzen durchgeführt. Der Einfluss von O_2 wurde bereits im Bericht von Dr. Hirschbeck beschrieben, hier sei nur kurz auf Kurvenblatt 10 hingewiesen.

Gewinsame Zusätze von Wasserdampf und O_2 wurden untersucht. Die Versuche wurden folgendermassen durchgeführt:

Tabelle 5

Kontakt: Zn(OH)_2 . Cr(OH)_3 . 5% BaCl_2 (bezogen auf Zn(OH)_2)

Laufzeit in Std.	Temp. °C	Be- lastung litr. i- C_4H_{10} / litr. Kontakt/h	O_2 -Gehalt in Vol.-%	Wasserdampf- gehalt in Vol.-%	Umsatz	Aus- beute	Dehy- drier- rung
180	575	120	0,0	0,0	23,8	83,8	
150	575	117	0,3	13,0	19,2	79,6	15,5
150	575	121	1,0	12,0	18,5	80,9	15,0
150	575	126	6,7	12,0	18,6	75,7	14,1
150	575	120	12,6	12,0	23,9	43,3	10,3
150	620	124	6,7	11,4	29,4	73,5	21,7
150	620	120	12,6	12,0	32,2	63,3	20,4

Tabelle 6

Kontakt: Zn(OH)_2 . Cr(OH)_3 . 5% BaCl_2 (bezogen auf Zn(OH)_2)

150	575	124	1,0	4,0	19,5	81,5	15,9
150	575	114	1,0	7,2	20,0	86,6	16,9
150	575	127	1,5	50,0	15,7	77,8	11,3
150	620	118	0,0	0,0	36,7	68,2	25,2
150	620	124	1,0	4,8	30,2	75,6	22,2
150	620	121	1,0	7,2	30,9	71,5	22,3
150	620	123	1,6	50,0	30,5	67,8	20,7

1269

Lei- stung kg i- C_4H_8 / litr. kont./h	kg i- C_4H_8 / litr. kontakt	Analyse nach 100 Stunden				C-Abschei- dung auf d. Kontakt Gew.-%
		i- C_4H_8	C_3H_6 n C_4H_8	C_2H_4		
0,060	9,0	13,8	3,0	0,1		
0,045	8,6	12,3	2,4	0,2		
0,045	6,8	11,2	2,0	0,2		12,26
0,044	6,7	9,6	4,0	0,8		
0,031	4,6	9,0	9,8	2,3		21,9
0,065	9,73	15,6	5,6	0,6		
0,064	9,65	15,2	8,4	0,8		

0,049	7,4	12,8	2,4	0,0		
0,048	7,25	13,5	0,0	0,0		11,0
0,035	5,4	9,6	2,4	0,2		7,2
0,074	11,1	15,2	7,6	1,0		
0,069	10,3	15,0	6,4	0,8		26,1
0,067	10,0	15,0	6,0	0,8		25,8
0,064	9,65	13,4	7,2	0,8		25,8

Ergebnis:

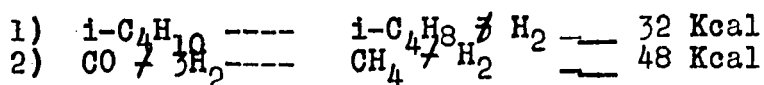
Die Versuche zeigen, dass durch Zusatz von Wasserdampf und O_2 keine Erholung der Kontaktleistung erzielt werden kann. Im Gegenteil beeinflussen diese Zusätze die Dehydrierung ungünstig. Besonders bewirken O_2 -Zusätze von mehr als 5% eine starke Erniedrigung der Ausbeute durch Verbrennung von Kohlenwasserstoffen.

Der Wasserdampf erniedrigt vor allem den Umsatz, wirkt in grossen Dosen jedoch auch verschlechtern auf die Ausbeuten.

Das positive Ergebnis dieser Versuche ist die Erkenntnis, dass die Dehydrierung am günstigsten ohne Zusätze von O_2 und Wasserdampf verläuft.

Als Wasserstoffacceptor wurde ferner CO ausgesucht. Die Reaktion des CO mit H_2 unter Methanbindung verläuft stark exotherm. Durch Koppelung dieser Dehydrierung wäre mit einem Schlage das Problem der Wärmezufuhr bei der Dehydrierung gelöst. An Stelle der Wärmezufuhr von aussen durch Verbrennungsgase würde die Wärme durch die gekoppelte Reaktion selbst gedeckt.

Die theoretische Grundlage dieser Versuche ist durch die beiden Gleichungen gegeben:



Zur Dehydrierung der 32 Kcal/mol der Dehydrationsreaktion sind also $2/3$ mol CO und 2 mol H_2 nötig. Da bereits 1 mol H_2 während der Dehydratation gebildet wird, muss insgesamt 1 mol H_2 und $2/3$ mol CO zugeführt werden.

Unter diesem Gesichtswinkel wurden die Versuche durchgeführt, bei gewöhnlichem Druck sowie bei einem Druck von 10 atm im Temperaturbereich 550-700. Als Kontakte diente Supersorbonkohle und Tonerde-Chromoxyde.

1) Dehydrierung von $1-C_4H_{10}$ unter Zusatz von CO und H_2 bei gewöhnlichem Druck.
Die Ergebnisse sind aus Tabelle 7 ersichtlich. Folgende Versuche wurden durchgeführt:

a) <u>Bedingungen:</u>	Bel: 200 ltr. $1-C_4H_{10}$ / ltr.kont./h
Gaszusammensetzung:	6 mol $1-C_4H_{10}$
(entspricht der theoret. erforderlichen)	1 mol H_2
	$2/3$ mol CO d.h. 8,5% CO
Temp:	550-600°
Kontakt:	Supersorbonkohle
Vers-:	1131

Ergebnis: Die Dehydrierungsreaktion setzte unter diesen Bedingungen nicht ein. Der Umsatz betrug 10-14%, die Ausbeute 80-88%

b) unter sonst gleichen Bedingungen wurde der Partialdruck des CO (auf 26,8% CO) erhöht und die Temperatur bis 650° gesteigert. (Versuch 1167)

Ergebnis: Die Hydratisierungsreaktion setzte nicht ein. Die Verdünnung des $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ mit CO erniedrigte den Umsatz (8-13%), die Ausbeute fiel bei 650° auf 52-58%

c) Als weiterer Versuch wurde versucht durch Verdoppelung der Verweilzeit, d.h. Erniedrigung der Belastung auf 100 und durch weitere Erhöhung des CO-Partialdruckes (46%) die Hydratisierungsreaktion zu zwingen. (Versuch 1171)

Ergebnis: Trotz längerer Verweilzeit und Steigerung des CO-Partialdruckes reagierte das CO nicht mit H_2 .

d) Da mit Aktivkohlen die Bildung von CH_4 nicht zu erreichen war, wurden mit mit Chromsalzen behandelte Tonerdekontakte verwendet.

Versuch 1164: Bei gleicher Verweilzeit und gleicher CO-konzentration wurde mit Kontakt 1818 die Temperatur von 550° auf 700° gesteigert.

Ergebnis: Auch mit Tonerdekontakten trat die gewünschte Reaktion nicht ein. Bei 700° fiel die Ausbeute bis auf 50%.

2) Dehydrierung von $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ bei 10 atm unter Zusatz von H_2 und CO.

Die Versuche wurden mit den theoretisch notwendigen Zusätzen an CO und H_2 bei Temperaturen vom 575-640° und bei Belastungen 200-500 liter $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ durchgeführt. /liter.kont./h durchgeführt. Als Kontakt diente Supersorbonkohle.

a) Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde erst ein Versuch ohne Zusatz von CO und H_2 mit Supersorbonkohle bei 575° unter Steigerung der Belastung von 470 auf 2000 liter $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ /liter.kont./h durchgeführt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die niedrigen Ausbeuten sind durch Überhitzung des vorgewärmten $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ bedingt.

1272

22)

T a b e l l e 9

Vers.Nr.	Kont.	Temp.	Bel.	Druck atm	Umsatz	Ausbeute	Laufzeit Stunden
1127	Super- sorbon- kohle	575°	470	10	27,0	47,0	36
		575°	1000	10	19,0	48,0	70
		575°	2000	10	11,0	52,0	94

b)

Bei Belastung 500 l i C₄H₁₀ / l kont./h wurden die theoretisch erforderlichen Mengen CO und H₂ zugesetzt.

Ergebnisse:

T a b e l l e 10

Vers.Nr.	Kontakt	Temp.	Bel.	Druck atm	1 C ₄ H ₁₀	1 CO	1 H ₂	Umsatz	Aus-	Laufzeit Stunden
1153	Supersor- bonkohle	575°	518	10	12,9	1,29	1,92	18,5	48,0	9
		575°	468	10	12,1	1,3	1,94	18,7	48,8	33

Die Verdünnung des 1 C₄H₁₀ mit CO und H₂ bewirkte einen Abfall des Umsatzes vom 27% auf 18,7%, verglichen mit Versuch 1127. Die Ausbeuten sind auch hier infolge der Überhitzung sehr schlech. Die Bildung von CH₄ und H₂O erfolgte nicht. Die gewünschte exotherme Reaktion trat nicht ein.

c) Unter Beibehaltung sonst gleicher Bedingungen wurde die Verweilzeit verdoppelt, d.h. die Belastung auf 180 erniedrigt und die Temperatur auf 600-640° erhöht.

Ergebnisse:

T a b e l l e 11

Vers.Nr.	Kontakt	Temp.	Belast.	Druck atm	%CO	1CO	1H ₂	1C ₄ H ₁₀	U A	Lauf- zeit
1174	Supersor- bonkohle	600°	201	10	8,6	0,88	1,3	8,05	19,4	11
			188		8,6	0,83	1,29	7,51	23,3	35
			186		9,2	0,87	1,19	7,4	29,6	79
			185			0,83	1,29	7,4	20,5	103

Die Erhöhung der Verweilzeit und die Erhöhung der Temperatur steigerten den Umsatz etwas, verschlechterten jedoch die Ausbeute noch wesentlicher.

Eine Hydrierungsreaktion trat praktisch nicht ein. Im Reaktionsgas wurden Spuren H_2O gefunden.

Zusammenfassend ergibt sich, dass die Versuche, durch Zusatz von CO den hohen Wärmebedarf der Hydrierung zu decken und das Gleichgewicht zu verschieben, fehlschlagen.

Einige weitere Versuche wurden mit Zusätzen von C_2H_4 als Wasserstoffacceptor durchgeführt. Vorversuche mit dem benützten Dehydrierkontakt 1850 (Al_2O_3 95% Cr_2O_3 5%) zeigten, dass sich C_2H_4 unter den Dehydrierbedingungen gut hydrieren lässt. Jedoch hat die gewünschte thermodynamische Verschiebung des Gleichgewichtes nicht ein.

Kontaktarbeiten und Ergebnisse.

Als erste Kontakte wurden im Jahre 1935 sulfide Kontakte von Herrn Dr. Baumann studiert. Da die erzielten Ergebnisse nicht sehr günstig lagen, wurde diese Richtung bald verlassen und Cr_2O_3 mit und ohne Zusatz von Alkali und Erdalkali insbesondere BaCl_2 als Kontakte untersucht. Die mit diesen Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse sind im Bericht "Dr. Hirschbeck" niedergelegt. Da die Lebensdauer der Cr_2O_3 Kontakte sehr gering ist, wurde versucht, durch Einführung von Mehrstoffsystemen zu verbesserten Kontakten zu gelangen.

Mehrstoffsysteme durch gemeinsame Fällung hergestellt.

Die Einführung mehrerer Komponenten ergab sich zwangsläufig aus der Tatsache, dass Cr_2O_3 allein oder auch mit nur mässige Leistungen hervorbringt und auch seine Lebensdauer begrenzt ist. Das Studium neuer Kontakte wurde in breitem Massstabe durchgeführt. Systematisch wurden durch Kurzversuche von 50 Stunden Laufzeit neue Metalloxyde untersucht. Alle positiven Hinweise führten dann zum systematischen Studium bestimmter Metalloxyde in Kombination mit Cr_2O_3 . Solche Kontakte, die im Vergleich mit reinem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ die Kontaktleistung erheblich erhöhten, sind hauptsächlich ZnO und Al_2O_3 , daneben etwas ungeordnet $\text{Cr}(\text{OH})_3$ und $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Andere Kontakte wie z.B. Uran-kupferoxydhydrate, Vanalin-Aluminium und Kadminkontakte, Chromoxydhydrat waren schlecht. Noch unbrauchbarere waren Kontakte, die gefülltes Eisenhydroxyl enthielten, sie gaben Ursache zu starker Russbildung. Besonders ungünstig in diesem Sinne wirkten Ni-haltige Kontakte.

Die hier beschriebenen Kontakte wurden alle durch gemeinsame Fällung der Metallhydroxyde mit Am. aus ihren Metallsalzen hergestellt. Die Variationen in den Fällungsmethoden und andere Herstellungsversuche werden noch behandelt.

Die Auswahl der Kontakte erfolgte durch Standardversuche bei Bel. 130 in Kurzversuchen von 50 Stunden bei 550-575°. Besonders brauchbare Kontakte wurden in Dauerversuchen bei Bel. 130-300 mit steigender Temperatur gefahren. Ursprüngliches Ziel war, Kontakte zu erhalten, die ohne Reg. eine Lebensdauer von einigen Monaten zeigten. Es gelang auch, durch Kombination von Metalloxyden und aktivierenden Zusätzen Kontakte zu entwickeln, die 700 bis 800 Stunden brauchbare Dehydrierungsergebnisse hatten und die dann noch reaktiviert werden konnten.

Im Folgenden wird die Entwicklung dieser Kontakte im Einzelnen behandelt,:

a)

Stundium der ZnO-Cr₂O₃-kontakte.

ZnO - Cr₂O₃-kontakte wurden mit und ohne Zusatz von BaCl₂ studiert. Das BaCl₂, das nachträglich durch Tränkung auf die gefüllten Hydroxyde gebracht wurde, wirkte meistens aktivierend. Der optimale Gehalt an BaCl₂ beträgt nach früheren Ergebnissen 5%. Zn(OH)₂ allein ist für die Dehydrierung ungeeignet. Gemeinsame Füllung mit Cr(OH)₃ führte zu guten Ergebnissen. Die Füllung erfolgte aus salzsäurer Sfg. mit Trimethylamin. Die mit Trimethylamin hergestellten Kontakte waren reproduzierbar.

Es wurden Kontaktreihen untersucht, bei denen der Cr(OH)₃-gehalt von 1/10 mol Cr(OH)₃ bis zu 5 mol gesteigert wurde. (Bezogen auf ein mol Zn(OH)₂.)

In Tabelle 12 sind die Ergebnisse dieser Kontaktreihe wieder gegeben. Die Zahlen sind Durchschnittswerte von 50 Stundenversuchen, bei Bel. 130 l i-C₄H₁₀/l kon /h und 575°.

T a b e l l e 12

Raumzeit- ausbeute Y	Zn(OH) ₂ -kontakte mit steigendem Umsatz Cr(OH) ₃ gehalt. BaCl ₂ ist auf Zn(OH) ₂ bezogen.	Ausbeute	Analyse nach 50 Stunden		
			iC ₄ H ₈	C ₃ H ₆ nC ₄ H ₈	C ₂ H ₄
0,020	1 Zn(OH) ₂ .1/10 Cr(OH) ₃ .5% BaCl ₂ 7-10	60-70	4,2	2,2	0,0
0,040-0,090	1 Zn(OH) ₂ .1/2 Cr(OH) ₃ .5% BaCl ₂ 24-28	50-60	9,6	8,0	2,2
0,050-0,090	1 Zn(OH) ₂ .1 Cr(OH) ₃ .5% BaCl ₂ 20-30	83-87	13,4	2,6	0,3
0,060-0,090	1 Zn(OH) ₂ .2 Cr(OH) ₃ .5% BaCl ₂ 23-35	82-86	14,2	3,6	0,1
0,050-0,060	1 Zn(OH) ₂ .5 Cr(OH) ₃ .5% BaCl ₂ 21-25	70-75	12,8	3,4	0,8

Der beste Kontakt dieser Reihe ist der mit 1 mol Zn(OH)₂.2mol Cr(OH)₃. 5% BaCl₂. Die gleiche Kontaktreihe ohne Zusatz von 5% BaCl₂ gefahren ergab hinsichtlich des Umsatzes etwas schlechtere Ergebnisse. In diesem Zusammenhange wurde auch der Methanolkontakt nach Trän-

kung mit 5% BaCl_2 gefahren zur Dehydrierung benutzt. Die Ergebnisse lagen etwas schlechter wie bei dem entsprechenden Kontakt der Tabelle 12. Ein über ZnCrO_4 hergestellter Kontakt gab auch keine besseren Resultate.

Versuche mit dem besten Kontakt dieser Reihe.

Der beste Kontakt dieser Reihe ist
 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 5% BaCl_2 (bez. auf 1 mol $\text{Zn}(\text{OH})_2$).
 Die Herstellung der Kontakte für die Laboratoriumsversuche erfolgte in Ansätzen von 250-300 ccm. Für die halbertechnischen Versuche wurden Ansätze von 8-12 Liter hergestellt. Die Übertragung eines 200-300 ccm Ansatzes in einen 10 Liter Ansatz brachte stets erhebliche Verschlechterungen der Kontaktaktivität mit sich. Ein kleiner Ansatz (von 250 ccm) des besten Kontaktes produziert nach einer Laufzeit von 662 Stunden^{x)} bei einer Belastung von 130 Liter $\text{i-C}_4\text{H}_{10}$ /Liter Kontakt/Stunde 37,8kg $\text{i-C}_4\text{H}_8$ /Liter Kontakt, der Umsatz beträgt 22,3%, die mittlere Ausbeute 78,3%.
 Der Versuch wurde mit 25 ccm Kontakt gefahren.
 Kurvenblatt 10 zeigt das Abklingen des Kontaktes während der ersten 50 Stunden.

Übertragung der kleinen Kontaktcharge ins Grosse.

Die Übertragung dieser 250 ccm Kontaktcharge in eine brauchbare 10 Liter-Charge gelang nur nach langwieriger Arbeit. Der Sprung von 250 ccm bis 10 Liter brachte anfangs schlechte Zahlen.

T a b e l l e

Kontakt-Charge Liter	Laufzeit Std.	Umsatz	Ausbeute	Dehydrierung	Leistung kg $\text{i-C}_4\text{H}_8$ /litr. Kontakt	Bel.	Temp.	Raumzeit- ausb. $\text{i-C}_4\text{H}_8$ kg $\text{i-C}_4\text{H}_8$ /litr. Kont./Std.	Analyse xx)		
									C_4H_8	C_3H_6	C_2H_4
0,3	632	19,0	81,7	16,3	31,6	130	550 610	0,050	12,7	2,5	0,3
1	397	20,7	77,1	15,9	20,4	130	575 600	0,051	13,0	3,8	0,4
5	367	17,8	79,2	13,9	38,4	300	550 620	0,105	12,0	3,0	0,2
5	680	20,5	79,5	16,3	37,6	130	550 610	0,054	13,8	3,2	0,3
10	900	20,5	78,0	15,6	46,5	130	550 620	0,051	12,5	3,0	0,5
50	600	20,0	78,8	32,4	32,4	130	550 620	0,051			

xx) Analysen Mittelwerte der gesamten Laufzeit.
 x) Ganz allgemein wurden die Kontakte bei Dauer-
 Versuchen so lange gefahren, bis die Ausbeute um-
 70% sank.

Wie man sieht, ist es geungen, die 10 Liter-Charge noch erheblich zu verbessern, sodass der beste Kontakt bei der Belastung 130 Liter $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ /Liter Kontakt/ Stunde 46,5 kg $i\text{-C}_4\text{H}_8$ /Liter Kontakt zu produzieren vermag.

Die Fahrbedingungen sind folgende:

Kontaktmenge : 25 ccm, 3 Liter $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$
Belastung : 130 Liter $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ /Liter Kontakt/Stunde.

T a b e l l e

Fahrbedingungen des besten Kontaktes ($\text{Zn}(\text{OH})_2$. 2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 5%
 Ba Cl_2 , bezogen auf $\text{Zn}(\text{OH})_2$).

			Temp. °C	Umsatz	Ausbeute	A n a l y s e		
						$i\text{C}_4\text{H}_{10}$	$n\text{C}_4\text{H}_{10}$	C_2H_4
						C_3H_6		
Anfang			550	21,1	83,9	14,6	2,2	0,6
nach:	8 Std.		560	21,0	84,0	14,6	2,2	0,6
"	56	"	570	19,0	90,0	14,4	1,6	0,0
"	104	"	580	19,6	89,2	14,6	1,8	0,0
"	277	"	590	18,8	80,8	12,8	2,8	0,2
"	421	"	600	25,6	75,9	15,4	4,6	0,4
"	588	"	610	28,2	72,0	15,8	5,6	0,6
"	804	"	620	17,7	74,6	10,0	3,2	0,2
"	849	"	620	27,2	70,3	15,0	6,0	0,4
"	948	"	620	23,5	68,4	13,0	5,6	0,4

Der Kontakt zeigt beim Ausbauen ziemlich Verrussung. Wie man aus dem Versuch entnehmen kann, muss dem Abklingen der Kontakte durch dauernde Temperaturerhöhung vorgebeugt werden, deshalb ist die Lebensdauer der Kontakte beschränkt: Über 610° tritt die Krackreaktion in den Vordergrund.

Auf Kurvenblatt 11 ist der Verlauf der Dehydrierung graphisch dargestellt. Eine noch grössere Charge von 50 Liter brachte jedoch wieder einen erheblichen Rückgang der Kontaktleistung.

b) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ - Kontakte.

(Dieser Abschnitt behandelt die im Jahre 1937 durchgeführten Versuche.)

Durch gemeinsame Fällung aus salzsauren Lösungen wurden Kontaktreihen untersucht, die sich aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit und ohne Tränkung mit 5% BaCl_2 zusammensetzten. Der Chromgehalt wurde systematisch von 1/10 mol $\text{Cr}(\text{OH})_3$ bis zu 5 mol $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gesteigert, während das $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei 1 mol konstant blieb.

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Standardversuche bei Bel 130 und 575° über 50 Std. Laufzeit ersichtlich.

T a b e l l e 15

Kontaktzusammensetzung	Umsatz	Ausbeute	Raumzeitausbeute kg i-C ₄ H ₈ /l Kont/h
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 1/10 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 5% BaCl_2	28,0	52	0,045
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 1/2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 5% BaCl_2	22,0	60,0	0,040
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 1 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 5% BaCl_2	23,5	82,5	0,062
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 5% BaCl_2	31,0	82,5	0,083
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 5 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 5% BaCl_2	23,0	68,0	0,051
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 1 $\text{Cr}(\text{OH})_3$	29,0	70,0	0,066
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$	30,0	82,5	0,081
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 5 $\text{Cr}(\text{OH})_3$	30,0	60,0	0,068

Die Fällung der Hydroxyde erfolgte in den meisten Fällen mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung. Die Monerdefüllungen waren nur sehr schlecht reproduzierbar, die Ursache dieser schlechten Reproduzierbarkeit war die Alterung der gefällten Alumini-

hydroxyde.

Das Erkennen dieser Ursache führte in der Folgezeit nochmals zu einer systematischen Prüfung der Fällungstonerden.

(Siehe Abschnitt:

Weitere Ergebnisse der Untersuchungen bringt Tabelle bringt Tabelle 16. Der Chromgehalt wird von 0,002 mol Cr gesteigert bis auf 44% Cr. Die Versuche wurden als Dauerversuche bei Bel. 130 l i-C₄H₁₀/l kont./h und 575-610° durchgeführt.

T a b e l l e 16

Kontaktzusammen- setzung	Lauf- zeit in Std.	Umsatz	Leistung		A n a l y s e			
			kg	kg	iC ₄ H ₈ kont./kont. h	C ₃ H ₆ nC ₄ H ₈	C ₂ H ₄	
			Aus-	i C ₄ H ₈ /				
			beuteliter	liter				
Al(OH) ₃ . 0,002 mol Cr	230	24,5	77,7	0,060	13,5	14,0	3,2	0,8
Al(OH) ₃ .1% Cr	370	21,4	78,1	0,053	19,7	14,2	3,5	0,5
Al(OH) ₃ .1Cr(OH) ₃ d.s. 28,7% Cr	340		76,0	0,060	20,0	14,4	4,0	0,5
Al(OH) ₃ .2Cr(OH) ₃ d.s. 36,6% Cr	340	21,2	76,0	0,051	17,3	12,0	3,8	0,0
Al(OH) ₃ .3Cr(OH) ₃ d.s. 46,1% Cr	210	25,7	73,9	0,066	14,0	15,3	5,0	0,4
Al(OH) ₃ .5Cr(OH) ₃ d.s. 44,0% Cr	60	30,2	60,8	0,060	3,0	12,8	7,5	0,7
=====								

Die Ergebnisse lassen erkennen, dass schon gering Mengen Cr mit Tonerde sehr aktive Kontakte ergeben. Zu hoher Chromgehalt bewirkt einen erheblichen Abfall der Ausbeute. Die Versuche sind jedoch mit einer gewissen Zurückhaltung zu betrachten, da die Aktivität der Kontakte stark von der Fällung der Tonerde abhängt.

c) Cer- und Titankontakte

Von weiteren zur Untersuchung herangezogenen Metalloxyden erwiesen sich besonders $\text{Ce}(\text{OH})_3$ und $\text{Ti}(\text{OH})_4$ in Kombination mit $\text{Cr}(\text{OH})_3$ als brauchbar. Es würde zu weit führen, wenn sämtliche Versuche mit derartigen Metalloxyden im Einzelnen behandelt würden. Tabelle 18 gibt die Ergebnisse der wichtigsten Versuche wieder.

T a b e l l e 18

Cer- und Titankontakte

Bel: 130 1 i-C₄H₁₀/1 Kont/h

Kontakt	Lauf- zeit h	Temp.	Um- satz	Aus- beute	Leistung	
					kg iC ₄ H ₈ / 1 Kont./h	kg iC ₄ H ₈ / 1 Kont.
$\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3$	458	575 600	17,7	74,2	0,059	24,0
$\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot$ Kaolin	370	575 620	20,8	75,9	0,051	18,9
$\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot$ 5% BaCl ₂	658	575 620	22,5	78,7	0,059	39,0
$\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot$ 5% BaCl ₂	692	575 610	22,8	76,1	0,056	38,4
$\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot$ 5% BaCl ₂	385	575 600	19,6	78,4	0,051	19,6
$\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot$ 5% Sb ₂ O ₃	244	575 610	18,3	76,8	0,045	10,9

Der beste Kontakt dieser Untersuchungen ist $\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$. Derselbe Kontakt ohne BaCl₂ hat eine kürzere Lebensdauer² und eine schlechtere Ausbeute.

D) Kombination von 3 Metalloxyden und Aktivator.

Die günstigen Ergebnisse, die mit Cr_2O_3 -Kontakten in Verbindung mit einem zweiten Metalloxyd gemacht wurden, führten zu Versuchen, bei denen drei Metalloxyde durch gemeinsame Fällung kombiniert wurden.

In Tabelle 19 sind die Versuchsergebnisse von Kombinationskontakten zwischen $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ und in Tabelle 20 die von Kombinationen zwischen $\text{Ti}(\text{OH})_4$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ zusammengestellt.

T a b e l l e 19Kombination von drei Metalloxyden ($\neq$ Aktivator)

Kontaktzusammen- setzung	Bel.	Um- satz	Aus- beute	Lei- stung kg kg Ltr. Kont.	C_4H_8 / lit. Kont./ Std.	Lauf- zeit in Temp. Stunden $^{\circ}\text{C}$
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$.1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 1 $\text{Cr}(\text{OH})_3$.5% BaCl_2 (bez. auf $\text{Zn}(\text{OH})_2$)	130	21,7	77,7	37,0	0,053	575 698 620
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$.1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 2 $\text{Cr}(\text{OH})_3$.5% BaCl_2 (bez. auf $\text{Zn}(\text{OH})_2$)	130	19,4	76,2	27,7	0,047	575 584 620
1 $\text{Al}(\text{OH})_3$.1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$. 1 $\text{Cr}(\text{OH})_3$.3% Sb_2O_3	130	21,9	76,4	26,9	0,034	575 498 620

T a b e l l e 20

Entwicklung von Ti- Zn- Cr- BaCl₂- Kontakten.

Kontaktzusammensetzung	Laufzeit in Stunden	Bel.	Umsatz	Aus- satz beute	Temp. °C	Leistung	
						kg iC ₄ H ₈ / Litr. Kont./ h	kg iC ₄ H ₈ / Litr. Kont.
1 Ti(OH) ₄ . 1 Cr(OH) ₃ . 2 Zn(OH) ₂ . 5% BaCl ₂	249	200	19,9	78,9	575- 600	0,079	19,6
1 Ti(OH) ₄ . 1 Cr(OH) ₃ . 1 Zn(OH) ₂ . 5% BaCl ₂ (bez. auf Zn(OH) ₂) ²	268	200	20,9	79,1	575 600	0,083	22,3
2 Ti(OH) ₄ . 1 Cr(OH) ₃ . 1 Zn(OH) ₂ . 5% BaCl ₂ (bez. auf Zn(OH) ₂) ²	221	200	18,7	76,3	575 620	0,070	15,5
2 Ti(OH) ₄ . 1 Cr(OH) ₃ . 2 Zn(OH) ₂ . 5% BaCl ₂ (bez. auf Zn(OH) ₂) ²	182	200	22,1	76,6	575 600	0,085	15,5
1 Ti(OH) ₄ . Zn(OH) ₂ . 2 Cr(OH) ₃ . 5% BaCl ₂ (bez. auf Zn(OH) ₂) ²	172	200	23,6	76,2	575 585	0,091	15,7
1 Ti(OH) ₄ . Zn(OH) ₂ . 2 Cr(OH) ₃ . 10% BaCl ₂ (bez. auf Zn(OH) ₂) ²	532	200	19,2	78,8	575 610	0,078	41,3
=====							

Diese Versuche haben eindeutig gezeigt, dass die Hereinnahme der dritten Komponenten bereits keinen Fortschritt mehr brachte. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden deshalb nicht gemacht. Die mit zwei Komponentenkontakte erzielten Ergebnisse lagen günstiger.

Die Wismut und As_2O_3 -zusätze blieben während der Dehydrierung völlig unverändert; dagegen verschwinden diese Zusätze bei der Wiederbelebung der Kontakte mit Wasserdampf. Das Optimum der Aktivatoren liegt zwischen 5-10%, bezogen auf ein mol $Al_2(OH)_3$ oder $Zn(OH)_2$.

F) Variation der Herstellungsbedingungen.

a) Herstellung durch Fällung:

Alle bisher behandelten metall-oxydischen Kontakte wurden durch gemeinsame Fällung der Metallhydroxyde aus ihren Salzen hergestellt. Die Bedingungen der Fällung sind von Einfluss auf die Aktivität des Kontaktes. Als beste Arbeitsweise erwies sich die Fällung mit Ammoniakwasser aus wässriger Lösung der Chloride. Alle anderen Fällungsmethoden, z.B. mit Trimethylamin oder Ammoniak aus methanolischer Lösung brachten eine Verschlechterung in der Kontaktleistung bis zu 60%. Auch die Herstellung chromhaltiger Kontakte aus CrO_3 oder über Chromichromat ist ungünstig. Besonders schlecht waren die Ergebnisse bei getrennter Fällung der Komponenten und nachträglicher mechan. Vermischung. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 22 und 23 dargestellt.

T a b e l l e 22

Vergleich der hergestellten Fällungsverfahren zur Kontakt-
 $Al(OH)_3$ / $Cr(OH)_3$ / $Zn(OH)_2$ / 5% $BiCl_3$ / As_2O_3 / $Zn(OH)_2$

Fällung / des / Kontaktes // Bel. / Temp. / Luft // Unt. / Ans. / Dr. / Leistung // Analyse
 // p // / As_2O_3 / p /
 // p // /

T a b e l l e 22

Vergleich der verschiedenen Fällungsarten am Kontakt
 Al(OH)_3 . Cr(OH)_3 . Zn(OH)_2 . 5% BaCl_2 (bez. auf Zn(OH)_2).

Fällung des Kontaktes	Bel. Temp. °C	Lauf- zeit Std.	Um- satz	Aus- beu- te	De- hy- drie- rung	Leistung		A n a l y s e des Ausgangsgases		
						kg iC_4H_8 /Ltr.	kg iC_4H_8 /Ltr.	iC_4H_8	C_3H_6 nC_4H_8	C_2H_4
Fällung mit 126 Trimethyl- amin aus me- thylalkoholi- scher Lösung der Chloride	575 585	270	24,3	75,9	18,8	0,059	16,3	14,1	4,1	0,4
Fällung mit 128 NH_3 aus der wässrigen Lö- sung der Chlo- ride	575 620	698	21,7	77,7	16,5	0,053	37,0	14,0	3,8	0,3
Fällung mit 129 NH_3 aus der methylalkoho- lischen Lö- sung der Chlo- ride	575	174	26,1	74,6	19,7	0,063	11,0	16,2	4,6	0,6
Fällung mit 130 Trimethylamin aus der wäss- rigen Lösung der Chloride	575m 610	537	22,9	75,5	18,1	0,059	31,6	14,3	4,3	0,4

1287

37)

Tabelle 23

Vergleich der verschiedenen Fällungsarten am Kontakt Al(OH)_3 .
 $2 \text{Cr(OH)}_3 \cdot 5\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ (bez. auf Al(OH)_3).

Fällung des Kontaktes	Bel. Temp. °C	Lauf-zeit	Um-satz	Aus-beute	Dehy-drie-rung	L e i s t u n g		A n a l y s e des Ausgangsgases			
						kg 10C ₄ H ₈ / 1 Kont./h	kg 10C ₄ H ₈ / 1 Kont.	10C ₄ H ₈	C ₃ H ₆ nC ₄ H ₈	C ₂ H ₄	
Fällung mit Trimethyl-amin aus der methylal-koholischen Lösung der chloride	128	575 620	400	21,0	78,8	16,6	0,053	21,3	15,2	3,7	0,4
Fällung mit NH ₃ aus der wässrigen Lösung der Chloride	129	575 620	872	19,6	77,6	16,8	0,042	36,6	14,2	3,8	0,3
Fällung mit NH ₃ aus der methylalkoholischen Lö-sung der Chloride	128	575 610	315	22,8	77,8	18,0	0,058	18,3	14,6	3,8	0,4
Hergestellt über Chromi-chromat	130	575 610	465	21,1	76,2	16,1	0,052	24,3	13,5	3,8	0,4
Getrennte Fällung mit NH ₃ aus wässriger Lö-sung und trocken ver-mischt	200	575 620	73	16,8	72,7	12,1	0,060	4,4	10,5	3,5	0,5

Die $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Kontakte wurden jedoch durch Fällung mit Trimethylamin hergestellt, da die Fällung mit Ammoniak schwieriger durchzuführen ist infolge der Bildung des Zinkammoniakkomplexes. Die mit Trimethylamin hergestellten $\text{Zn}(\text{OH})_2$ waren reproduzierbar. Dagegen konnten die $\text{Al}(\text{OH})_3$, die durch Fällung mit NH_3 gewonnen wurden, nur schlecht reproduziert werden. Erst durch langwierige Arbeit gelang es, die Verhältnisse bei der Fällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ aufzuklären und zu reproduzierbaren, hochaktiven Tonerden zu gelangen.

Da die Herstellung dieser Fällungskontakte und ihre Übertragung in den technischen Massstab sehr schwierig ist, wurde versucht, auf einfachere Art zu guten Kontakten zu gelangen.

Kontaktherstellung durch Vermengen der Oxyde.

An Stelle der komplizierten Fällung der Metallhydroxyde wurde versucht, handelsüblichen Oxyden des Zinks, Aluminiums und des Chroms brauchbare Kontakte herzustellen. Alle Versuche in dieser Richtung ergaben jedoch wenig aktive Kontakte.

G) Formgebung und mechanische Festigkeit der Kontakte

Die Formgebung und Verfestigung der beschriebenen Kontakte erfolgte in Pillenpressen. Durch Zusätze von Graphit wird das Pillen besonders schwer pressbarer Massen erleichtert. Die Untersuchung der mechanischen Festigkeit der Pillen wurde im Laboratorium durchgeführt. Als Festigkeitsmass gilt das Gewicht in kg, bei dem eine Pille zerfällt. Zur Ausführung diente ein kleiner Stempel, der auf die Pille gesetzt wurde, und mit soviel Gewichtsstützen belastet wurde, bis die Pille zusammenfiel. Die Festigkeit wurde nach drei Richtungen geprüft:

39)

- a) in der Längsrichtung
 b) in der Querrichtung
 c) in der Diagonalen



Es wurde jeweils der Mittelwert von ca 10 Pillen gezogen. Die mechanische Festigkeit der gefällten Kontakte war teilweise ganz erheblich und betrug maximal 20-30 kg pro Pille. *Pillengröße 4.*

T a b e l l e 23

Mechanische Festigkeit der Fällungskontakte.

Kontaktzusammensetzung	Festigkeit der Pille in kg		
	in der: Längsrich- tung	Querrich- tung	Diagonal- richtung
985/2 Al(OH) ₃ · 2 Cr(OH) ₃ · 10% Bi ₂ O ₃	23	15	20
743 Zn(OH) ₂ · Cr(OH) ₃ · 5% BaCl ₂	14	9	11
855 Al(OH) ₃ · 2 Cr(OH) ₃ · 5% Sb ₂ O ₃	30	20	22
=====			

- H) Wiederbelebung der gebrauchten Kontakte.
Änderung der Fahrweise durch Verkürzung der Periodenlänge.

Die Wiederbelebung der gebrauchten Kontakte kann mit Luft erfolgen, die mit N₂, Wasserdampf oder anderen Inertgasen (z.B. CO₂) verdünnt ist, erfolgen.

Die Ursache des Abklingens liegt in der Abscheidung von Russ

und wahrscheinlich in dem Bestreben des Kontaktes, in die energieärmste Form überzugehen. Hohe Temperaturen (900° , 800° , 700°) sind ungünstig. Der abgeschiedene C, der bis zu 30% beträgt, wird zwar rasch verbrannt, aber der Kontakt leidet darunter. Hoher Wasserdampfgehalt begünstigt die Wiederbelebung. Die besten Ergebnisse wurden bei folgenden Bedingungen erzielt:

5 Vol.-Teile Wasserdampf
1 Vol.-Teil Luft, d.s. 3,5% O_2

bei einer Kontaktbelastung von 2000 Liter Gas/ Liter.
Kontakt/ Stunden

Temperatur 500°

Dauer der Wiederbelebung 24 Stunden.

Zu den Versuchen wurde ein Al-Cr-Kontakt verwendet, der 453 Stunden Laufzeit hinter sich hatte. Der Kontakt erhielt Farbe und Porosität wieder zurück. Die Kontaktaktivität wurde fast wieder erreicht. (s. Tabelle 24)

Beim Ausprobieren im Dauerversuch lieferte der wiederbelebte Kontakt nach 200 Stunden bei 575° einen Umsatz von 18% und eine Ausbeute von 75%. Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit auf 100 Liter Wasserdampf/Stunde und 10 Liter Luft/Stunde, d.s. 1,9% O_2 bei einer Kontaktbelastung von 3666 Liter Gas/Liter Kontakt/Stunde verkürzte die Wiederbelebungszeit auf 21 Stunden, ergab aber keine wesentliche Besserung der Kontaktaktivität-

Die Wiederbelebung verläuft umso erfolgreicher, je tiefer die Temperatur gehalten wird. Unterhalb von 500° dauert jedoch die Wiederbelebung zu lange.

1291

41)

Tabelle 24

Wiederbelebungsversuche mit Al-Cr-Kontakt

K o n t a k t	Wiederbelebung					Kontaktuntersuchung durch Dehydrierung						
	Wasser- dampf l/h	Luft l/h	%O ₂	Temp. °C	Dauer in Std.	Bel.	Lauf- zeit	Temp. °C	Um- satz	Aus- beute	Dehy- drie- rung	kg iC ₄ H ₈ / Ltr. Kont./h
Originalkontakt ohne vor- herige Benutzung						130 130	50 200	575 575	20,7 18,0	85,2 83,5	17,6 15,0	0,058 0,046
Kontakt nach 450 Std. Laufzeit						130	50	575	10,4	62,8	6,9	0,022
	ohne Wiederbelebung											
Kontakt nach 450 Std. Laufzeit	50	10	3,47	600	12	130	32	575	28,4	64,1	18,1	0,056
Kontakt nach 450 Std. Laufzeit	50	10	3,47	500	24	130 130	50 200	575 575	27,0 20,9	74,4 78,9	19,9 16,3	0,064 0,053
Kontakt nach 450 Std. Laufzeit	100	10	1,89	600	18	130	50	575	24,1	75,8	18,2	0,058
Kontakt nach 450 Std. Laufzeit	100	10	1,89	500	21	130 130	50 200	575 575	26,2 23,1	70,3 73,0	16,7 16,3	0,053 0,054
Kontakt nach 450 Std. Laufzeit	150	25	2,89	500	15,5	130	100	575	17,7	73,4	13,1	0,04

Die Wiederbelebung des Kontaktes $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 5\% \text{BaCl}_2$ (bez. auf $\text{Zn}(\text{OH})_2$) unter optimalen Bedingungen brachte folgendes Ergebnis: Zur Wiederbelebung kamen 25 cm Kontakt.

Tabelle 25

Kontaktuntersuchung durch Dehydrierung									
Anzahl der Wiederbele- bungen und Bedingungen der Belastung	Lauf- zeit Std.	Um- satz	Aus- beut te	Leistung kg	kg	A n a l y s e n			
				iC_4H_8 /1 Kon- takt/h	iC_4H_8 /8 1	iC_4H_8 /1 Kon- takt/h	C_2H_6 /1 Kon- takt/h	C_2H_4 /1 Kon- takt/h	C_2H_4 /1 Kon- takt/h
Originalkontakt ohne Wiederbelebung	698	21,7	77,7	0,053	37,0	13,5	3,6	0,3	
1. Wiederbelebung: 100 l Wasserdampf/h 10 l Luft/h Dauer: 11 Stunden	508	25,7	72,8	0,059	30,0	14,5	5,0	0,5	
2. Wiederbelebung: 50 l Wasserdampf/h 10 l Luft/h Dauer: 30 Stunden	413	23,7	74,7	0,058	24,0	14,0	4,2	0,6	
3. Wiederbelebung: 10 l Wasserdampf/h 1,5 l Luft/h Dauer: 65 Stunden	412	21,8	77,5	0,055	22,3	13,5	3,6	0,3	
4. Wiederbelebung: 50 l Wasserdampf/h 10 l Luft/h Dauer 18,5 Stunden	297	20,7	75,1	0,050	14,8	12,6	3,9	0,3	
Bilanz:									
4 Wiederbelebungen, 2328 Std.	22,7	75,6	0,055	128,1					
Dauer: 124,5 Stunden	97 Tg.								

Durch die erfolgreiche Wiederbelebung wurde die Lebensdauer des beschriebenen Kontaktes von 700 Stunden auf 2300 Stunden erhöht, d.h. 1 kg Kontakt produzierte statt 37 kg iC_4H_8 jetzt 128 kg iC_4H_8 .

Der Kontakt ist jedoch noch nicht am Ende seiner Leistungsfähigkeit.

(Der Versuch wurde abgebrochen)

Die erfolgreiche Durchführung der Wiederbelebung bedingte eine Änderung in der Fahrweise. Die ursprüngliche Methode, die Kontakte so lange zu fahren, bis sie völlig erschöpft waren, wurde ~~verbessert~~ verlassen. Statt Dehydrierperioden von mehreren 100 Stunden zu fahren, wurde die Dehydrierung jetzt nach 50 bis 100 Stunden abgebrochen und der Kontakt wieder belebt.

Es wurden mit Kontakt: $80\text{l}/2 \text{ Zn(OH)}_2$, 5% BaCl_2 , drei Versuche gefahren, mit Periodenlänge von 50, 100² und 400-500 Stunden.

- a) Bel.: 130 l C_2H_{10} / 1 Kont./h
Temp.: 500-500^o
Periodenlängen: 400-500 Stunden, dann Reaktivierung bei 450-500^o mit Luft.

Ergebnis: Im Mittel über 1900 Stunden⁴ der Umsatz bei 18,7, die Ausbeute bei 81,3%.

Der Kontakt wurde 4 Mal reaktiviert. (Siehe Kurvenblatt 12)

- b) Bel.: 300 l C_2H_{10} / 1 Kont./h
Temp.: 575-590^o
Periodenlänge: 44-48 Stunden, dann Reaktivierung wie ~~oben~~ unten.

Ergebnis: Der Umsatz betrug 14,2, die Ausbeute 84,2% im Mittel über 1300 Stunden. Der Kontakt wurde 23 Mal reaktiviert. (Siehe Kurvenblatt 14)

- b) Bel.: 130 l C_2H_{10} / 1 Kont./h
Temp.: 550- 580^o
Periodenlänge: 100 Stunden, dann Reaktivierung mit Luft bei 450- 500^o.

Ergebnis: Über eine Laufzeit von 1960 Stunden betrug der Umsatz 18,03, die Ausbeute 84,5.

Der Kontakt wurde 17 Mal reaktiviert. (Siehe Kurvenblatt 13)

1294

44)

Tabelle 26

Vergleich der Fahrweise mit langen Dehydrierperioden
und der mit kurzen Dehydrierperioden.

Kontakt Nr. Zusammensetzung	Temp.	Lauf- zeit (Periode) Stunden	Bel.	Um- satz	Aus- beute	R Z A kg/l/h	Leistung i-C ₄ H ₈ kg/l Kont.	kg/kg	Anzahl der Reaktiv.	Dauer der Reaktiv.	Gesamt- reaktivie- rungszeit	Gesamtzeit Dehydrie- rung
801/2 Zn(OH) ₂ · 2 Cr(OH) ₃ · 5% BaCl ₂	550°	400	130	18,7	81,3	0,050	96,8	69,0	4	5Std.	22	1958
10 l Charge d. 1040	600°	500										
Zn(OH) ₂ · 2 Cr(OH) ₃ · 5% BaCl ₂	550°	100	130	18,0	84,5	0,050	94,0	67,0	17	2-3Std.	41	1906
10 l Charge d. 1040	580°											
Zn(OH) ₂ · 2 Cr(OH) ₃ · 5% BaCl ₂	575°	44	300	14,2	84,2	0,086	112	80	23	2-3Std.	43	1300
10 l Charge d. 1046	590°	48										

Alle drei Versuche wurden nach der angegebenen Zeit abgebro-
chen, jedoch waren die Kontakte noch nicht abgeklungen.

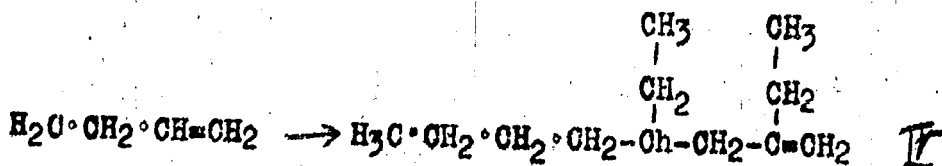
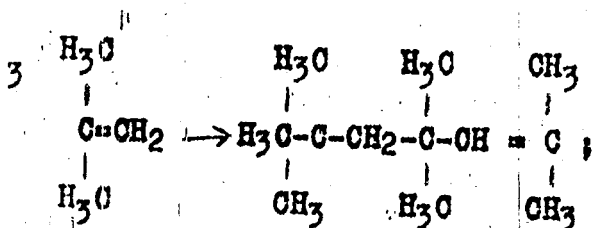
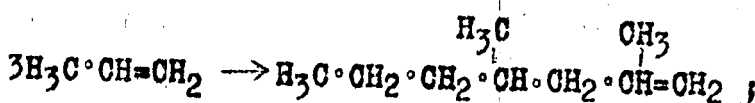
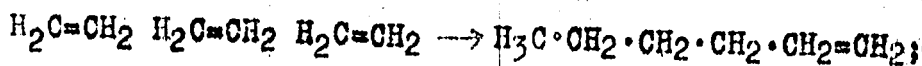
Die neue Fahrweise mit kurzen Dehydrierperioden von ca 50-100
Stunden erwies sich (der mit langen Perioden als vorteilhafter.
(gegenüber)

Die besten Resultate wurden mit Kontakt 985/2
Al(OH)₃ . 2 Cr(OH)₃ . 10% Bi₂O₃ erzielt. Dieser Kontakt pro-
duzierte bei Bel.: 200-300 l i-C₄H₁₀/l Kont., in 50-100 Stun-
den Perioden gefahren, insgesamt 150 kg i-C₄H₁₀/ kg Kontakt
in 1900 Stunden Fahrzeit. Der Umsatz betrug im Mittel über
diese Zeit 17-18%, die Ausbeute ca 84%, die Raumzeitausbeute
betrug 0,100 kg i-C₄H₁₀/ l Kont./h.
Die Regenerierung erfolgte bei N₂-Luft bei 500-600°.

Der Kontakt ist noch lange nicht am Ende, der Versuch wurde abgebrochen. (Siehe Kurvenblatt 15)

Kracken, Hydrieren und Oxonieren von Olefin-Polymerisaten.

In den drei ersten Gliedern der Olefin-Reihe lassen sich bis-
lang nur Äthylen und Propylen, und dieses nur bei Zusatz viskositäts-
verbessernder hochmolekularer Harze, durch Polymerisation in Gegen-
wart Friedel-Kraft'scher Katalysatoren in befriedigender Ausbeute in
Schmieröle mit guten Eigenschaften verwandeln. Die Etylene hingegen
liefern neben maximal 30 % Schmieröl mit niedrigem V.I. und schlech-
ter (Polystyrol-) Harz-Löslichkeit vorwiegend Gasöl vom Siedebereich
200 - 360°. Nach den geltenden Vorstellungen vom Verlauf einer Poly-
merisation und der Konstitution der Polymerisationsprodukte darf man
annehmen, daß die Gas- und Schmieröle im wesentlichen Di - Tri - Tetra-
mere und höhere Polymere des Grundolefins sind, die bei den 3
niedrigsten Olefinen folgende Konstitution haben:



Der Aufbau der obigen Polymeren läßt erkennen, daß nur bei den
Polymeren des Äthylens gute Schmieröle zu erwarten sind, während mit

steigender Verzweigung sowohl die Tendenz zur Bildung höhermolekularer Polymerisate mit Schmierölcharakter als auch die Qualität der Öle, insbesondere der V.I., der ein unverzweigtes Molekül zur Voraussetzung hat, geringer wird. Da aber ein hoher Verzweigungsgrad das Ziel der Herstellung hochklopfester paraffinischer Benzine ist, hatten wir es uns zur Aufgabe gemacht, die Gasöle, die durch Polymerisation von Propylen bezw. und Butylen in Gegenwart Friedel-Kraft'scher Katalysatoren bei 0-10° erhalten werden, in Benzine und Gasöle umzuwandeln und deren Klopf- bzw. Zündverhalten zu untersuchen. Dazu dient einerseits das katalytische Kracken der Polymerisate und anschließend ein Wiederaufhydrieren des Krackproduktes bezw. ein Oxonieren des Krackbenzins und das Hydrieren des dadurch im wesentlichen in Aldehyde umgewandelten gekrackten Polymerisates, andererseits die direkte Hydrierung des stark ungesättigten Gasöles in ein Dieselöl der Jodzahl 0. Die Umsetzung mit CO und H₂ in Gegenwart von Co auf Bismstein und Hydrieren mit Schwefelwolfram hat natürlich nur dann Sinn, wenn die Doppelbindung nicht vollständig ist und durch die Einführung einer Methylgruppe in die Molekülkette eine zusätzliche Verzweigung geschaffen wird.

Durch Polymerisation in Gegenwart von Borfluorid und AlCl₃ und mittels Dichloräthan als Dispersions- und Lösungsmittel wurden bei 0 - 5 sowohl aus Propylen, i- und n-Butylen als auch aus Gemischen der drei Olefine Gasöle hergestellt, deren Eigenschaften aus der angehefteten Anlage zu ersehen sind.

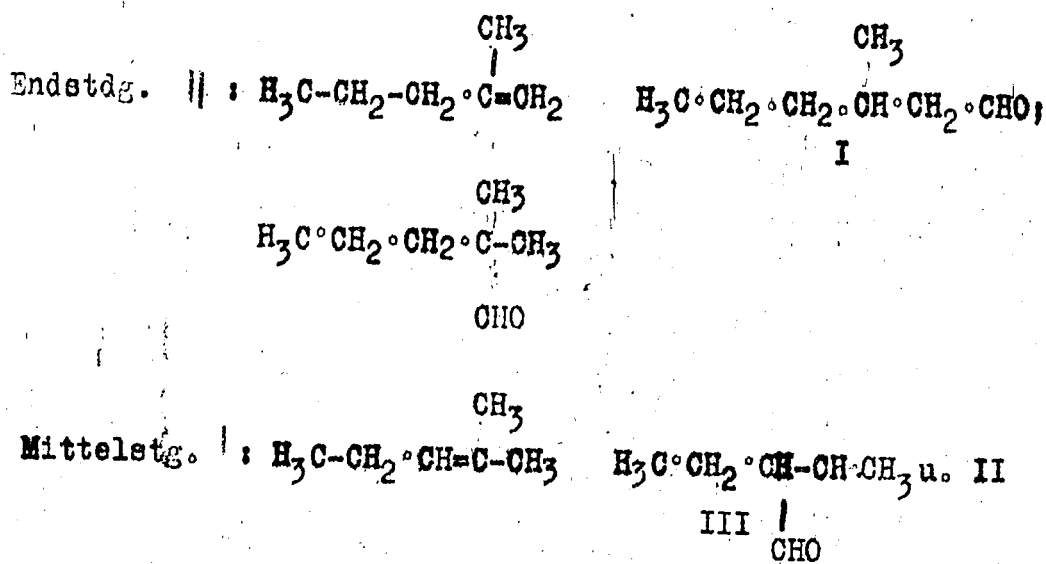
Diese läßt erkennen, daß proportional den zunehmenden Verzweigungsgrad des Olefins bezw. seiner Polymeren niedrigermolekulare Polymere entstehen, d.h. die Schmierölausbeute abnimmt und der V.I. derselben geringer wird. Die Gasöle wurden nunmehr katalytisch

bei verschiedenen Temperaturen gekrackt. Auch hierbei ergaben sich interessante Beziehungen zwischen chemischer Konstitution des Grundolefins bzw. seiner Polymeren und dem Krackverhalten der Gasöle bzw. den Klopf Eigenschaften der Krackbenzine.

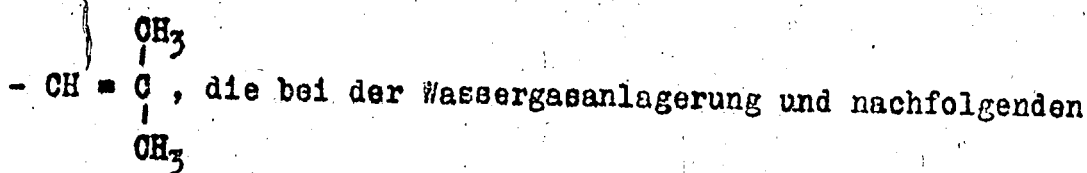
Wird das Krackbenzin aus Propylen-Gasöl mit Ni-Wo bei 13 MV. und 200 atm hydriert, so geht die Jodzahl von 160-200° auf 2-3 herunter, der Klopffwert erfährt aber gleichfalls einen rapiden Abfall. Ganz anders verhält sich ein Krackbenzin, welches aus Isobutylen-Gasöl gewonnen wurde. Seine O.Z. erfährt keinen Abfall, sondern vielmehr einen kleinen Anstieg, woraus man schließen darf, daß die hohen Werte der O.Z. bei Krackbenzinen aus Propylen und Butylen allein oder vorwiegend auf den ungesättigten Charakter zurückzuführen sind, während der hohe Klopffwert der Krackbenzine aus Isobutylen-Gasöl nur zum Teil von der olefinischen Natur, zum andern Teil von der abweichenden chemischen Konstitution, spez. dem Vorhandensein quartärer C-Atome (höheren Grad der Verzweigung) herrührt.

Die Umsetzung der gekrackten Olefin-Polymerisate mit Wasser-gas in Gegenwart von Co-Katalysatoren (Oxonierung genannt) sollte zeigen, ob es möglich sei, durch Hydrierung der so entstandenen Aldehyde zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen bzw. der Aldehyd-Gruppe zur Methylgruppe eine zusätzliche Verzweigung zu schaffen und somit eine Erhöhung des Klopffwertes gegenüber den durch direkte Hydrierung des Krackbenzins erhaltenen Kohlenwasserstoffen zu erreichen. Dabei wurde natürlich die Voraussetzung gemacht, daß die durch Kracken erhaltenen Olefine nicht grundsätzlich endständige Doppelbindungen aufweisen, was bei den Di- Tri- und Polymeren als sicher gilt. Es wurde je ein Krackbenzin aus Gasöl der BF_3 -Polymerisation von Propylen und i-Butylen in der üblichen Weise oxoniert. Das Oxonierungsprodukt wurde durch

Vacuumdestillation in den Aldehyd- und den Olefin bzw. KW-Anteil zerlegt und der Aldehyd-Anteil in Gegenwart von Ni-Wo-Kontakt bei 250°/200 atm aufhydriert. Die Bestimmung der O.Z. hat gezeigt, daß durch Oxonierung des Krackbenzins (-200) und Hydrierung des Aldehydanteils beim Propylen kein, beim Butylen eine Erhöhung des Klopffwertes von 4 - 5 Einheiten erreicht wird. Dieses Ergebnis dürfte man so deuten können, daß beim Kracken vorwiegend Olefine mit endständiger Doppelbindung entstehen und daß im Falle des Krackens und Oxonierens von Propylen - Polymerisat hauptsächlich Aldehyde vom Typ I gebildet werden, die bei der nachfolgenden Hydrierung zur Methylgruppe lediglich sich in einer Kettenverlängerung und in diesem Falle in einer Oktan-Zahl-Verschlechterung auswirken.

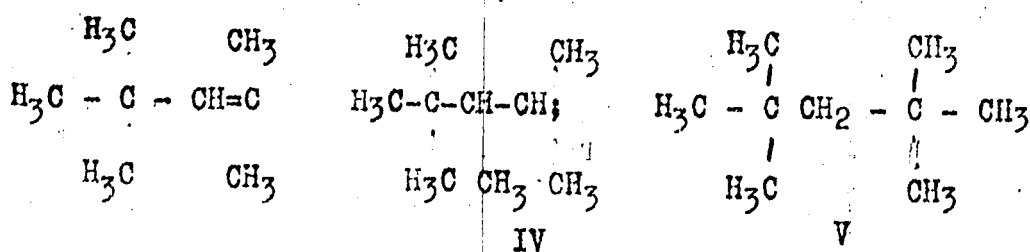


Die Moleküle der Krackprodukte von Isobutylen - Gasölen dagegen haben offenbar mittelständige Doppelbindungen in Nachbarstellungen von quartären C-Atomen der Formel:



Hydrierung zusätzlich verzweigt werden. Aus dem Endkohlenwasser-

stoffgemisch dieser Arbeitsweise konnte auch durch fraktionierte Destillation eine größere Menge ^{das} aus der Literatur bekannter Isononans V von Sp. 122° und der O.Z. 105 isoliert werden.



Überraschende Ergebnisse brachte die direkte Hydrierung der Polymerisat - Gasöle. Als Kontakt wurde zunächst Ni-Wo (6718) bei 230°/13,3 MV. angewandt. Entgegen unseren Erwartungen wurden die Polymerisat-Gasöle (Jodzahl : 80 - 115) unter den genannten Bedingungen nicht lediglich hydriert, sondern sie wurden gleichzeitig weitgehend zu Benzin mit Jodzahl-0 aufgespalten. Das Ausmaß der Spaltung ist von der Konstitution der Polymerisate abhängig. Die Isobutylen - Polymerisate, die am stärksten verzweigt sind, werden am stärksten gespalten- während n-Butylen-Propylen-Polymerisate wesentlich stabiler sind. Die Benzine, insbesondere die aus Isobutylen-Gasöl oder Isobutylen-Propylen bzw. Isobutylen- n-Butylen-Gasöl entstandenen, haben ausgezeichnet Oktanzahlen. Auch die Cetenzahlen der Dieselöle beleuchten die Verschiedenartigkeit der Konstitution bei den untersuchten Olefin Polymerisaten. Bei Verwendung eines 2 : 1 Gemisches von Kt. 5058 und Kt. 6434 an Stelle von Kt. 6718 und 17,7 MV., 300 atm H₂ wurden die Polymerisate quantitativ in Benzin mit ähnlichen O.Z. wie mit Kt. 6718 umgewandelt.

gez. Bueren

" Free

Untersuchung des Original-Olefin-Polymerisates.

Vers. Temp. : 0-50°C; Druck: normal. Druck; Kat.: ca. 5 % BF₃ bez. a. Polymerisate

Polymerisat	Ausbeute bez. a. Olefin	Gasöl- Aus- beute bez. a. Polym. 180	Spez. Gewicht 150	A.P.	Jodzahl	Siedeverhalten d. Gasöle 180				Hydrier- zahl	Ceten- zahl	Stock- punkt
						Siede- beg.	-250	-300	350	Siede E.P.		
Isobutylene-Polym.	90 %	95,8%	0,804	+ 59,6	89,3	192°	45%	85%	98%	330°	20	- 4 unter -50°
Isobutylene-Pro- pylen Polym.	95 %	92,4%	0,812	+ 60,5	101	138°	35%	66%	92%	360°/ 98,5 %		- 50°
Isobutylene-n-Bu- tylen Polym.	93 %	85,5 %	0,818	+ 59,5	92,9	140°	26%	72%	--	360/98,8	17	
n-Butylen	90 %	89,1%	0,822	+ 94,5	92,9	200°	17%	46%	81%	360°/ 85,0%		
Propylen	100 %	34 %	0,812	87°	105	205°	23 %	65 %	99 %	340	+26	unter -50°

Krackbenzin aus Olefin-Polymerisaten.

Krack-Bi aus Krack-Polymeris. temp. von	Kon-takt	Durch-satz V/V/Std.	Aus-beute an Bi und Gasöl	Aus-beute an Bi und Gasöl	Spez. Gew. 150	Siede-temp. beg.	Siede-verhalten 1000	1980 E.P.	Jedzahl	A.P.	Oktan-zahl Motor	Oktan-z. + 0,00 Pb
Propylen 370°	6752	1,2	89,5%	64,5%	0,698	28°	50%	99%	212	+ 36,6	79,5	85,5
Isobutylene 370°	6752	1,2	83,1%	70,6%	0,722	34°	52%	214°/94,5	160	+ 30,7	82	83
n-Butylene 430°	6752	1,2	80,6%	71,8%	0,700	25°	60%	200°/94	--	330	80,5	--

Cetenz. Isobutylene Polym./Gasöl: 23

Hydrierung des Krackbenzins.

Original	Kontakt	Temp. Druck	Produkt- Anfall auf einge- setztes Krackbenzin	Spez. Gew. 150	A.P.	Jod- zahl	Siedeverhalten	B.P.	Oktan- zahl Motor	Oktan- zahl Motor Pb
Isobutylene-Poly- merisat kat. gecrackt	6718	13,3MV. 270atm	84 %	0,687	+ 71,7	3,4	34°	52% 214°/ 94%	83	98
Propylen-Poly- merisat gecrackt	6718	13,3MV. 280atm	89 %	0,694	69,5	2,8	40°	78% 200°	57	
Isobutylene-Krack- benzin oxoniert	7564	4,1 MV. 115°C	Aldehyd- Anteil 80 %	0,810			68°	7,5% 210°/ 97,5%	--	--
Propylen-Krack- benzin oxoniert	7564	4,5 MV. 115°C	75 %	0,762			47°	33,0% 275°/ 97%		
Hydrierung des oxonierten Isob. Krackbenzins	6718	13,3MV.	KW-Ausbeute 81 %	0,706	+ 69,0	2,0	65°	63,0 120°/ 97,3%	87	102
Hydrierung des oxonierten Propy- len --Krack- benzins	6718	13,3MV.	79 %	0,688		0,0	55°	70,0 210°/ 89%	64	57

Hydrierung von Polymerisat-Gasölen mit Kontakt 6718 und Kontakt 5058 (6434).

Hydrierung von Polymerisat-Gasölen mit Kontakt 6718 und Kontakt 5058 (6434).													
Polymerisat	Kontakt	Temp. Druck	Anfall bez. a. eing. Produkt	Zerlegung		Spez. Gewicht 15°	Benzin-Untersuchung					Spez. Gew.	Gasöl-Autobenzin Cetenz
				Benzin	Gasöl		Siedebeg.	100°	150°	E.P.	Jodzahl		
Isobutylen	6718	13,3 MV 150 atü	92%	78,8 %	21,2 %	0,698	28°	32%	64%	2000/ 89%	0,6	90 110,0	+ 32
Isobutylen n-Butylen	6718	13,3 MV 150 atü	94%	52,6 %	46,2 %	0,700	31°	34%	65%	2000/ 92%	0,0	79,5 100	+ 41
Isobutylen- Propylen	6718	13,3 150 atü	90%	59,0 %	38,9 %	0,706	29°	33%	64%	2000/ 93%	0,0	85 105	+ 38
n-Butylen	6718	13,3 MV 150 atü	89%	33,8 %	66,2 %	0,756	38°	27 %	58%	210/ 97,5%	0,0	54 83	+ 55
Propylen	6718	13,3 MV 150 atü	95%	28,8%	71,2%	0,754	42°	26 %	58%	2100/ 96,5%	0,0	64 89	+ 48
Propylen	5058/ 6434	17,8 MV 150 atü	90%	100%	--	0,674	26°	59%	87%	2000/ 92%	0,0	64 83	--

Dehydratisierende Polymerisation von Alkoholen
bes. Alkohol und Olefin.

Die Dimerisation von Isobutylen mit Schwefelsäure zum Diisobutylen besteht bekanntlich in der intermediären Bildung der Sulfonate, deren thermische Zersetzung dann zum Dimeren führt. Die gleichen Sulfonate entstehen auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die entsprechenden Alkohole. Die Beständigkeit der Sulfonate primärer Alkohole ist bekanntlich wesentlich stärker als diejenige sekundärer und tertiärer, ebenso wie die Dehydratisierung der tertiären und sekundärer Alkohole mit Wasser abspaltenden Mitteln wesentlich leichter verläuft als die der primären Alkohole. Es war nun Gegenstand dieser Arbeit, die Bedingungen der Dimerisierung mittels Schwefelsäure sowohl ausgehend von den Olefinen als auch von den Alkoholen bzw. äquimolekularen Gemischen von Alkohol und Olefin zu studieren und die Möglichkeit der Darstellung neuer verzweigter klopffester Kohlenwasserstoffe auf diesem Wege zu untersuchen. Da die Dimerisation der Alkohole und Alkohol-Olefin-Gemische naturgemäß einen großen Schwefelsäure-Verbrauch erfordert (die Alkohol-Olefin-Dimerisation erfordert nur den halben Schwefelsäure-Verbrauch gegenüber der Dimerisation von Alkoholen), wurde auch die Möglichkeit der gleichzeitigen Wasserabspaltung und Polymerisation an Phosphorsäure-Kontakten in der Untersuchung einbezogen. Schließlich wurden noch andere Säuren wie Phosphorsäure und Phosphorsäure-Schwefelsäure-Gemisch auf ihre Brauchbarkeit für die dehydratisierende Polymerisation geprüft.

Apparatur: Als die für die obige Reaktion am besten geeignete Konzentration der Schwefelsäure hat sich eine 75 %ige im allgemeinen am zweckmäßigsten, als Temperaturoptimum der thermischen Sulfonat-Zersetzung der Bereich von 65 - 75°C erwiesen. Die Apparatur setzte sich aus folgenden Teilen zusammen: Ein Gemisch von 75 %iger Schwefelsäure und einer berechneten Menge des einen Alkohols wird langsam in ein mit Überlauf und Rührer versehenes und mit Warmwasser beheiztes Reaktionsgefäß einlaufen gelassen, während aus einem anderen Vorratsgefäß, die äquimolekulare Menge des anderen Alkohols in entsprechendem Verhältnis eingetropft wird. Das

entstandene Olefin, welches sich als wasserklare Schicht an der Oberfläche des Säure-Alkohol-Gemisches im Reaktionsgefäß abscheidet, wird zur Vermeidung von Nebenreaktionen (Polymerisation) durch einen Überlauf abgezogen und einem auf 30° geheizten mit verdünnter Soda-Lösung beschickten Wascher mit Rührer zugeführt und destilliert, während die Schwefelsäure zum Teil in das Reaktionsgefäß zurückgeführt, zum Teil in ein gleichfalls mit Rührer und Überlauf versehenes und mit Dampf auf $90-100^{\circ}$ geheiztes Gefäß zur Abtreibung der von der Säure festgehaltenen Reste Olefin geleitet wird. S. Zeichnung.

Bei den Arbeiten mit Alkohol-Olefin-Gemischen wurde statt des beschriebenen Reaktionsgefäßes ein zylindrisches Rührgefäß verwendet, welches am Gefäßboden eine Filterplatte zum Einleiten des Olefins enthält und durch ein Wasserbad geheizt wird.

1. Dehydratisierende Dimerisierung von Alkoholen mit H_2SO_4 .

Ergebnisse: Da die Schwefelsäureverbindung des tertiären Butanols nicht beständig ist, dieses Gemisch in Gegenwart von Schwefelsäure schon bei 0° Wasser abspaltet und sich ins Diisobutylen umwandelt, wurde dieser in die Lösung der Sulfonate vom sekundären bzw. iso-Butanol bzw. Isopropylalkohol in überschüssiger und auf $60-70^{\circ}$ erwärmte Schwefelsäure eingetropft, damit sich das aus dem tertiären Butanol freiwerdende Butylen sich in statu nascendi mit dem durch thermische Zersetzung des Sulfonates entstehenden Olefin zum Dimeren umsetzt. Die besten Ausbeuten an Olefin (Dimeren) wurden bei der Einwirkung von tertiärem Butylalkohol auf das Sulfonat des sekundären Butanols erhalten. Das anfallende Olefin-Gemisch enthält ca. 50 % des 2,3-Trimethylpentens-3 Sp. 112 $^{\circ}$, $d_{15} = 739$. Etwas geringer war die Olefin-Ausbeute bei der Umsetzung von tertiärem Butylalkohol mit dem Sulfonat des Isopropylalkohols. Als Hauptanteil des Olefin-Gemisches wurde das 2,2-Dimethylpentan-3 von Sp. 76; $d_{15} = 0,688$ ermittelt, ^{den} nach der Hydrierung in Gegenwart von Pt. 6718 bei 13 MV die gleiche O.Z. (89 Motor) ermittelt wurde wie von dem Alkylierungsprodukt von Isobutan und Propylen in Gegenwart von Schwefelsäure. Bei der Verwendung eines primären Alkoholes als der einen Komponente geht die Ausbeute an Olefin erheblich zurück. So wurde bei der Einwirkung von tertiärem Butylalkohol auch die Schwefelsäureverbindung des Isobutylalkohols nur 44 % Olefin gewonnen, das als Alken im wesentlichen das 2,4,4-Trimethylpenten 2 vom Sp. 105 $d_{15} = 0,721$ aufwies. Fast quantitativ verläuft die Dehydratisierung

von tertiärem Butylalkohol in Schwefelsäure schon bei Raumtemperatur. Reaktionsprodukt ist fast ausschließlich das 2,4,4-Trimethylpenten-2. Schließlich wurde noch aus einem in Oppau bezogenes technischen Ketongemisch durch Hydrieren an einem Co-Th-Kontakt ein vorwiegend sec. Alkohole enthaltendes Produkt (Hydroxylzahl: 268, Carbonylzahl 85) hergestellt und dieses als Alkohol-Sulfonat in Gegenwart von Schwefelsäure mit tertiärem Butylalkohol zur Reaktion gebracht. Aus dem resultierenden Olefin-Gemisch wurden wieder durch Reduktion an Kt. 6718 die gesättigten Kohlenwasserstoffe gewonnen. Jedoch waren bislang wieder die Ausbeuten an bis 200°C siedenden Olefinen noch die Oktan-Zahlen des Paraffin-Gemisches befriedigend.

2. Dehydratisierende Polymerisation von Alkohol-Olefin in Gegenwart von Schwefelsäure.

Die Arbeitsweise, die hierbei verfolgt wurde, ähnelt der oben beschriebenen. Das Olefin wird aus der Stahlflasche durch eine Siebplatte in das oben erwähnte Rührgefäß so eingegast, daß pro Molvolumen eingeleiteten Olefins die ein Molvolumen enthaltende Menge Alkohol-Schwefelsäure eingetropft wird. Das überlaufende Alkohol-, Schwefelsäure und Dimeres Olefin enthaltende Gemisch wird dann in nachgeschalteten Rührgefäß wieder zur Austreibung restlicher Anteile an Dimeren auf 70° erhitzt und das an der Oberfläche abgeschiedene Olefin tritt dann in das Waschgefäß über, während die abgetrennte Schwefelsäure wieder ins Reaktionsgefäß zurückgeführt wurde. Das eingegaste Olefin wurde meist quantitativ umgesetzt. Die Ausbeute an dimerem Olefin war im allgemeinen besser als bei der Verwendung von Alkoholen. Die zur Aufkonzentrierung der verbrauchten Schwefelsäure erforderliche Menge Oleum war hierbei nur halb so groß wie bei der erstgenannten Arbeitsweise.

Die Verwendung höher konzentrierter Schwefelsäure als 75%ige hat sich nur bei der Dimerisation von Isoamylen mit Isopropyl- und Isobutylsulfonat als vorteilhaft erwiesen. Nur bei Benutzung einer 92%igen Säure konnte Isoamylen mit den gew. Alkoholen in bemerkenswertem Umfang in C₈ bzw. C₉-Olefine dimerisiert wurden. Die Dimerisierung von Propylen für sich oder gemeinsam mit Isopropylsulfonat bzw. tertiärem Butanol wurde bei den verschiedensten Säure-Konzentrationen und Reaktionstemperaturen bislang ohne Erfolg versucht. Während 80%ige und niedriger konzentrierte Schwefelsäure Propylen

nicht verändert, verwandelt höherprozentige Säure das Propylen in ein stabiles Sulfonat, welches auch bei erhöhter Temperatur keine Neigung zur Dimerisation zeigt.

Versuche, Alkohole für sich oder zusammen mit Olefinen durch Überleiten über Phosphorsäure, die in verschiedenen Konzentrationen auf Kieselgel oder A-Kohle bzw. Bimsstein aufgetragen war, zu dehydratisieren und am gleichen Kontakt zu polymerisieren, führten durchweg nur zur Dehydratisierung der Alkohole, während die Olefine nicht verändert wurden, offenbar aus dem Grund, weil die von Oberfläche katalysierte Polymerisation nur bei erhöhtem Druck, die Wasserabspaltung jedoch nur bei Atmosphärendruck möglich ist.

Es ist bekannt, daß flüssige Phosphorsäure im Äquimolaren Verhältnis bezogen auf Alken die Polymerisation von Olefinen bei erhöhten Temperaturen und Drucken katalysiert. Wie verschiedene Versuche gezeigt haben, gilt diese Bedingung auch für die Verwendung von Alkoholen an Stelle der Olefine. Die Ausbeuten an Nonylen und Dodecylen als Polymerisationsprodukt der Einwirkung von 89%iger Phosphorsäure auf Isopropylalkohol bei 180° und 15 bzw. 60 atm (Propylen und Isopropylalkohol) waren jedoch unbefriedigend. Gemische von Schwefelsäure und Phosphorsäure katalysieren die Polymerisation von Alkoholen bzw. Alkohol-Olefin bei Atmosphärendruck und entsprechend ihrem Gehalt an Schwefelsäure und bleiben wirkungslos, solange dieser unterhalb 75 % liegt.

gez. Bueren

Dehydratisierende Polymerisation von Alkoholen und darauffolgende
Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen mit Kt. 6718 in der B-Bombe.

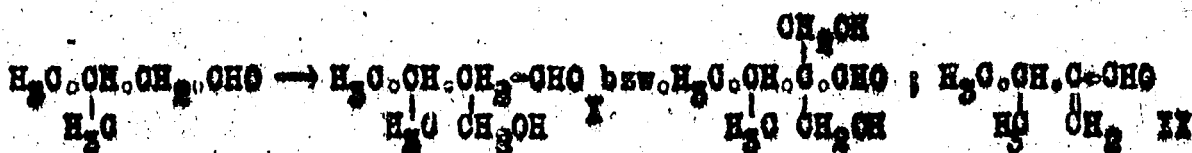
Verf. Nr.	Angewandte Schwefelsäure	Reaktions-temp.	Angewandte Alkohol-Menge	Ausbeute an Olefin	Siedeverhalten der Olefin-Gemische	Siedeverhalten d. Paraffinem. d. Olefine	Zerlegung der Paraffine	Zerlegung der Olefine	Oxidations-Zahl + Pb
1011	2960 g	65°C	Isopropyl- nol 600 g	tert. Butanol 740 g	70%	$d_{15} = 0,772$ 100-110 = 3 Vol.-% -120 = 13% -140 = 20% -160 = 36% -180 = 56% -200 = 87% R. = 98% V. = 2,0%	$d_{15} = 0,772$ 23-40 = 3,5% -60 = 9,5% -80 = 18,0% -100 = 38,0% -120 = 44,5% -140 = 62% -160 = 79,5% -200 = 86,0%	- 2000 89% 85% 101 20000 15%	
1012	2960 g	65-70	sec. Butyl- nol 740 g	tert. Butanol 740 g	78% 880 g	$d_{15} = 0,760$ 95-100 = 5 Vol.-% -120 = 45% -140 = 67% -160 = 80% -180 = 85% -200 = 90% -220 = 95% R. = 1,0 V. = 4%	$d_{15} = 0,690$ 31-40 = 2,0 Vol.-% -60 = 4,5% -80 = 8,0% -100 = 16,0% -120 = 77,5% -140 = 79,0% -160 = 82% R: 5% -180 = 85% V: 1,10%	- 2000 9% 95% 200 4%	
1013	2960 g	65-70°C	Isobutyl- nol 740 g	tert. Butanol 740 g	44% 500 g	$d_{15} = 0,760$ 95-100 = 5 Vol.-% -110 = 12% -120 = 45% -130 = 67% -140 = 73% -150 = 89% -160 = 80% -180 = 83% -200 = 90% R. = 3 V. = 2	$d_{15} = 0,685$ 27-30 = 1,5 Vol.-% -40 = 5,0% -50 = 7,5% -70 = 13,0% -90 = 25,0% -100 = 45,5% -110 = 59,0% -130 = 67,0% -150 = 72,5% -120 = 76,0% -150 = 80,0% -170 = 82,3% -190 = 88,0% R. = 7,5%		

H. Göhre

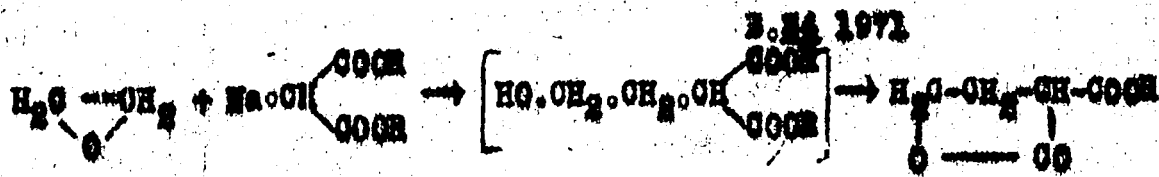
1310

Kondensation von Äthylenoxyd mit Verbindungen,
die aktive Wasserstoffatome enthalten.

Bekanntlich kann man Formaldehyd in Gegenwart von Alkali an Verbindungen wie Aldehyde mit mehr als einem C-Atom, Ketone oder Nitroparaffine anlagern, die an dem der aktivierenden Gruppe benachbarten C-Atom mindestens ein substituierbares H-Atom enthalten. Man erhält so α -Mens-Di- oder Trioxymethyl-Verbindungen wie u.B. I oder auch ungesättigte Aldehyde wie II (α -Alkylacroleine) bzw. ungesättigte Ketone; wobei die Reaktion, die zu II führt, über die



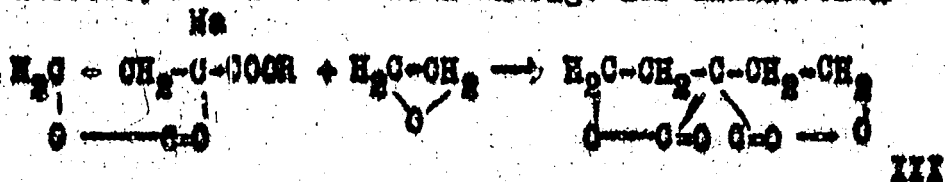
Verbindung I als Zwischenstufe verläuft. Viel mannigfaltiger, aber in gewisser Beziehung dem Formaldehyd u.a. Aldehyden analog, ist das reaktive Verhalten der Äthylenoxyde speziell des Äthylenoxyds. Während es sich an aktive H-Atome enthaltende Verbindungen wie Alkohole in Gegenwart von Alkali unter Sprengung des Oxyd-Ringes und Bildung von Ätheralkoholen, wobei sich unter Umständen zahlreiche Äthylenoxyd-Moleküle aneinanderreihen können, und an Amino analog unter Bildung von Aminoalkoholen anlagert, vermag es mit anderen Verbindungen wie Malonester oder Acetessigester unter bestimmten Bedingungen auch in einer der Kondensation von Formaldehyd ähnlichen Weise C-C-Bindungen einzugehen, sodass entsprechende Oxäthylverbindungen erhalten werden. Aus älteren Arbeiten ist bekannt, dass man Äthylenoxyd an Na-Malonester anlagern kann; als Reaktionsprodukt wurde ein Carboäthylmalonester gefasst



Z. H. 1971

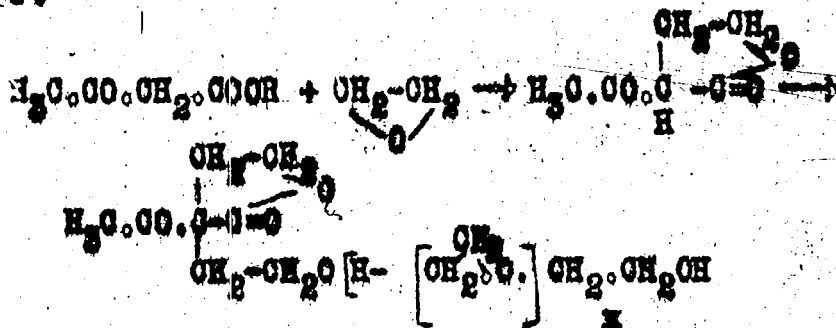
1972

wie festgestellt wurde, lässt sich an diesen Ester eine zweite Oxymethyl-Gruppe anlagern, wenn man mittels Na-Alkoholat die Na-Verbindung des Esters darstellt und diese erneut mit Äthylenoxyd umsetzt. Dabei tritt wohl infolge der alkalischen



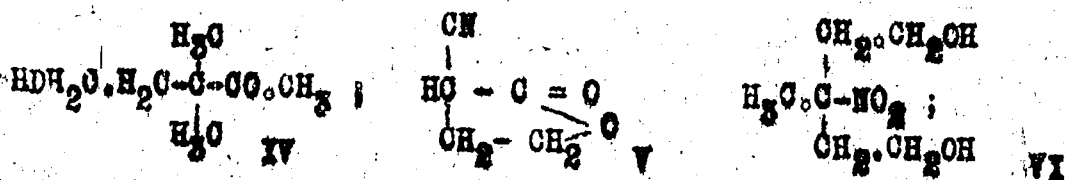
Reaktion des Gemisches Verseifung der Estergruppe und die Schließung eines zweiten Lacton-Ringes ein. Das bislang anscheinend unbekannte Dilacton hat einen Schmelzpunkt von 110°C und ist löslich in heissem Wasser und heissem verdünnten Lauge, sowie Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und kalten verdünnten Lauge, ebenso in Äther.

Es wurde nun gefunden, dass man das gleiche Dilacton in sehr einfacher Weise und fast quantitativ erhält, wenn man Malonester in Gegenwart von sekundären Basen wie Piperidin oder Diäbutylamin bei gewöhnlicher Temperatur mit zwei Mol. Äthylenoxyd schüttelt und längere Zeit sich selbst überlässt. Das Gemisch färbt sich nach kurzer Zeit dunkelrot und es beginnt sich ein rotes Öl abzuscheiden, welches nach ca. 10 Tagen kristallisiert. Es war zu erwarten, dass auch andere Verbindungen, die aktive H-Atome enthalten, ebenfalls durch Kondensation von Äthylenoxyd mit Piperidin Oxymethylverbindungen geben würden. In der Literatur ist nur noch ein durch Kondensation von Na-Acetoessigester gewonnenes Lacton erwähnt. Dieses konnte mit Hilfe der Basen-Kondensation nicht erhalten werden, da vermutlich in einem Prozess ein zweites Molekül Äthylenoxyd angelagert wird, welches vermöge seiner freien Oxymethylgruppe an dieser noch weitere Äthylenoxyd-Moleküle addiert



Sofern die Kondensation aber bei 0 vorgenommen wurde, konnte ein öliges wasserlösliches Produkt von definiertem Siedebereich gefasst werden.

Wir haben nun eine ganze Reihe von geeigneten Verbindungen wie Methylisopropylketon, Diisopropylketon, Cyclohexanon, *n*- und *i*-Butyraldehyd, Cyanessigester, Nitromethan und Nitroäthan auf Äthylenoxyd in Gegenwart von Piperidin oder Dibutylamin bzw. Triäthylamin (Aldehyde) unter den erwähnten Bedingungen einwirken lassen. Bei allen genannten Verbindungen zeigten sich die gleichen Symptome des Reaktionsablaufes. Das Gemisch färbt sich dunkelrot, scheidet ein Öl ab, welches bei den Ketonen und Estern sehr bald, bei den Nitroparaffinen nach einiger Zeit oder nach den Aufnahmen in Alkohol, bei den Aldehyden jedoch bislang noch nicht kristallisiert. Die Elementaranalyse des Oxaethylierungsproduktes von Methylisopropylketon stimmt auf ein Monooxaethylderivat (IV), die des Cyanessigesters auf den Cyanbutyrolactonsäureester (V) und die des Nitroäthans auf Dioxaethylnitroäthan (VI).



Die besten Ausbeuten an Kondensationsprodukt wurden bei der Anwendung der Basen-Kondensation auf Mäonester und Cyanessigester erhalten, also bei Verbindungen, die mit ihrer Estergruppe die Bildung eines Lactons oder Dilactons ermöglichen und wegen des Fehlens einer freien alkoholischen Oxyäthyl-Gruppe Polykondensationen an der letzteren ausschliessen. Bei Einhaltung niedriger Temperaturen lassen sich aber auch Kondensationsprodukte von Ketonen in befriedigender Ausbeute erhalten. Wenn man die Kondensation im Autoklaven bei wenig erhöhter Temperatur vor sich gehen lässt, ist die Reaktion schon nach ca. 24 Std. beendet. Die Erhöhung der Temperatur begünstigt aber besonders bei solchen Verbindungen, durch deren Kondensation mit Äthylenoxyd die Entstehung freier Oxyäthyl-Gruppen enthaltender Kondensationsprodukte zu erwarten ist, die Oxaethylierung der Alkohol-Gruppe nach Art der Polykondensation des Äthylenoxyds.

Aus dem Dilacton III lässt sich beim Erhitzen mit Bromwasserstoff-Schwefelsäure im Rohr auf 150° ein 1,5 Dibrompentan

gewinnen. Beim Erhitzen unter Atmosphären-Druck auf 100° wird nur ein Lacton-Ring unter Bildung von γ -Bromoethylbutyrolacton geöffnet.

Die Nitrierungsprodukte des Dioxyethylnitroethans (VI) kämen eventuell als Sprengstoffe in Frage.

Für Kohlenwasserstoff-Synthesen sind nur die Kondensationsprodukte von Ketonen wie z.B. XV geeignet, während das Dilacton des Dioxyethylmalonesters bei Versuchen, es zu reduzieren, unter Öffnung beider Lacton-Ringe und Abspaltung von CO_2 in 3 Methylpentan übergeht, was auch nach früheren Erfahrungen zu erwarten war.

gez. Bueren.

T. Müller
für
n. Ferdeh

7.11.1941. Woh.

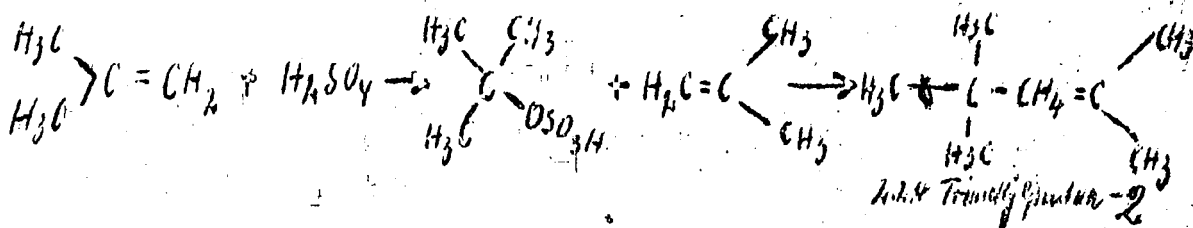
1314

Kolloquium vom 7.11.1941
in Lu 558

Vortragender: Dr. Busren.

ÜBER VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KLOPFFESTER
KOHLENWASSERSTOFFE.

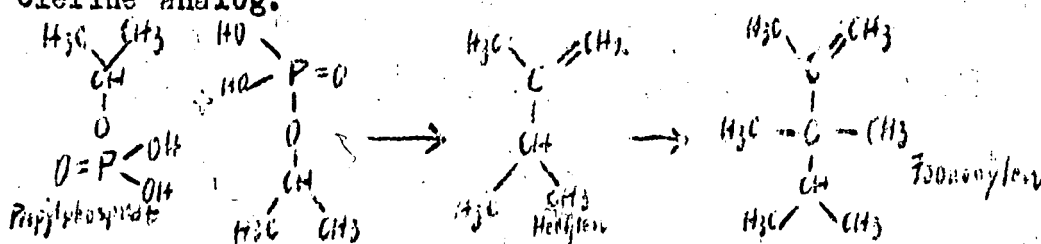
Das älteste Verfahren zur Darstellung verzweigter klopffester Kohlenwasserstoffe ist das Polymerisationsverfahren. Isobutylene, das heute nach dem modifizierten Methanolverfahren leicht zugänglich ist, wird durch 80° warme Schwefelsäure geleitet, deren Anfangskonzentration 67% ist und welche die Polymerisation in Ausbeuten über 80% bis zu einer Mindestkonzentration von 55% erlaubt. Unterhalb dieser Konzentration tritt Hydretisierung und Verätherung ein. Die Polymerisation des Isobutylen bildet offenbar eine Ausnahmeerscheinung unter den Olefinen, denn das Verfahren hat sich bislang noch auf kein anderes Homologes mit ähnlichem Erfolg anwenden lassen. Der Reaktionsablauf bei der Polymerisation ist der, dass sich die Schwefelsäure an die Doppelbindung unter Bildung von Schwefelsäureestern, anlagert, die nun ihrerseits unter Rückbildung von Schwefelsäure mit dem überschüssigen Olefin unter Entstehung des Dimären reagieren.



Bemerkenswert ist, dass bei der Isobutylenpolymerisation fast ausschliesslich ein ganz bestimmtes Dimeres, nämlich das 2,2,4-Trimethylpentan-2 entsteht, was man wohl auf die besonders gelockerte Esterbindung am tertiären C-Atom zurückführen kann. Sulfonate mit andständiger ~~ESTERBINDUNG~~ Esterbindung sind nach allen Erfahrungen

wesentlich stabiler als Sulfonate mit nicht endständig gebundener Esterbindung. Beweis dafür ist, dass Propylen mit 80-85%iger Schwefelsäure nicht polymerisiert werden kann, und auch das Sulfonat des Isobutylalkohols wenig oder gar nicht zur Polymerisation neigt, während Isobutylsulfonat sich mit Isobutylen in guter Ausbeute zu einem Dimeren umsetzen lässt, welches nach der Hydrierung eine OZ von 89 zeigt. Das Trimethylbutan (Triptan) entsteht sicherlich nicht bei der Schwefelsäurepolymerisation, noch bei der Alkylierung.

Auch Phosphorsäure ist zur Esterbildung mit Olefinen befähigt. Der Chemismus ist dem der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olefine analog.



Die starke korrodierende Wirkung flüssiger Phosphorsäure schloss jedoch die technische Anwendung dieser Säure aus. Erst die Erkenntnis, dass man Phosphorsäure auf Trägern mit gleichem Erfolg anwenden kann, brachte auch auf dem Polymerisationsverfahren gegenüber der Schwefelsäure einen erheblichen Fortschritt. Man polymerisiert in Amerika heute Isobutylen bei 150°/40 at und erhält etwa 90% Ausbeute an Diisobutylen mit OZ 98-100 des daraus gewonnenen Isooktans. Die höheren Polymeren, wie Tri- und Tetramere werden durch thermische Kaskung am gleichen Kontakt wieder in die Monomeren zurückgespalten. Normalbutylen gibt ein Oktan mit OZ 83-85. Es besteht im niedriger siedenden Anteil aus 2,4- und 2,5-Dimethylhexan. In den höher siedenden Fraktionen aus 2-Methylheptan und 3,4-Dimethylhexan. Das aus Isobutylen und Normalbutylen gewonnene Oktan von OZ 95-97 ist ein Gemisch von 2,2-Dimethylhexan und 2,2,3-Tri-

methylpentan, während das aus Isobutylen stammende Isooktan von der OZ 98-100 im wesentlichen aus 2,2,4-Trimethylpentan besteht.

Die Möglichkeit einer gelenkten Polymerisation mittels flüssiger 87%iger Phosphorsäure hat man vor einigen Jahren in Verdungen entdeckt. Man hat Propylen in einem versilberten Autoklaven eingedrückt, der Phosphorsäure enthielt, die auf 130° geheizt war. Das Propylen wird quantitativ polymerisiert und das Polymerisat bestand zu 45% aus Isononylen und zu 55% aus Isododecylen. Enthielt der Autoklav ausser der Säure eine bestimmte Menge Isononylen und wurde nunmehr Propylen in den auf 180° geheizten und unter 20 atm Überdruck stehenden Autoklaven eingepresst, so bestand das neugebildete Polymerisat aus 90% Isododecylen und 10% Isononylen. Letzteres, aus welchem man durch Aufhydrieren das hochverzweigte 2,3,3-4-Tetramethylpentan erhalten müsste, dürfte einen sehr klopffesten Kohlenwasserstoff vom Siedebereich $120-130^{\circ}$ liefern. Es war uns bislang nicht möglich, ihn herzustellen, da uns kein geeigneter Autoklav zur Verfügung stand.

Während die Säurepolymerisation der Olefine über wohl definierte Zwischenprodukte, nämlich die Ester der den Olefinen entsprechenden Alkohole führt, und daher ganz bestimmte Di- bzw. Trimere entstehen lässt, ist die Polymerisation von Olefinen mit Friedel-Crafts'schen Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid oder Borsäure, eine sehr komplexe Reaktion, die nur in seltenen Fällen individuelle Reaktionsprodukte ergibt. So erhält man bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Olefine stets eine polymerhomologe Reihe von Olefinen, die bei höherer Temperatur mehr von einem etwa einer Doppelbindung pro Mol enthaltenden Benzin und Mittelöl, bei tieferer Temperatur mehr Schmieröl-artige Anteile aufweisen. Da die An-

wendung von Friedel-Kraft'schen Katalysatoren bisher offenbar Schwierigkeiten bot, das Arbeiten mit den Hydrogeniden selbst im kontinuierlichen Betrieb wohl schwer zu handhaben ist, und der Siedebereich der Polymerisate sehr uneinheitlich ist, ist bislang noch kein Verfahren bekannt geworden, welches die Herstellung klopffester Treibstoffe auf diesem Wege zum Gegenstand hat.

Bis vor 15 Jahren etwa waren die Chemiker der Meinung, dass die Paraffine, abgesehen von ihrem Additionsvermögen, für Halogen ziemlich reaktionsträge Stoffe seien. Obschon es schon sehr lange bekannt ist, dass man Alkylaten mit Olefinen mittels Schwefelsäure oder Aluminiumchlorid alkylieren kann, ist die Erkenntnis von der Anwendung bestimmter verzweigter Paraffine auf diese Methode sehr viel jüngeren Datums. Die Entdeckung, dass sich Paraffine eines bestimmten Typs, nämlich solche mit einem tertiären gebundenen C-Atom, wie Isobutan und Isopentan in Gegenwart von Schwefelsäure mit Olefinen umsetzen lassen, ist amerikanischen Ursprungs. Besonders überraschend war die Erfahrung, dass die Alkylierung schon bei sehr milden Bedingungen vor sich geht. Ein weiterer Unterschied des Alkyloktanverfahrens gegenüber dem Polymerisationsverfahren ist der, dass der Ersatz des Isobutylens durch Isobutan die Entstehung der verschiedensten Isomeren Oktane zur Folge hat. Während bei der Isobutylen-Dimerisation das 2,2,4-Trimethylpentan vorherrscht, treten im Alkyloktan alle Oktane in wechselnden Mengen auf, trotz der sehr niedrigen Reaktionstemperatur von -5 bis $+30^{\circ}$, die bei den jeweils angewandten Olefinen verschieden ist. So erhält man mit Isobutylen bei -5 bis 0° Grad, mit Normalbutylen bei 0 bis $+10^{\circ}$, bei Propylen bei $+30^{\circ}$ die besten Ausbeuten und Oktanzahlen. Das Verhältnis von Isobutan zu Olefin soll möglichst 5:1

oder höher sein. Eine Herabsetzung des Isobutanüberschusses hat ein Absinken der OZ und der Fliegerbenzin-Ausbeute zur Folge. Der Schwefelsäureverbrauch beträgt ca. 10% bezogen auf Alkylorten. Die Konzentration der Säuren muss über 90% betragen, da darunter in wachsendem Masse Polymerisation eintritt. Wegen der gegenüber dem Polymerisationsoktan weniger einheitlichen Zusammensetzung ist die OZ gleich 94. An Ausbeuten an Alkylorten werden ca. 90%, bezogen auf Butylen, + umgesetztes Butan erzielt. Der Nachteil der wenig niedrigeren OZ wird jedoch durch die Verdoppelung der Ausbeute, bezogen auf angewandtes Olefin, mehr als ausgeglichen. Bezüglich des Reaktionsmechanismus der Alkylierung ist es noch zweifelhaft, ob das Isobutan als tertiäres Sulfonat oder allein dank der Reaktionsfähigkeit seines tertiär gebundenen H-Atoms an der Reaktion teilnimmt, während es sich gezeigt hat, dass die Olefinkomponente stets die Sulfonatstufe durchschreitet; wahrscheinlich wird das Isobutan im Laufe der Reaktion auch teilweise dehydriert.

Dass die Alkylierung von Olefinen mit Isooktan auch mit Al-Chlorid möglich ist, haben u.a. auch Versuche von Dr. Jannek, Op. gezeigt. Er behandelt ein 25% Äthylen enthaltendes Gemisch von Isobutan-Äthylen mit 10% Al'chlorid etwa 20 Stunden bei Raumtemperatur und erhält 300-340% Alkylat von der OZ 92, bezogen auf Äthylen, welches 40% 2,3-Dimethylbutan und 65% -100° siedende Anteile enthält. Ob es sich hierbei um ein rein paraffinisches Produkt handelt, ist nicht bekannt. Das Al'chlorid soll noch nach 7-maligem Gebrauch 300% Ausbeute ergeben. Wird die Al'chloridmenge von 10 auf 6% herabgesetzt, sinkt die Alkylatausbeute auf 26%, bezogen auf Äthylen. Erwähnt sei noch, dass erhebliche Propanbildung beobachtet wird.

Die Universal Oil bzw. die Standard haben Borfluorid zusammen mit Flußsäure und feinverteiltem Nickelpulver bzw. Borfluorid-Molekülverbindungen wie Borfluorid-dihydrat anstelle von Alchlorid für die Alkylierung von Isobutan mit Butylen verwendet. Ersterer verwendet 12% Borfluorid, 3% HF und 2% Ni-pulver bezogen auf Olefin, und behandelt damit ein Gemisch von Isobutan und Butylen bei 0°. Es soll in sehr guter Ausbeute ein Alkylat mit 80% Isooktan und 98% unter 200° siedende Anteile erhalten werden. Die Angaben wurden teilweise bestätigt, aber das Alkylat enthält F, welches schwer entfernt werden konnte.

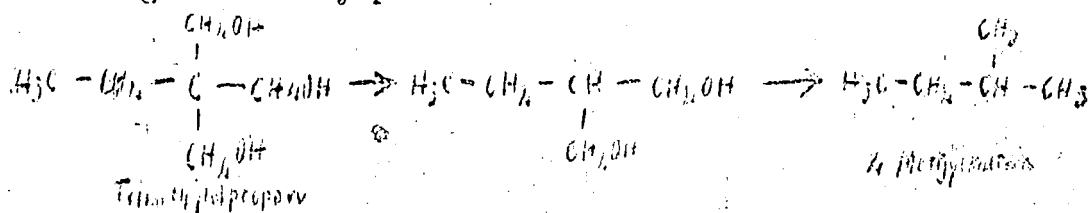
Das Verfahren der Standard erfordert mindestens 25% Borfluoriddihydrat, die Ausbeuten an Alkylat sollen 175% bezogen auf Olefin, betragen, davon 58% zwischen 40-75° siedend, wenn Äthylen verwandt wird, die OZ jener Fraktion soll 93 sein, die Bromzahl 0. Als Nachprüfung dieser Angaben ergab, dass nur ein sehr stark ungesättigtes Benzin entstand, Isobutan hatte sich nur in ganz geringem Umfang an der Reaktion beteiligt.

Vor 3 oder 4 Jahren wurde ein aus USA stammendes Verfahren unter der Bezeichnung "thermische Alkylierung" bekannt. Es be-
ruht, wie das Alkyloktanverfahren auf der Reaktivität des tertiär gebundenen H-Atoms von Isoparaffinen, wie Isobutan, führt jedoch dessen Aktivierung und die der Doppelbindung (Äthylen) nicht katalytisch, sondern thermisch herbei. Äthylen und Isobutan werden im Verhältnis 1:3 oder 1:4 mit solcher Geschwindigkeit in eine auf über 500° beheizte und unter ca. 350 at stehende Reaktionssohlange eingedrückt, dass das Gasgemisch ca. 2-4 Minuten in der Reaktionszone verweilt, sodass eine sonst auftretende Verteerung vermieden wird. Die Benzinausbeute bezogen auf Gesamtprodukt, soll ca. 35% betragen. Dieses enthält 30% 2,2-Dimethylbutan, 10% 2,3-Dimethylbutan

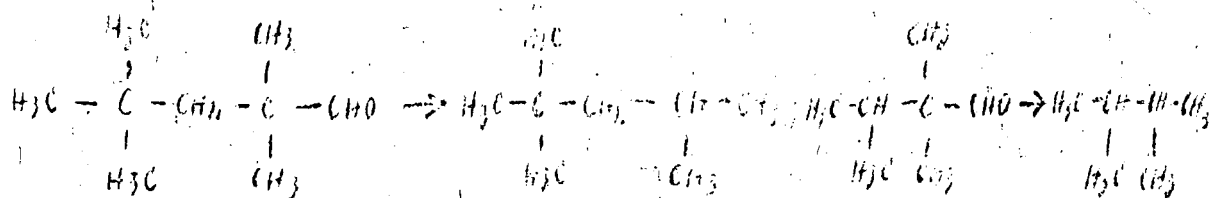
ferner Pentane, Pentene, Hexane, Hexene usw. Da aber Nebenreaktionen, wie Polymerisierung, Spaltung, Polymerisation und Isomerisierung dabei einen grossen Umfang annehmen, ist mit einer grösseren Anwendung dieses Verfahrens kaum zu rechnen.

Nachdem erst seit kurzem die Verfahren, die in der Lage sind, Kohlenwasserstoffe mit OZ bis zu 100 in grossen Mengen und zu tragbaren Preisen herzustellen, zur vollen Reife entwickelt sind, stellt speziell die Flugmotorenindustrie jetzt schon die Forderung nach noch klopffesteren Kraftstoffen. Es ist kaum anzunehmen, dass es mit Hilfe des Polymerisationsverfahrens oder des Alkyloktanverfahrens gelingen wird, Kohlenwasserstoffe höherer OZ herzustellen, da das Optimum wohl infolge der oben unterstrichenen Ausnahmestellung, die das Isobutylen bzw. das Isobutan einnehmen, erreicht ist. Ferner kann auch die Beschaffung höherer oder nieder-molekularer Kohlenwasserstoffe verlangt werden. Es ist daher sehr wohl denkbar, dass auch auf der Basis oder bei Verwendung O₂-haltiger Verbindungen als Zwischenprodukte Verfahren zur Herstellung anderer Kohlenwasserstoffe bzw. höherwertiger Kraftstoffe entwickelt werden. Während jetzt noch in Ausland die Zadmischung von Diisopropyläther, anderer Äther, Ketene oder Alkohole angewandt und bearbeitet wird, ist man in Deutschland wohl wegen des geringen Heizwertes derselben davon abgekommen. Wir haben vor Jahren auch eine ganze Reihe solcher Verbindungen hergestellt und ihre Oktanzahlen gemessen, sie haben meist Oktanzahlen über 100, z.Tl. weit über 100, soweit man solche überhaupt messen kann. Vor allem aber ging unser Bestreben darauf aus, nicht Ätherartige, stark verzweigte O₂-haltige Verbindungen herzustellen und sie durch Wasserabspaltung in die Olefine

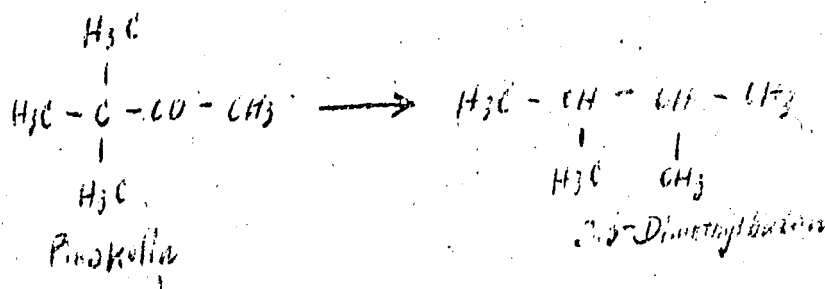
und dann in die Kohlenwasserstoffe oder die sauerstoffhaltigen Verbindungen direkt in die Kohlenwasserstoffe überzuführen. Wir haben dabei gefunden, dass es grundsätzlich möglich ist, mit Hilfe nicht spaltender, sulfidischer Kontakte, fast alle Alkohole, Ketone, Aldehyde und Ester ohne wesentliche Veränderung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Dabei hat sich immer wieder herausgestellt, dass ein Nachbar-C-Atom zu dem die O₂-haltigen Gruppen tragenden C-Atom ein abspaltbares H-Atom aufweisen muss, da ja jede Reduktion über die Olefinstufe verläuft. Sofern das nicht der Fall ist, findet fast immer Abspaltung der O₂-haltigen Gruppe statt. Zum Beispiel erhält man bei der Reduktion von Trimethylolpropan vorwiegend 2-Methylpentan:



Ebenfalls tertiär gebundene Aldehyd-Gruppen werden abgespalten:



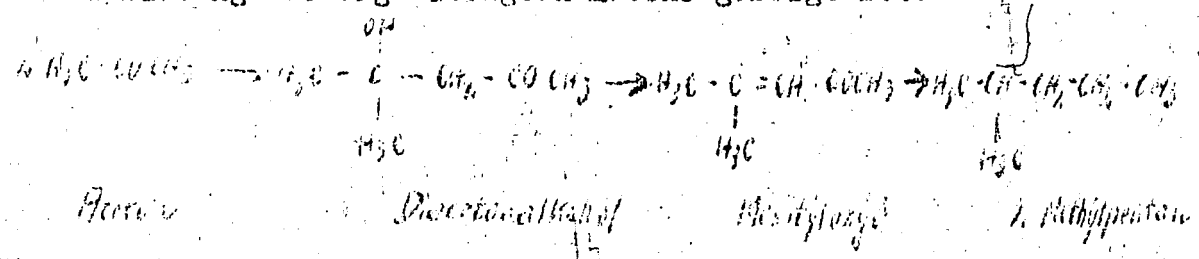
In anderen Fällen finden auch Umlagerungen statt. So bekommt man bei der Reduktion von Pinakolin nur 2,3-Dimethylbutan, kein 2,2-Dimethylbutan.



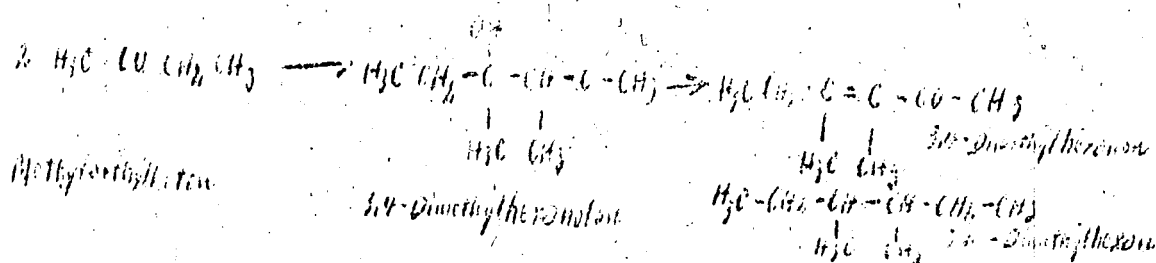
das gleiche trifft auf entsprechende Form-aldehyd-Kondensationsprodukte von Ketonen zu.

Nur die Herstellung von Pinakolin bzw. Kinakol. aus dem ersteres bekanntlich durch Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht, sind verschiedene Wege beschrieben worden. Während ältere Verfahren die Mg-Amalgam-Reduktion benutzten, ist es im Weltkrieg, als Pinakon für Dimethylbutadien und Methylkautschuk viel gebraucht wurde, durch Elektrolyse von Acetonen gewonnen worden. Vor einiger Zeit hat sich Leverkusen ein Verfahren schützen lassen, bei dem die Reduktion von Aceton zu Pinakon mit dem Amalgamverfahren zur Herstellung von Atznatron kombiniert ist. Grössere Mengen werden jedoch heute wohl nicht mehr hergestellt. Die Reduktion des Pinakon zum 2,3-Dimethylbutan ist von uns zusammen mit Dr. Peters kürzlich mittels Kontakt 7864 in befriedigender Weise in kontinuierlichen Versuchs durchgeföhrt worden. Dasselbe die Reduktion von Pinakolin.

Aldehyde und Ketone haben bekanntlich die Eigenschaft, infolge ihrer saueren Konstitution die H-Atome des der Carbonylgruppe benachbarten C-Atoms zu aktivieren, welches dadurch befähigt ist, in Gegenwart von Alkali 1 bzw. 2 und 3 Aldehydmoleküle anzulagern. Daraus beruht die oben erwähnte Anlagerung von Form-aldehyd an Aldehyde und Ketone. Auf die gleiche Ursache ist auch die Fähigkeit von Ketonen zurückzuführen untereinander unter C-C-Bindung Ketoalkohole zu bilden. Das bekannteste Beispiel ist die Entstehung von Diacetonalkohol aus Aceton in Gegenwart von schwachem Alkali, wobei die Kondensation, wenn die OH-Ionenkonzentration einen bestimmten Mass überschreitet, von einer Wasserabspaltung unter Bildung des ungesättigten Ketons gefolgt ist.

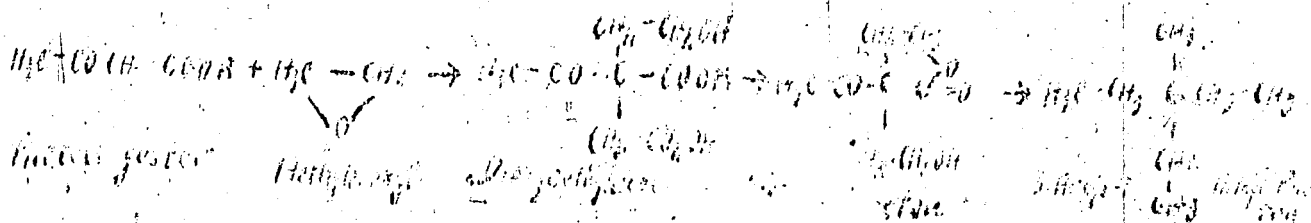


Aus diesem Grunde ist man gezwungen, kurze Verweilzeiten an Kondensationskontakt einzuhalten und damit auch geringe Umsätze in Kauf zu nehmen. Es wurde so verfahren, dass das Ketongemisch bei 0-10° über den Kontakt geführt wurde und das unumgesetzte Keton laufend abdestilliert und wieder zurückgeführt wurde. Bei einem Kontaktvolumen von 500 ccm konnte dann ein Kilogramm Keton in 50 Stunden zu 60% in Kondensat (ketoalkohole) übergeführt werden. Als bester Kondensationskontakt hat sich ein von Dr. v. Finer hergestellter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und NaOH zu etwa 15% enthaltender und auf 12% H_2O -Gehalt getrockneter Kontakt auf Portlandzement bewährt, der sich mit Wasserdampf gut aktivieren liess. Es wurden so die verschiedensten Ketone kondensiert, u.a. auch ein in Oppau anfallendes Ketongemisch, gemeinsam mit Aceton, und die Kondensate dann mit sulfidischen Kontakten reduziert, wobei z.Tl. recht gute Ozen mit guter Bleiempfindlichkeit erzielt wurden. Durch Kondensation von Methyläthylketon wurde das ^{dem}Diäcetonalkohol homologe 3,4-Dimethylhexanol(4)-ol(2) erhalten, welches durch Reduktion mit Kontakt 6718 zum 3,4-Dimethylhexan, Siedepunkt 117°, D-20 0,718, OZ 86 hydriert wurde.

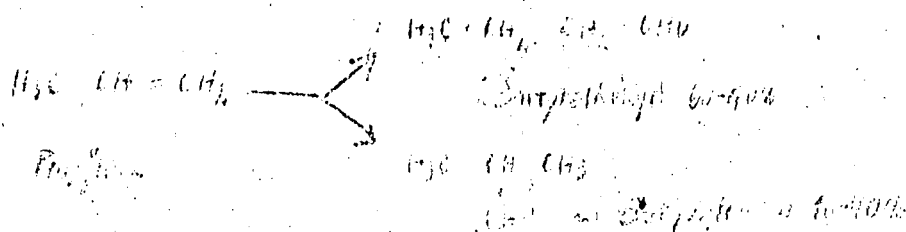


Ähnliche Kondensationsprodukte lassen sich auch durch Umsetzung mit sauren Medien, wie Schwefelsäure oder Acetylchlorid-Zinkchlorid gewinnen.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von C-C-Bindungen ist die Kondensationsfähigkeit des Äthylenoxyds mit aktiven H-Atomen. So lässt es sich mit Natrium-Malonester, Na-Acetoessigester,

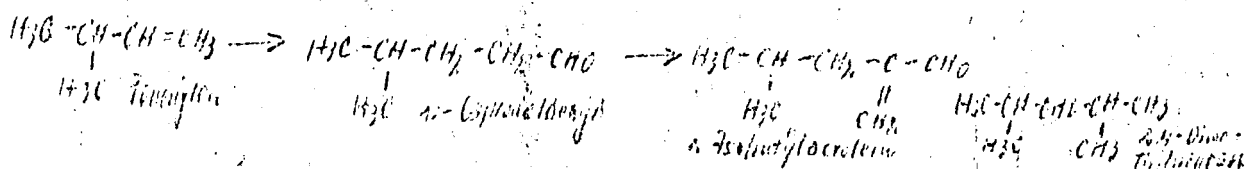
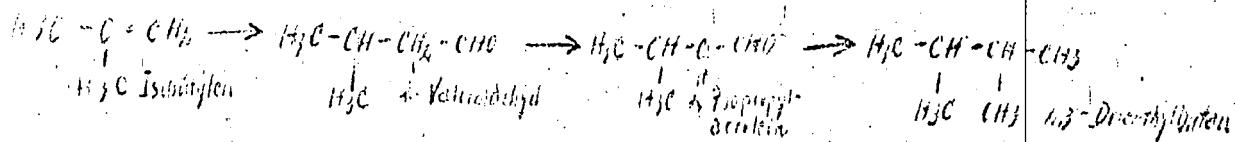


Eine neue Möglichkeit zur Darstellung verzweigter Kohlenwasserstoffe hat die Oxosynthese eröffnet. Sie beruht darauf, dass CO , welches im Verhältnis 1:1 mit H_2 gemischt ist, in Gegenwart sehr aktiver Kobaltkontakte bei relativ niedrigeren Temperaturen zur Formylgruppe reduziert wird, die sich in statu nascendi zusammen mit einem dabei aktivierten H-Atom unter Aufrichtung einer Doppelbindung an diese anlagert:



Das Formelbild lässt die Entstehung beider Isomeren zu. Praktisch ist aber das eine (unverzweigte) Isomere immer stark bevorzugt. Während die Elektrochemie das Verhältnis von 40 zu 60% angibt, hat das Hauptlabor ein Verhältnis von 25 zu 75% erhalten, während wir in der Regel noch weniger von dem einen Isomeren bekommen haben. Das

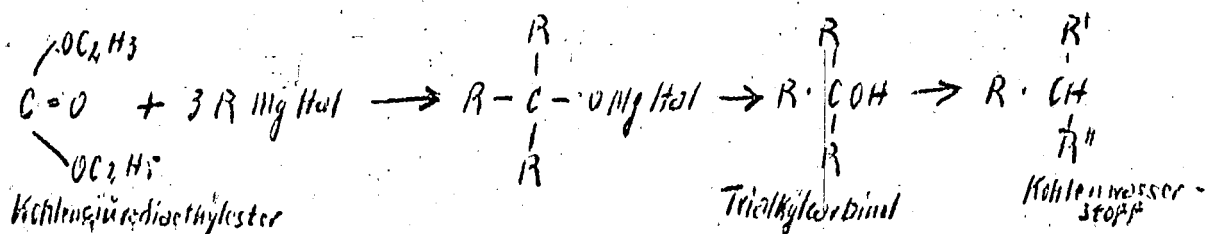
Ist für die Herstellung verzweigter Aldehyde und die Einführung von Methylgruppen in Ungesättigte mit dem Ziel einer gestützten Verzweigung von Nachteil, da sich ja eine Methylgruppe am Ende der Doppelbindung eines Olefins mit endständiger Doppelbindung auf die OZ nicht auswirkt. Während man bei nicht endständigen Doppelbindungen eine Erhöhung der OZ um mehrere Punkte erwarten konnte, was auch bei Crackprodukten von Isobutylen-Aluminiumchlorid-Polymerisaten gelungen ist, während die OZ von Propylen-Polymerisaten nicht verändert wurde. Die Oxosynthese wurde ferner in Verbindung mit einer Formaldehydkondensation zur Synthese einiger Kohlenwasserstoffe benutzt, z.B. des 2,3-Dimethylbutans und des 2,4-Dimethylpentans.



Die erwähnten Acroleine erhält man durch Kondensation der Aldehyde mit Formaldehyd in Gegenwart von wenig Dibutylamin und Isobuttersäure. Leider ist es nur in sehr schlechten Ausbeuten gelungen, das bislang als Ideal der klopffesten Kohlenwasserstoffe geltende Tripentan mit Hilfe der Oxosynthese darzustellen. Der Weg ging aus von Pinakolin, welches durch Reduktion an dem Oxokontakt in den Pinakolylalkohol umgewandelt, dann ins Acetylpinakolin übergeführt wurde, worauf aus diesem thermisch Essigsäure abgespalten wurde, da ja bei direkter Wasserabspaltung aus Pinakolylalkohol immer Tetramethyläthylen entsteht, dann folgte die Oxolierung des Isohexens um endlich durch Reduktion mit sulfidischen Kontakten das

Triptan zu erhalten. Die schlechten Ausbeuten sind auf die in diesem Falle wohl durch sterische Hinderung bewirkte Bevorzugung des anderen Aldehydisomeren zurückzuführen. Die besten erzielten Ausbeuten an Triptan waren 15% bezogen auf Pinakolin.

Bislang ist dies meines Wissens nur durch Umsetzung von tertiärem Butylmagnesiumhalogenid mit Aceton zum Pentamethyläthanol, Wasserabspaltung und Hydrierung des Oktens erhalten worden. Wir haben die Grignard-Methode im Labor öfters zur Darstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen benutzt. Ein dabei vor allem in Frage kommendes Verfahren ist die Umsetzung von Kohlensäurediäthylester mit Alkylmagnesiumhalogeniden, da ersterer ein lebhaftes Reaktionsvermögen aufweist und ein Mol desselben die Umsetzung mit 3 Mol Alkylmagnesiumhalogenid gestattet. Wir haben gefunden, dass das für unverzweigte Alkylhalogenide auch zutrifft, dass aber mit zunehmender Verzweigung derselben sich in steigendem Masse sterische Hinderung bemerkbar macht, sodass z.B. nur 1 Mol tertiär Butylmagnesiumbromid und nur 2 Mol Isopropylmagnesiumbromid mit einem Mol Kohlensäurediäthylester in Reaktion treten.



Ein so durch Reduktion des Carbinols gewonnener Kohlenwasserstoff, das 3 Isopropypentan vom Siedepunkt 102° hatte die OZ 92.

Andere zur Darstellung verzweigter Verbindungen evtl. geeignete Methoden beruhen auf der Reaktionsfähigkeit zur Enolisierung befähigter Carbonylverbindungen speziell von Ketonen in Gegenwart von Natriammid oder Alkali mit Alkylhalogeniden.

Bei der Herstellung von Schmieröl aus Olefinen durch Polymerisation mittels $AlOCl_3$ oder PF_3 fällt stets eine kleine Menge Gasöl als Destillatvorlauf an. Auf der Suche nach einer nutzbringenden Vermeidung für dieses haben wir sowohl den Vorlauf der Propylen-Schmieröle als auch Polymerisate aus

	Bi-Ausbeute	d_{15}	%-100	%-200	Jodzahl	O.Z.	Cetenzahl
Isobutylene	80%	0,700	32	90	0	90 110 m.Bl.	32
Isobutylene n-Butylene	53%	0,700	34	92	0	79,5 100,0 "	41
Isobutylene Propylene	59%	0,700	33	93	0	85 105 "	38
n-Butylene	34%	0,756	27	97	0	54 83 m.Bl.	55
Propylene	28%	0,754	59	92	0	64 89 m.Bl.	48

sowohl mit Kontakt 6718 als auch Kontakt 5058/6434 hydriert; während wir bei der Anwendung der niedrigen Temperatur von 13 MV nur eine starke Herabsetzung der Jodzahl erwarteten, wurde bei der Untersuchung der Hydrierprodukte festgestellt, dass dieses sich je nach den für die Herstellung des Gasöls verwendeten Olefine mehr oder weniger durch Spaltung und Isomerisierung in Benzin verwandelt hatte (siehe obige Tabelle). Mit einem Gemisch von gleichen Teilen Kat. 5058 und 6434 war die Benzinausbeute bei etwa 10% Verlust durch Vergasung quantitativ, auch bei Verwendung von n-Butylene und Propylene-Gasölen, die Oktanzahlen waren die gleichen wie bei Hydrierung mit Kontakt 6718.

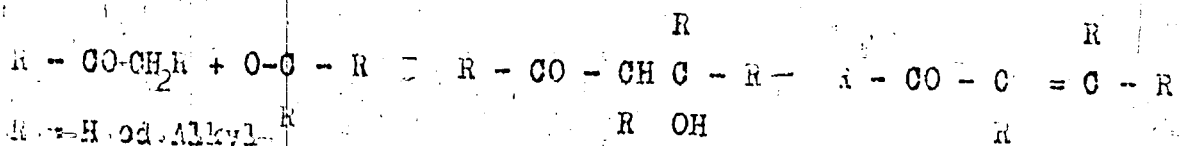
Von Dr. Free wurden die Gasöle auch mittels Kontakt 6752 gekraekt. Die Benzinausbeute betrug 65-72%. Die Oktanzahl NM 80-83, bei Zusatz von 0,09% Pb: 85. Wenn man die Kraekbenzine aus

1329

Reobutylbenzol, $C_{10}H_{16}$ Gasöl mit Kontakt 6718 aufhydrieren und die entsprechenden Oktanzahlen 83(98) bzw. 57(65) messen. Behandelt man sie unter den Bedingungen der Oxo-Reaktion mit Wassergas und hydriert sie nachträglich wieder mit Kontakt 6718, so werden die Oktanzahlen 87(102) und 64(57) gemessen.

Kondensation von Ketonen mittels schwach basischer
Katalysatoren und Reduktion der Ketoalkohole zu den
Kohlenwasserstoffen.

Bekanntlich läßt sich Aceton in Gegenwart alkalischer Medien im Sinne der Aldol-Kondensation von Aldehyden zum Diacetonalkohol kondensieren. Die Geschwindigkeit der Kondensation ebenso wie der umgekehrte Vorgang der Spaltung ist der jeweiligen Hydroxylionen-Konzentration proportional.



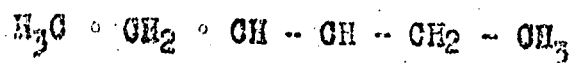
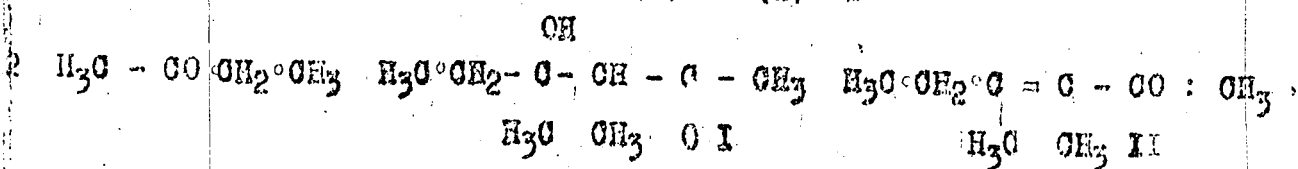
Diese Aldol-Kondensation ist häufig mit einer gleichzeitigen Abspaltung von Wasser verbunden und deren Geschwindigkeit ist meist wieder proportional der Konzentration der Hydroxylionen bzw. der Alkalität des Kondensationsmittels. Zur Erzielung einer hohen Ausbeute von Diacetonalkohol bei möglicher Vermeidung der Wasserabspaltung ist man daher gezwungen, mit schwach alkalischen Kondensationsmitteln zu arbeiten und geringe Raumzeitausbeuten an Kondensationsprodukten in Kauf zu nehmen. Für die Darstellung von Diacetonalkohol hat sich die Verwendung von grobkörnigem Bariumhydroxyd bewährt, welches man in die Extraktionszellen eines Soxhletapparates füllt und man verfährt nun so, daß man das Aceton solange rückfließend zum Sieden erhitzt, bis der Kolbeninhalt sich vollständig (am Aufhören des Siedens erkennbar) in Diacetonalkohol umgewandelt hat. In der oben wiedergegebenen Formulierung des Reaktionsverlaufes kommt die durch die benachbarte CO-Gruppe induzierte Beweglichkeit von -ständigem Wasserstoff zum Ausdruck, die zur Addition an die reaktionsfähige C=O-Gruppe eines zweiten Molekel Veranlassung gibt. Die so gekennzeichnete Kondensation führt daher bei der Anwendung auf verzweigte Ketone zur Bildung hochverzweigter, tertiäre und sec. C-Atome enthaltende Ketoalkohole, deren Reduktion sehr verzweigte Kohlenwasserstoffe ergeben sollte. Zweck und Ziel dieser Versuchsreihe war daher, die Bedingungen für die Darstellung verzweigter Ketoalkohole zu studieren und auf Grund der so erworbenen Erfahrungen Aceton mit einer in größerer Menge zur Verfügung stehenden vorwiegend Isobutyron,

Diisopropylketon und Äthylisopropylketon enthaltendes Keton-Gemisch zu kondensieren und die Kondensationsprodukte durch Reduktion der Ketonalkohole in die Kohlenwasserstoffe überszuführen.

Die Anwendung von Berliushydroxyd auf höhere Ketone führte nicht zum Erfolg. Die Kondensation innerer Ketone erfordert stärker alkalische Kondensationsmittel. Bessere Ergebnisse lieferten Gemenge von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 im Mischungsverhältnis 1 : 3 und 1 : 4, die Aktivität dieser Kontakte ließ aber bald nach, da die Pillen wegen einer bemerkenswerten Löslichkeit in den Kondensationsprodukten schnell zerstört wurden und an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verarmten. Am besten hat sich ein durch Verreiben von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit viel Portland-Zement, etwas Wasserglas und Soda-Natron angemengter und bei 120° auf einen Wassergehalt von ca. 10 % getrockneter Kontakt bewährt.

Die bei den Kondensationsversuchen verfolgte Arbeitsweise ist durch die aus der chemischen Natur der Reaktion sich ergebenden geringen Umsätze gekennzeichnet. Es wurde stets so verfahren, daß man das Keton bzw. ein Gemisch der Ketone, welches im allgemeinen auf $+100^\circ$ vorgekühlt war (die Kondensation ist schwach exotherm), von oben über einen mit Wasser gekühlten und mit Kontakt gefüllten Turm rieseln läßt, sodann das das Kondensat enthaltende Keton zur Abscheidung von mitgerissenem Katalysator über einen Abscheider und über ein Rührgefäß fließen läßt, in welchem dem Gemisch zur Neutralisation etwas feste Weinsäure zugeführt wurde, und schließlich laufend das Kondensat durch Abdestillieren (der Siedepunkt lag jeweils 10° oberhalb des höhersiedenden Keton-Anteils) von dem unumgesetzten Anteil abtrennt, während das Destillat wieder über den Kontakt geführt wurde. Bei dieser Arbeitsweise (das Abklingen des Kontaktes ist aus der Abnahme der Kondensat-Ausbeute in jeweils einer 10 - Std. - Periode in beigefügter Zusammenstellung erkennbar) wurden in 40 Stunden etwa 0-60 % Ausbeute an Kondensationsprodukt erhalten. Durch Spülen mit heißem Wasser konnte der Kontakt wieder auf die ursprüngliche Aktivität gebracht werden. Nach 3-maligem Aktivieren war noch keine Abnahme der Kondensationswirkung erkennbar. Schließlich wurde das Kondensationsprodukt durch Vakuumdestillation von den letzten Anteilen unumgesetzten Ketons befreit und evtl. im Vacuum destilliert. Es sei übrigens noch erwähnt, daß man durch mehrfach wiederholte Rückführung der unumgesetzten Anteile schließlich einen 100%igen Umsatz erreichen kann.

Die Kondensation reiner Ketone wurde vor allem am Methyläthylketon studiert. Auch in diesem Fall hat sich die obige Arbeitsweise und als Kontakt der vorstehend erwähnte Zement-Kontakt am besten bewährt. Es wurde aus 1 kg Keton bei einem Durchsatz von 250 g/Std. und 500 cem Kt. Volumen in 50 Stunden ca. 500 g Kondensations-Produkt vom Siedebereich 50. - 90° mm und dem spez. Gewicht 0,927 erhalten. Die Elementaranalyse einer 2°C-Fraktion desselben stimmt auf die Formel des 3,4 Dimethylhexanol -(4)-on-(2) I



I wurde sodann durch Hydrieren in Gegenwart von Kontakt 6718 in den Kohlenwasserstoff 3,4 Dimethyl-Hexan von Sp. 117°C, $d_{20} = 0.718$ umgewandelt. Das Oktan konnte auch auf anderem Wege, nämlich durch Kondensation des Methyläthylketons mittels konzentrierter H_2SO_4 oder besser mit Acetylchlorid und Zinkchlorid erhalten werden. Bei diesem Verfahren entsteht das 3,4 Dimethylhexen-(3)-on(2) II (Soc. 1928, 2518) in einer Ausbeute von etwa 60 %; das letztere, welches bei 157° siedet, konnte mittels Kt. 6718 zum gleichen Kohlenwasserstoff III hydriert werden.

Die Kondensation von Äthylisopropylketon scheint in ähnliche Sinne zu verlaufen. Es wurde auch ein hochsiedendes Kondensationsprodukt erhalten, dessen Hydrierungserzeugnis in den physikalischen Eigenschaften mit den durch die Schwefelsäure- bzw. Acetylchlorid-Kondensation und nachfolgende Hydrierung gewonnenen Kohlenwasserstoff-Gemisch im wesentlichen übereinstimmte. Leider stand z. Zt. nur eine geringe Menge Äthylisopropylketon zur Verfügung, sodaß die Natur des entstehenden Kohlenwasserstoffes bzw. seiner Nebenprodukte nicht im Einzelnen aufgeklärt werden konnte.

Über die Konstitution des durch Mischkondensation von Aceton mit verschiedenen Keton-Fractionen aus dem Op.-Ketongemisch dargestellten Kondensations-Produkte herrscht noch insofern Unklarheit, als die entstandenen Ketoalkohole bzw. die daraus gewonnenen Hydrierungs-

produkte niedrigere Siedepunkte aufweisen als sie zu erwarten waren, wenn man annimmt, daß je ein Mol Aceton mit je einem Mol des in der Fraktion enthaltenen Ketons unter Oxyketon-Bildung zusammentritt. Andererseits haben aber die Hydrierprodukte der nichtkondensierten Keton-Fractionen geringere Siedepunkte als die ^{der} durch Kondensation mit Aceton und Hydrierung tatsächlich erhaltenen. In den nichtkondensierten Restanteilen, dem Destillat, wurde jedoch meist eine geringe Anreicherung von Aceton gegenüber dem ursprünglich in der Mischung von Aceton und der Keton-Gemisch-Fraktion enthaltenen Anteil am Keton-Gemisch festgestellt. Zur Aufklärung werden z. Zt. Versuche gemacht, Fractionen des Keton-Gemisches für sich bzw. Mischungen derselben mit Aceton in etwa äquivalenten Verhältnis in der oben angedeuteten Weise mittels Schwefelsäure bzw. Acetylchlorid-Zinkchlorid zu den ungesättigten Ketonen zu kondensieren und diese dann zu hydrieren.

Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen scheint die Kondensation von Ketonen sofern noch bessere Kondensationsmittel gefunden worden, und die nachfolgende Hydrierung der dabei entstehenden

Oxyketone ein eventuell in Frage kommender Weg zur Herstellung verzweigter klopffester Kohlenwasserstoffe zu sein.

gez. Bueren

1 Tabelle.

Kondensation von Ketonen und Hydrierung von Ketoalkoholen.

Durchsatz: 250 cc / 300 cc Kontakt

Kontakt: Ba (OH)₂ auf Portland-Zement (Wasserglas, etwas NaOH) Temp.: + 10° Kt. 6718; Temp.: 17 HV; Druck: 150

Harlequin

App.: B-Bombe 4

Vers. Nr.	Keton-Gemisch	In je 10 Std. durchges. Menge Keton-Gemisch	Destillat - C	Destill- Rückst. C (Kondensat)	Ges.-Kon- dens. nach 40 Std.	Ges.-Kon- Ausbeute an Kon- densat. bez. a. Ges. Ket. Gem. in %	Vers. Nr.	Einge- setztes Kondensa- tionspro- dukt	Hydrier- prod.	Siele- verhal- ten u. sp. Gew.	Zerle- gung	Okta- nzahl + P.
L002	1500 cc Keton- Gem. Frakt. - 85°C	2600	2000	500	500	19,3 %	1007b	830 g 95°C	650 g	d ₁₅ 0,670 - 100°C 80%		80,5 103,0
	1000 cc Aceton Sp. 56°C	1750	1300	450	950	17,3		siedend		39-60: 5%		
		1300	1000	155	1055	5,95 %				70 = 21,5% 80 = 61,0% 90 = 77,0% 100 = 82,5% 110 = 84,5% 130 = 88 % R = 93,5 V. = 6,5		
		1000	800	90	1145	3,5 % 48,05 %						
L002a	1600 cc Keton- Gem. Frakt. 100/125	2600	2060	440	440	17,0%	1007a	1000 g 125°	953 g	d ₁₅ 0,683 -100° 73,5		
		2060	1720	340	780	13,6%		siedend		64-70: 4% 80 : 35,5% 90 : 71,0% 100 : 81,0% 120 : 85,5% 140 : 88,0% 160 : 95,0% R : 96,5 V : 3,5		100,0
	1000 cc Aceton	1720	1210	308	1088	11,9%						
		1210	950	216	1404	8,5 % 50,8 %						
L002c	1600 cc Keton- Gemisch Fr. 85-110°	2600	2030	470	470	17,3 %	1007	785 g	596 g	d ₁₅ 0,660 - 100 73		
		1850	1440	390	860	15,0 %		1100		45-60: 8 % 70 : 26 % 80 : 62,5% 90 : 77 % 100 : 82 % 120 : 86 %	85 %	101
	1000 cc Keton	1440	1120	320	1180	12,3%		siedend				
		1120	890	230	1410	9,0						
						53,6				140 : 88% 150 : 90% R : 92,5		

Bericht über den Stand desAlkazid - Verfahrens.a) Beschreibung der Betriebs-Versuche.

Nach entsprechenden Vorversuchen wurde im Juli 1933 eine Anlage zur Reinigung von 2000 cbm/h Hygas^{x)} (gerechnet auf normalen Druck und normale Temperatur) in Betrieb genommen, die -abgesehen von kurzen Unterbrechungen und apparativen Änderungen- ständig bis auf den heutigen Tag in Betrieb ist. Diese Anlage besteht aus 2 Waschtürmen von 0,8 m Ø und 4 m nutzbarer Höhe mit einem nutzbaren Raum von je 2 cbm, deren unterer Teil mit Raschig-Ringen von 35 mm und deren oberer Teil mit solchen von 25 mm gefüllt ist. An die Waschtürme schließt sich die Regenerieranlage an, bestehend aus Abtreiberkolonne, Wärmeaustauscher, Rieselkühler und den dazugehörigen Pumpen. Die Einzelheiten gehen aus der beigefügten Skizze 1 hervor. Sämtliche Teile der Apparatur sind aus Aluminium, mit Ausnahme der Pumpen und Ventile, die aus Silumin hergestellt sind; als Dichtungsmaterial haben sich Klingerit und Gummi, letzterer auch in den heißen Laugeleitungen, gut bewährt.

Die Aufgabe bei der Reinigung des Hygases besteht darin, aus dem Rohgas mit etwa 5 bis 7 % CO_2 und 5 bis 7 % H_2S den Schwefelwasserstoff bis auf etwa 0,5 % H_2S auszuwaschen, während die Kohlensäure im Gas verbleiben kann.

Die zur Verwendung gelangende Waschlauge besteht aus einer etwa 25 bis 30%igen wässrigen Lösung von Alanin-Natrium, die unter den Arbeitsbedingungen etwa 20 Vol.-Teile CO_2 und H_2S aufnimmt, wovon 12 Vol.-Teile H_2S und 8 Vol.-Teile CO_2 sind.

Für die Reinigung von 2000 cbm Hygas sind demnach 7,5 bis 10,8 cbm Lauge/h erforderlich, für deren Regenerierung etwa 0,75 bis 1,05 Tonnen Dampf benötigt werden. Gewonnen werden 150 cbm Gas, wovon 90 cbm H_2S und 60 cbm CO_2 sind bzw. 216 cbm Gas, wovon 130 cbm H_2S und 86 cbm CO_2 sind.

Hieraus ergeben sich folgende Einheitszahlen:

x) Hygas = Hydrierungsabgas.

Nutzbare Aufladung der Lauge : 20 cbm H_2S und CO_2 /cbm Lauge;
 Dampfverbrauch : 100 kg Dampf/cbm Lauge;
 Laugeverbrauch : 50 % des stündlichen Umlaufes/Jahr.

Die Reinigung des Hygases wurde durch Anwendung von Desintegratoren als Wascheinrichtung anstelle der Waschtürme in der Hinsicht verbessert, daß hierbei beinahe ausschließlich Schwefelwasserstoff und nur geringe Mengen Kohlensäure aus dem Gas ausgewaschen werden. Die Betriebsanlage wurde seit Mai 1934 auf diese Arbeitsweise umgestellt, wobei 2 hintereinandergeschaltete gußeiserne Desintegratoren zur Anwendung gelangten; Einzelheiten sind aus der beigelegten Zeichnung 2 zu entnehmen.

Bei der Verwendung von Desintegratoren beträgt die nutzbare Aufladung der Lauge ebenfalls 20 Vol.-Teile Gas, wobei aber 17 bis 18 Vol.-Teile Schwefelwasserstoff und nur 2 bis 3 Vol.-Teile Kohlensäure sind. Hieraus folgt eine höhere Aufladung der Lauge an Schwefelwasserstoff und somit ein geringerer Laugeverbrauch bei der Reinigung gleicher Gasmengen von Schwefelwasserstoff. Eine Gegenüberstellung dieser Lauge-menge, die bei der Turm- und Desintegratorwaschung zur Reinigung von 2000 cbm/h Hygas benötigt werden, zeigt diese Vorteile am klarsten.

	Lauge-menge cbm/h	Dampf-verbrauch t/h	Abtreibegas		Dampfersparnis bei Desintegra-toren	
			H_2S %	CO_2 %	t/h	%
Waschturm	7,5-10,8	0,75-1,08	60	40	-	-
Desintegrator	5,1- 7,4	0,51-0,74	90	10	0,24-0,34	32

Es sei hervorgehoben, daß darnach in den Fällen, in denen Schwefelwasserstoff aus kohlensäurehaltigen Gasen entfernt werden soll, eine Verwendung von Desintegratoren oder anderen ähnlichen Wascheinrichtungen Vorteile bietet. Sollen dagegen Schwefelwasserstoff aus kohlensäurefreien Gasen oder Kohlensäure aus schwefelwasserstofffreien Gasen oder Schwefelwasserstoff und Kohlensäure gemeinsam ausgewaschen werden, so eignen sich Waschtürme ebenso gut.

Die Anlage in Leuna wurde im Dezember 1933 durch eine Druckabtreiberkolonne ergänzt, in der die Lauge bei etwa 2 atü regeneriert wird. Der Vorteil der Druckabtreibung wurde in dem

größeren Durchsatz pro Flächeneinheit und der Möglichkeit der Druckausnutzung zur Berieselung der Waschtürme -wodurch die Heißpumpe gespart wurde- gesehen. Die Apparatur mit der Druckkolonne ist in der Abbildung 3 wiedergegeben. Die Kolonne besteht aus Eisen mit Aluminiumauskleidung, die zum Schutze gegen das Reiben der Raschigringe schwach ausgemauert wurde. Die Kolonne hat sich in einer Betriebszeit von etwa $\frac{1}{4}$ Jahren vollkommen bewährt; der Dampfverbrauch ist gegenüber der Niederdruckkolonne nicht geringer, eher um eine Kleinigkeit höher und beträgt etwa 100 kg Dampf/cbm Lauge, während, - falls dieselbe als Niederdruckkolonne betrieben wird, etwa 90 kg Dampf benötigt werden.

Die Belastung der Druckkolonne bei Verwendung von 35 mm Raschigringen beträgt etwa 25 cbm Lauge pro qm Rostfläche bei 2 atü Betriebsdruck, während die Niederdruckkolonne mit etwa 12 bis 14 cbm pro qm Fläche belastet werden kann.

Weiter wurde nach Erweiterung der Versuchsanlage ein Waschturm für etwa 4000 bis 6000 cbm/h Gas seit März 1934 in Betrieb gehalten, der aus Eisen mit Holzauskleidung hergestellt war. Auch diese Bauweise des Waschturmes hat sich bewährt.

b) Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Aus den in einem Zeitraum von $1\frac{1}{4}$ Jahren gefundenen Betriebsergebnissen lassen sich für die Gasreinigung nach dem Alkaidverfahren folgende Folgerungen ziehen:

Die Verwendung von 25 bis 30%iger wässriger Alanin-Natrium-Lösung als Waschlauge hat sich bewährt. Die Beladungsmöglichkeit im Falle des Hy-Gases beträgt etwa 20 Vol.-Teile CO_2 und H_2S , unter der Bedingung, daß das Rohgas mit 5 bis 7 % H_2S und 5 bis 7% CO_2 bis auf 0,5 % H_2S gereinigt werden soll. Das Austreibegas besteht bei der Auswaschung im Waschturm zu 60 % aus H_2S und zu 40 % aus CO_2 ; bei Verwendung von Desintegratoren enthält dasselbe 90 % H_2S und 10 % CO_2 . Bei der letzteren Arbeitsweise läßt sich die Langenunlaufmenge und der Dampfverbrauch auf etwa $\frac{2}{3}$ erniedrigen. Der Dampfverbrauch pro cbm Lauge beläuft sich bei der Druckkolonne auf 100 kg und bei der Niederdruckkolonne auf 90 kg.

Als Baumaterial haben sich Aluminium oder Silumin

bewährt; sie können für alle Teile der Apparatur verwendet werden. Der Waschturm kann auch aus Eisen mit Blei- oder Holzaukleidung hergestellt werden; die Desintegratoren können aus Gußeisen bestehen. Für Dampfeinleitungsrohre (Zuführung des direkten Dampfes), die starken mechanischen Beanspruchungen gewachsen sein müssen, wird zweckmäßig V2A benutzt. Das spez. Gewicht der Lauge darf nicht unter 1,14 fallen, und es muß durch die Konstruktion der Anlage von vornherein dafür Sorge getragen werden, daß auch an keiner Stelle innerhalb der gesamten Apparatur eine solche Verdünnung der Lauge eintreten kann. Bei Beachtung dieser Forderung tritt keinerlei Korrosion des Apparatematerials ein.

c) Beschreibung der Betriebs-Anlage.

Auf Grund der angegebenen Versuchsergebnisse wurde in Leuna eine Betriebs-Anlage zur Reinigung von 40 000 cbm/h Hygas errichtet. Diese besteht aus 3 Betriebs-Einheiten und einer Reserve-Einheit für je etwa 13 000 cbm/h Gas. Die erste Einheit läuft seit Anfang Oktober 1934, die zweite seit Anfang November 1934. In dem halbjährigen Betrieb haben sich bisher keinerlei Beanstandungen ergeben, und die erzielten Ergebnisse stimmen gut mit den früher im Versuchsbetrieb gewonnenen Werten überein.

An Hand der Abbildung 4 sei die Arbeitsweise einer der erwähnten Betriebs-Einheiten kurz erläutert. Das Rohgas tritt in den Desintegrator 1 (1) ein und gelangt von dort durch den Desintegrator 2 (2) in den Tropfenabschneider (3), von dem dasselbe als Reingas durch die Leitung (4) zu den Verbrauchsstellen abgeführt wird. Die Frischlauge läuft im Gegenstrom zunächst durch den Desintegrator 2 (2) und hierauf durch den Desintegrator 1 (1) in den Sammelbehälter (5), von dem die gesättigte Lauge mittels Pumpe (6) durch den Wärmetauscher (7) auf die Abtreiberkolonne (8) gedrückt wird. Die Lauge tritt mit etwa 110 bis 115° C in die Kolonne ein und wird beim Niederrieseln in der Kolonne durch den entgegenströmenden Wasserdampf entgast. Am unteren Teil der Kolonne befindet sich ein Kocher (9), durch den die Lauge indirekt erhitzt wird, und unter demselben ist eine Dampfschlange (10) zur Zuführung von direktem Dampf angebracht. Die regenerierte heiße Lauge sammelt sich im unteren Ende (11) der Kolonne und wird mit dem eigenen Betriebsdruck von etwa 2 atü durch den Wärmetauscher (7)

gedrückt. Die Lauge verläßt diesen mit etwa 45° C und wird in dem Rieselkühler (12) auf etwa 20 bis 25° C gekühlt. Die regenerierte, gekühlte Lauge läuft nun dem Desintegrator 2 (2) zu. Die CO₂ und H₂S enthaltenden Dämpfe entweichen durch den Beruhigungsbehälter (14) nach dem Tropfenfänger (15) und werden in dem Kühler (16) gekühlt, worauf sie entspannt in die H₂S-Sammelleitung abgegeben werden. Der Rücklauf der Tropfenfänger (3 u. 15) wird in die Lauge zurückgeführt und das Kondensat in den Turm (13) mit CO₂ entgast. Das Verhältnis von direktem und indirektem Dampf wird so eingestellt, daß sich das spez. Gewicht der Waschlauge auf etwa 1,17 bis 1,18 hält.

d) Physikalische Konstanten

der Alkazidlösung (Alanin-Natrium).

1.) Spezifische Wärme.

Die mittlere spezifische Wärme einer betriebsfertigen Alkazidlösung beträgt

zwischen 20 und 40° C	0,78	und
" 20 " 100° C	0,79	.

2.) Wärme-Übergangszahl.

Die Wärme-Übergangszahl bei 0,65 m Geschwindigkeit beträgt 600 bis 900 WE/Std./°C/m² Fläche, wobei 600 WE zwischen 15 und 80 und 900 WE zwischen 15 und 110° C anzunehmen ist.

3.) Viskosität.

Die absolute Viskosität einer Alkazid-Lösung vom spez. Gewicht d_{20°} = 1,193 beträgt bei 20° C 7,25 Centipoise
" 40° C 3,60 " " .

4.) Dampfdruck.

Bei 100° F =	37,8° C	55,4 mm Hg
	50,0° C	95,1 mm Hg
	70,0° C	212,0 mm Hg
	90,0° C	434,0 mm Hg
bei 200° F =	93,73° C	485,0 mm Hg
	100,0° C	603,0 mm Hg

Siehe auch beiliegende Dampfdruckkurve.

5.) Die Löslichkeit im Wasser.

Eine 60%ige Lösung von technischem Alkazid ist noch leicht flüssig. Bei weiterer Konzentrierung durch Eindampfen wird die Lösung immer zähflüssiger (syrupös) und allmählich breiig.

6.) Der Siedepunkt einer Alkazidlösung vom spez. Gewicht 1,193 bei 20° C liegt bei 106,8° C.

7.) Der Schmelzpunkt des festen Salzes (Alkazid) wurde nicht festgestellt.

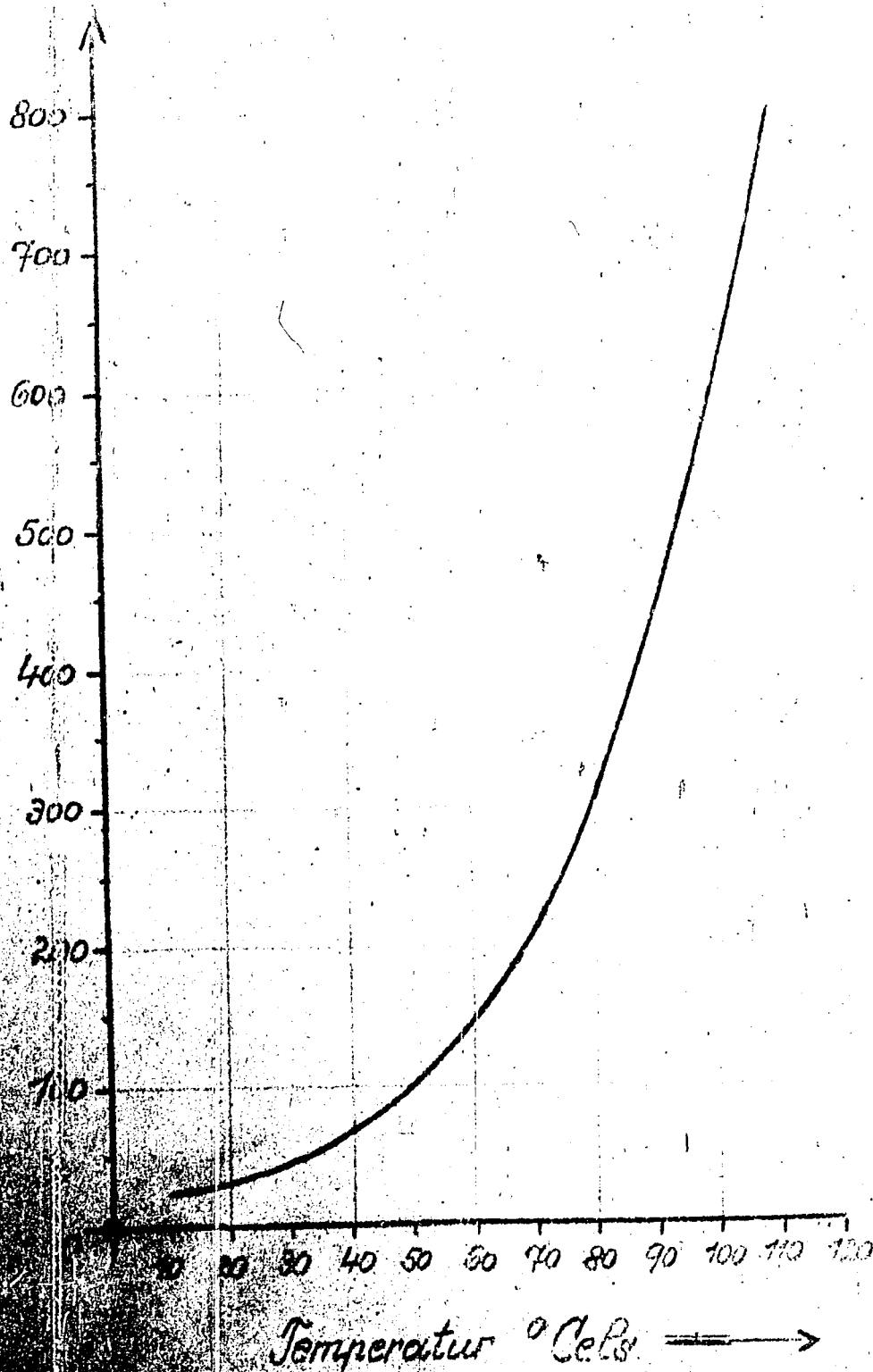
8.) Gefrierpunkt der Lösung.

Ein definierter Gefrierpunkt ist nicht festzustellen. Bei langsamer Abkühlung der Lösung und fortwährendem Rühren treten bei + 13,5° C die ersten wolligen Ausscheidungen auf, doch bleibt die Lösung weiterhin dünnflüssig. Erst von - 17° C ab verwandelt sich die bis dahin noch gut fließende Lösung in einen zähen hellgelben Brei, der bei sinkender Temperatur sich mehr und mehr verfestigt.

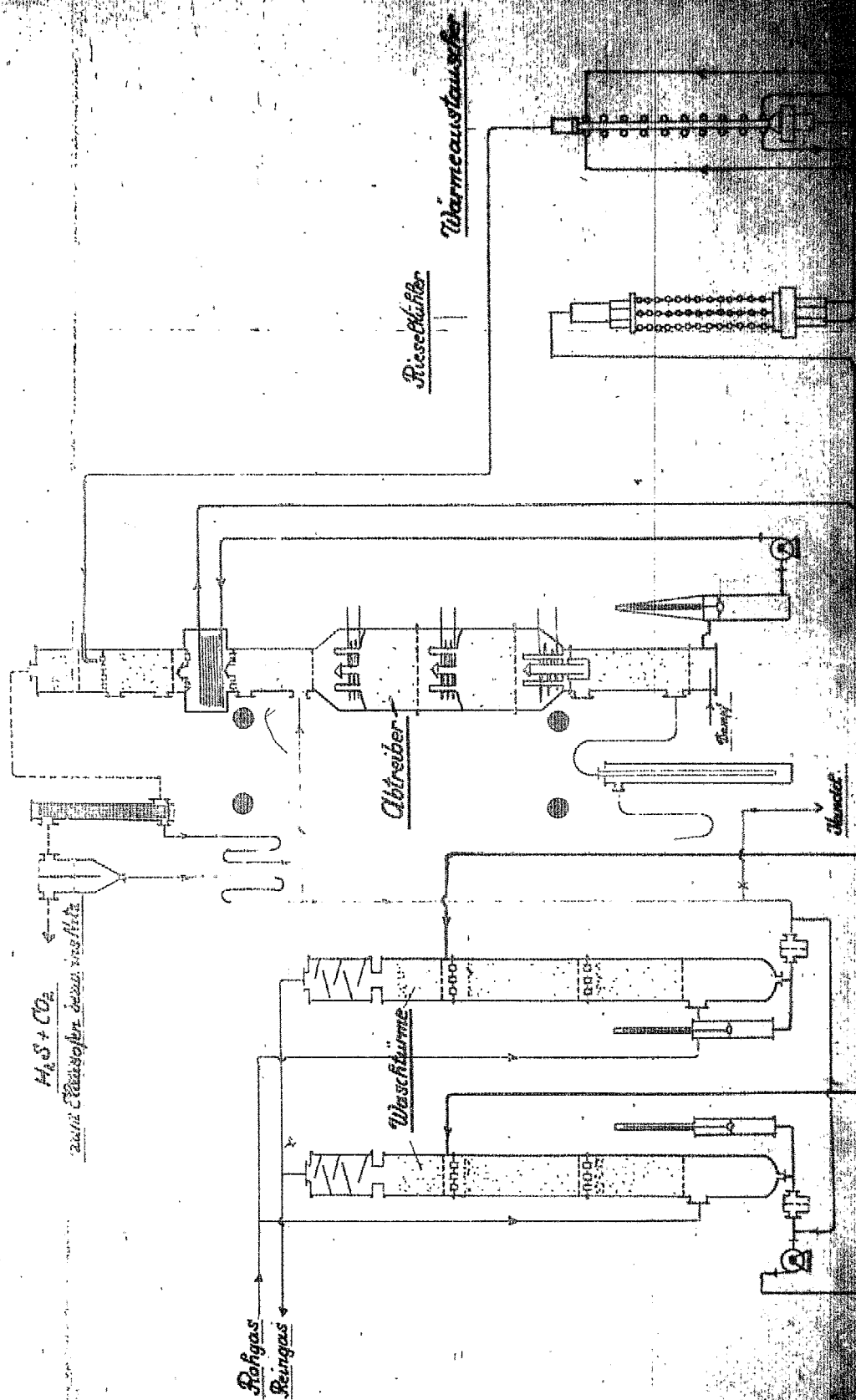
gez. Bähr.

Donny

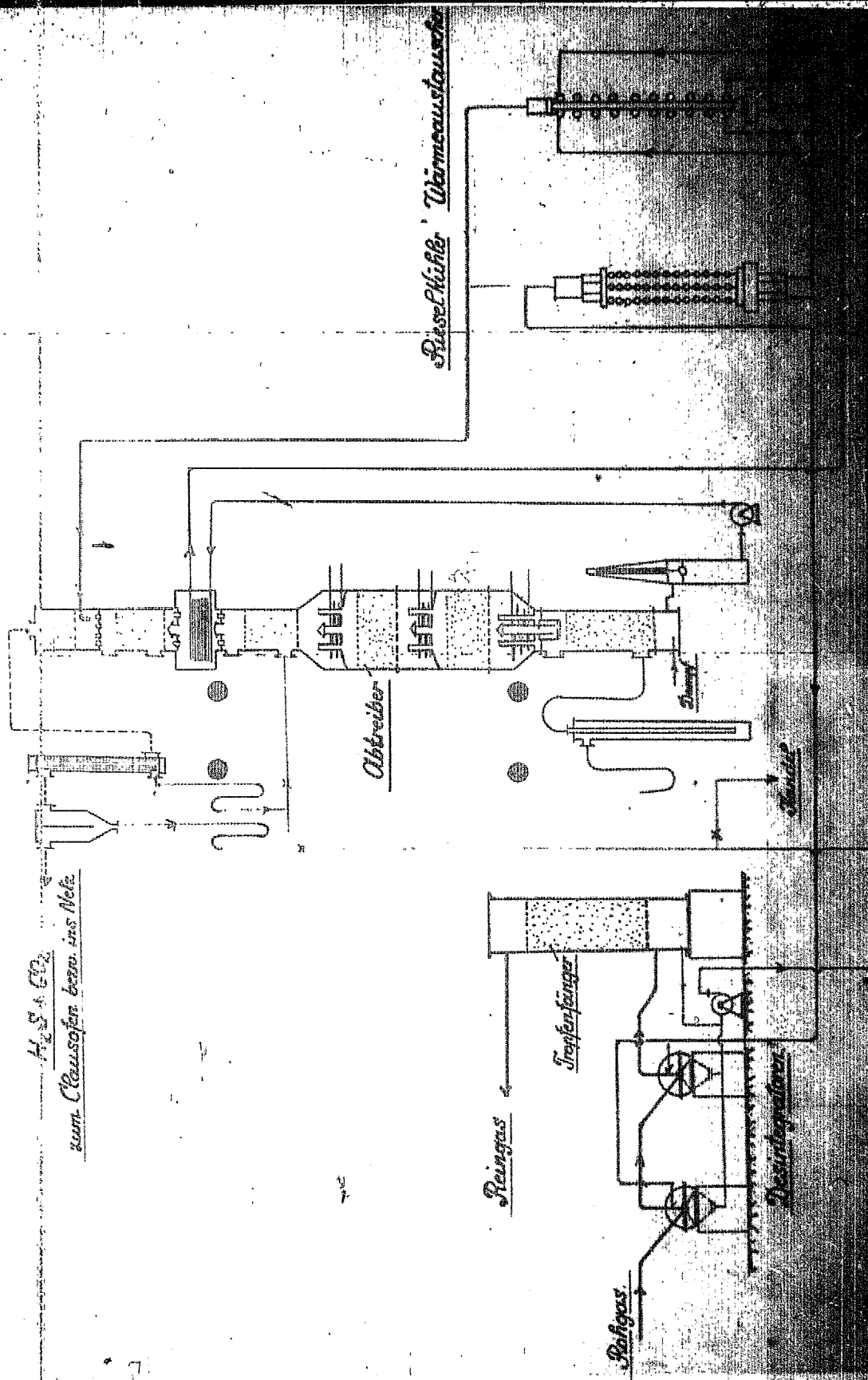
1341



Alkoxid-Anlage.



alphaazid-Anlage.



$H_2S + CO_2$
zum Clausen gas beim ins Netz

Abtreiber

Wärmeaustauscher

Reiniger

Tropfenfänger

Reiniger

Desinfektionskammer

Reiniger

H. J. Gohre

X/13 (1)

1344

Neue Versuche zur drucklosen Aromatisierung von
Schwerbenzin über Silikat- und Tonerdekatalysatoren.

(1. Bericht).

Zusammenfassung.

Bei Temperaturen über 600° , insbesondere bei 650° , lassen sich Schwerbenzine, wie sie für die DHD-Verarbeitung eingesetzt werden, über α -Tonerde oder synth. Al-Silikat (ohne Schwermetallzusatz) drucklos in hocharomatische Produkte (75-80% Aromaten) umwandeln.

Über α -Tonerde erhält man, fast ohne Spaltung in Leichtbenzin, ca. 70% Aromatenbenzin mit 75-80% Aromaten und 97% bis 200° siedender Anteile, ca. 20% Gase, von denen über die Hälfte (11%) Äthylen und Äthan im ungefähren Gewichtsverhältnis 1:1 sind und 10% Koks.

Über Al-Silikat erhält man neben etwa 55% Aromatenbenzin + Leichtbenzin (unter 100° siedend) noch ca. 5% Flüssiggas, das zu $1/3$ aus Butylen und zu einem weiteren Drittel aus i-Butan besteht. Ferner ca. 30% Trockengas, das zu etwa 75% aus Äthylen + Äthan (im Verhältnis 1:2) besteht. Der Koksanfall beträgt auch hier 10%.

Nach den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen sind die so erhaltenen Aromatenbenzine den DHD-Benzinen gleichen Aromatengehalts etwa gleichwertig.

gez. Free

W. J. T. T. T.
K. J. T. T. T.
G. J. T. T. T.

Neue Versuche zur drucklosen Aromatisierung von Schwerbenzin über Silikat- und Tonerdekatalysatoren.

(1. Bericht).

Während Al-Silikate und in geringerem Maße auch Silica-Gel „A“ (engporig) bei Temperaturen zwischen etwa 400 und 500°C nicht aromatische Mittelöle mit Siedegrenzen von etwa 180-350°C in Benzin, Gase und koksartige Anteile aufspalten, wirken Tonerden (α-Tonerde) in diesem Temperaturbereich kaum spaltend; die Mittelöle gehen, von geringer thermischer Zersetzung abgesehen, fast unverändert über die Tonerden. Zur Herbeiführung der Spaltreaktion ist demnach die Anwesenheit von SiO_2 neben Al_2O_3 erforderlich. Den gleichen Effekt (Mittelölspaltung) kann man durch HF-Behandlung aktiver Tonerden erreichen. HF-Behandlung ersetzt also das SiO_2 in Al_2O_3 -haltigen Spalilkatalysatoren.

Erhöht man in Gegenwart von Silikaten die Spalttemperaturen für Mittelöle auf 480° und darüber, so wächst die Vergasung auf Kosten der Benzinausbeute rapide an, weil das Temperaturoptimum für katalytische Mittelölspaltung bereits überschritten ist und thermische Zersetzungsreaktionen überwiegen. Die Spaltbenzine werden über aromatischer (tieferer Anilinpunkt).

Versucht man dagegen Schwerbenzine (Siedegrenzen ca. 100-180°) drucklos bei Temperaturen bis etwa 600°C über Silikat-Katalysatoren herunterzuspalten, so ist der Spalteffekt ungünstig. Neben mässiger Leichtbenzinbildung (etwa 10% des Schwerbenzin-Einsatzes) erhält man sehr viel gasförmige Spaltprodukte. Die Oktanzahl des so behandelten Schwerbenzins steigt nur mässig an (von 56 auf ca. 68). Verarbeitet man im Temperaturbereich bis 600°C Schwerbenzine über α-Tonerden, unterbleibt die Spaltung in leichtsiedende flüssige Anteile (unter 100° siedend) weitgehend. Trotzdem erhöht sich die Oktanzahl des eingesetzten Schwerbenzins etwa im gleichen Masse wie bei stärker spaltenden Verarbeitung über Silikate (von 56 auf 68-70). Die Ursache für diese OZ-Verbesserung ist in einer allerdings ziemlich geringen Aromatisierung (nahezu bei Einhaltung der ursprünglichen Siedegrenzen) zu finden.

Behandelt man aber Schwerbenzine bei 650° drucklos über Al-Silikat oder α-Tonerden, so erhält man in beiden Fällen neben erheblicher Gas- und Koksbildung stärkste Aromatisierung in den flüssigen Reaktionsprodukten. Während bei dieser Arbeitsweise in Gegenwart von α-Tonerden die ursprünglichen Siedegrenzen des Schwerbenzins wenig verändert werden, findet in Gegenwart von Al-Silikat zusätzlich deutliche Aufspaltung in leichter siedende Benzinanteile und Flüssiggase statt.

Die Tabelle 1 enthält die Nebeneinanderstellung der bei Verarbeitung von Mittelöl und Schwerbenzin über die wichtigsten Katalysatortypen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen erhaltenen

Resultate. Die Zahlen gelten nicht für Produkte der Fischer-Synthese. Für Produkte der Hochdruckhydrierung sind die angegebenen Resultate wieder gültig.

Vergleicht man die in Tabelle 1 angegebenen Anilinpunkte der Benzinfraktionen ($E = 180^\circ$), so fällt auf, dass nur die aus Schwerbenzin bei 650° über Al-Silikat und über α -Tonerde erhaltenen Benzine einen Anilinpunkt unter 0° , nämlich -20° haben. Alle anderen Benzine liegen im Anilinpunkt beträchtlich höher.

Bei 650° können demnach bei druckloser Fahrweise und ohne Gasumlauf über Al-Silikat oder über α -Tonerde Aromatisierungseffekte erreicht werden, die denen des DHD-Verfahrens etwa gleichzusetzen sind. Die Mehrzahl der Versuche wurde bisher in 200 cc-Öfen und in Porzellan- bzw. Quarzglasröhren durchgeführt. Um grössere Produktmengen für eingehende Untersuchungen zu erhalten, wurden Versuche in 3-Liter Öfen gefahren, die die Ergebnisse der Kleinversuche im wesentlichen bestätigt haben. Die Umstellung des 50 Liter-Ofens (701) auf diese aromatisierende Fahrweise ist erfolgt, sodass nach Wiederherstellung der Energieanschlüsse sofort angefahren wird. Ein bei 650° im 50 Liter-Ofen über α -Tonerde durchgeführter erster Versuch ergab eine mit enormer (nicht messbar gewesener) Vergasung verbundene Aromatisierung wie sie bisher noch nicht beobachtet wurde (spez. Gewicht des flüssigen Anfalls aus P 1518 = 0,880). Dementsprechend war der Produktverlust erheblich höher als bei allen anderen Versuchen (nur etwa 20% flüssiger Anfall). Die flüssigen Reaktionsprodukte enthielten erhebliche Mengen Naphthalin, das bisher in den Reaktionsprodukten noch nicht festgestellt wurde. Dies alles deutet darauf hin, dass 650° für den 50-Liter-Ofen eine zu hohe Temperatur ist. Wahrscheinlich werden die Ergebnisse der Kleinversuche im 50-Liter-Ofen bei Temperaturen von etwa 620° zu erhalten sein.

Untersuchungsergebnisse der Aromatisierungsprodukte.

a) Flüssige Reaktionsprodukte (aus 3 Liter-Öfen).

Die flüssigen Reaktionsprodukte enthalten nur wenig (unter 5 Vol.%) oberhalb 200° siedende Anteile. Die Aromatisierung erstreckt sich vorwiegend auf den Benzinanteil. Nach der ASTM-Siedekurve enthält das Aromatisierungsprodukt wenig Benzol (unter 10 Vol.-%), etwa 20-30 Vol.-% Toluol und etwa 10-20 % Xylole. An höheren Aromaten sind etwa 25 % vorhanden. Der Rest besteht aus Zwischenfraktionen. C15-finishs Anteile sind kaum vorhanden, die Brom-Zahl liegt bei 0,4- bis 3,5 (entsprechend einer Jod-Zahl von ca. 0,6-5,2). Die O.Z. beträgt nach den bisher vorliegenden Zahlen bei $E = 200^\circ$ und 65% Aromaten ca. 78 bis 80, mit 0,12 % Pb ca. 88 bis 90. Ergebnisse von Überladeversuchen liegen noch nicht vor.

Die Untersuchungsergebnisse typischer Aromatisierungsbenzine sind neben dem Ausgangsschwerbenzin (P 1518) in Tabelle 2 angegeben. Zu bemerken ist, dass der eine für die Herstellung der hier angeführten Aromatisierungsbenzine eingebaute α -Tonerdekatalysator K 8500 nicht die hohe Aktivität der in verschiedenen anderen Versuchen benutzten α -Tonerden hatte. Mit α -Tonerden wurde A.P. von

-15 bis -20° beim flüssigen Anfall auch im 200 cc-Ofen wiederholt erreicht.

Über Al-Silikat (K 67 52) ist die Aufspaltung in leichte (unter 100° siedende) Benzinanteile bedeutend grösser als über α-Tonerde (K 8500). K 6752 liefert ferner etwa 10 mal mehr Flüssiggas als K 8500.

b) Gasförmige Reaktionsprodukte (aus 3-Liter-Ofen).

An Flüssiggas (C_3, C_4) fällt bei der Aromatisierung von P 1518 über α-Tonerde 0,3 bis 1 % bezogen auf Einspritzung an. Bei Al-Silikat beträgt der C_3, C_4 -Anfall bei gleicher Reaktionstemperatur (650°) 5-6%.

Die Aufteilung der über die beiden Katalysatoren bei gleichen Fahrbedingungen erhaltenen Reaktionsprodukte geht aus der folgenden Nebeneinanderstellung hervor.

P 1528 Temp. 650° Du = 0,5 l/l/Std. Dauer: 60 Min.

Katalysator	K 6752 <i>Al-Silikat</i>	K 8500 <i>α-Tonerde</i>
% Anfall (flüssig)	53,3 (A.P.-20°)	68,3 (A.P.-21°)
% C_3, C_4	4,7	0,3
% Trockengas	32,0	21,4
% Koks	10,0	10,0

Vom C_3, C_4 -Anfall liegt nur bei dem über Al-Silikat gefahrenen Versuch (4,7 % C_3, C_4) die Untersuchung vor. Dieser C_3, C_4 -Anfall setzt sich aus folgenden Einzelanteilen zusammen (Gew.% auf Einspritzung):

0,07	Gew.%	C_2H_6	2,07 % Olefine
1,80	"	C_3H_8	
0,004	"	Butadien	
0,20	"	C_5H_{10}	
0,13	"	C_3H_8	2,63 % Paraffine
1,50	"	i- C_4H_{10}	
0,65	"	n- C_4H_{10}	
0,35	"	C_5H_{12}	
4,70	Gew.%		

Dazu kommt der Trockengasanfall (32,0 %), der folgende Zusammensetzung hat:

8,7	Gew.%	C_2H_4
1,6	"	H_2
16,9	"	C_2H_6
4,8	"	CH_4
32,0	Gew.%	

Von dem über K 8500 gefahrenen Schwerbenzin werden nur 0,3 Gew.% in Flüssiggas (C_3, C_4) umgewandelt, das noch nicht in Einzelanteile

verlegt worden ist. Die Trockenvergasung (21,4 Gew.%) hat folgende Zusammensetzung:

6,5 % C_2H_4

3,1 % H_2

5,3 % C_2H_6

6,5 % CH_4

21,4 Gew.%

Eine Gegenüberstellung der über Al-Silikat (K 6752) und α-Tonerde (K 8500) bei 650° insgesamt erhaltenen Spaltprodukte befindet sich auf Tabelle 3.

Tabelle 1.

1349

Ausgangsprodukt Katalysator Temperatur °C	Mittelöl (nicht aromatisch) 100-350°C aus Erdöl								Schwerbenzin 100-180°C aus Erdöl (P1518)						
	Al-Silikat		a-Tonerde		HF-beh. Tonerde		Si-Gel "A"		Al-Silikat		a-Tonerde		Si-Gel "A"		
	420°	480°	420°	480°	420°	480°	420°	480°	550°	580°	620°	650°	600°	650°	650°
flüss. Prod. bis Siedebeginn des Ausgangsprod. %	38,0	32,0	2,0	5,0	38,0	32,0	25,0	23,0	7,0	7,5	8,0	12,0	3,0	2,0	14,0
flüss. Prod. über Siedebeginn des Ausgangsproduktes %	47,0	45,5	97,0	93,5	45,5	44,0	68,5	68,5	71,0	67,5	61,2	43,0	77,0	68,0	70,0
% Gase	12,0	20,0	0,5	1,0	14,0	22,0	5,0	7,0	20,0	22,0	25,0	35,0	15,0	20,0	12,0
% Koke	2,0	2,5	0,5	0,5	2,5	2,0	1,5	1,5	2,0	3,0	5,8	10,0	5,0	10,0	4,0
AP I) der Bi-Fraktion	37°	20°	—	—	37°	20°	50°	40°	20°	15°	0°	-20°	20°	-20°	15°
AP II) bis 180°	64°	65°	—	—	64°	65°	62°	60°	54°	63°	63°	63°	62°	60°	64°

Tabelle 2.

Flüssige Reaktionsprodukte der drucklosen Aromatisierung (5-Liter-Öfen)

	Rinspr.-Prod. Ungar. Schweröl P 1518	Aromatis. über K 6752 Flüss. Anfall		Aromatis. über a-Tonerde K 8500 Fl. Anfall		Aromat. über a-Tonerde K 8500 Fl. Anfall
Spez. Gewicht	0,770	0,822	0,820	0,812	0,803	0,834
A.P. I	390	- 200	- 180	+ 2,50	+ 10	- 210
A.P. II	590	+ 62,50	+ 620	+ 62,50	+ 61,50	+ 580
% Aromaten	23,0	77,0	75,5	57,0	58,0	75,5
% Olefine	1,0	3,5	2,5	4,0	5,0	3,5
% Naphthene	27,3	4,9	5,9	9,7	10,5	8,4
% Paraffine	48,7	14,6	16,1	29,3	26,5	12,6
Bren-Zahl	--	0,4	2,8	2,3	3,0	3,5
Jod-Zahl	0,7	0,5	4,5	3,5	4,5	5,2
ASTM						
Beginn	1040	450	470	830	970	650
- 700	--	3,5	4,0	--	--	1,0
- 900	--	8,0	9,5	2,0	--	4,0
- 1000	--	12,0	15,0	5,0	1,0	5,0
- 1100	2,5	21,0	23,0	16,0	9,0	12,0
- 1200	36,0	42,0	41,0	39,0	39,0	31,0
- 1300	60,5	63,0	57,0	59,0	62,0	55,0
- 1400	77,5	78,0	71,0	72,0	80,0	71,0
- 1500	86,5	85,0	80,0	81,0	91,0	78,0
- 1600	97,8	93,0	91,0	92,0	97,0	90,0
- 1800	--	96,0	95,5	94,0	99,0	97,0
- 2000	--	2500/	2330/	2620/	2000	2490/99%
E	1860/98,5%	98,5%	98%	98,5%		
02 (M)	56,0	80x)	80x)	--	75	80x)
+ 0,12% Pb	--	90x)	90x)	--	--	90x)
Vers.-Nr.		2011/	2013/	4823	4823	2018
		12	14			

x) geschätzte Werte.

xx) wenig aktive Charge für drucklose Aromatisierung.

Tabelle 3.

Aromatisierende Spaltung von ungarischem Schwerbenzin
(P 1318) bei 650° über K 6752 und K 8500.

Aus 100 kg Schweröl werden erhalten:

über	K 6752 (Al-Silikat)	K 8500 (a-Tonerde Lm)
Aromatenbenzin	53,30 kg	68,30 kg
Koks	10,00 "	10,00
Propylen	0,07 "	0,30
Butylen	1,80 "	
Butadien	0,004 "	
Pentylen	0,20 "	
Propan	0,13 "	
i-Butan	1,50 "	
n-Butan	0,65 "	6,50 "
Pentan	0,35	
Äthylen	8,70	
Äthan	16,90	
Me than	4,80	6,50 "
Wasserstoff	1,60	3,10 "
	100,00 kg	100,00 kg

1/5

Arbeitsplan für die Arbeit am 22. November 1944
Hochkondensiertes Aromat

1. Einleitung

1. Die Aufgabe der Arbeit besteht darin, die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

Die folgenden Aufgaben sind vorzulegen: 1. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

2. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben. Die folgenden Aufgaben sind vorzulegen: 1. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

3. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

4. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben. Die folgenden Aufgaben sind vorzulegen: 1. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

5. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

6. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben. Die folgenden Aufgaben sind vorzulegen: 1. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

7. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben. Die folgenden Aufgaben sind vorzulegen: 1. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

8. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben. Die folgenden Aufgaben sind vorzulegen: 1. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

9. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben. Die folgenden Aufgaben sind vorzulegen: 1. Die Eigenschaften der hochkondensierten Aromaten zu untersuchen und die Struktur zu beschreiben.

[illegible]

Die Aromaten sind in der Natur als flüchtige Substanzen vorhanden. Die Aromaten sind in der Natur als flüchtige Substanzen vorhanden. Die Aromaten sind in der Natur als flüchtige Substanzen vorhanden.

[illegible]

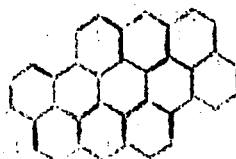
Der Schatzkasten, ist noch nicht gefüllt. Es scheint aber möglich
zu sein, dass er bald gefüllt sein wird. (Scheide)

ferner scheinen die hochkondensierten Aromaten auch mit den glasklaren, spröden, rötlichen "Harzen", die sich z.B. bei der fraktionierten Destillation eines Schmelzöls im Siedebereich von ca. 450° (760 mm) vorfinden, in Verbindung zu stehen. Dies zeigt folgender Versuch: Es wurde die isolierte rote Begleitsubstanz des Coronens, die um 3 bis 4 Benzolringe höher als Coronen kondensiert ist und vermutlich die Struktur III oder IV besitzt, der Hydrierung unterworfen. Mit WS_2 als Kontak

III



IV



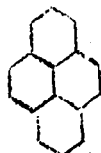
gelang nur eine Teilhydrierung der Substanz. Zu ca. 10 bis 20 % entstehen zum Teil aufhydrierte Produkte, bei denen im Innern des Moleküls noch das Pyren- bzw. das Naphthalingerüst erhalten geblieben ist. Jedoch zu 80 % entsteht als Reaktionsprodukt ein sprödes Harz. Nach der Elementaranalyse zu urteilen, scheint nur der äußere Ring des Moleküls hydriert worden zu sein.

Man kann also sagen, wenn man die hochkondensierten Aromaten hydriermäßig beherrscht, würde man auch in der Erforschung unserer Hydrierasphalte und Harze einen Schritt weiter kommen. Es wäre wünschenswert, die Aromaten, die höher als Coronen kondensiert sind, näher kennen zu lernen. Zugleich wären diese hochmolekularen Produkte wahrscheinlich der Anfang einer Brücke zu den Substanzen wie Ruß, Koks und Graphit.

2) Über die Bildung von Coronen bei der Druckhydrierung.

Coronen wird im Schmelzöl der Steinkohlhydrierung in der Größenordnung von 0,5 - 1,0 % gefunden; in den Reaktionsprodukten anderer kohlenstoffhaltiger Ausgangsstoffe in noch geringeren Prozentsatz. Die Bildung von Coronen bzw. coronenartigen Substanzen ist also nur eine Nebenreaktion bei der Druckhydrierung. Anscheinend bilden sich die sogenannten stabilen Aromaten, wie Pyren (V) und Coronen (II) erst bei

V



II



Temperaturen der spaltenden Druckhydrierung, also bei ca. 450-470°, wobei besonders eine starke Anreicherung an Pyren stattfindet. (Im Schmelzöl, z.B. der Steinkohlhydrierung bei 300 atm, sind ca. 10 bis 15 % Pyren)

Wird dagegen die Kohle bei 427° nur unvollständig hydriert, wobei praktisch keine Spaltung eintritt, so sind als feste Aromaten besonders Phenanthren (VI), Anthracen (VII) und Chrysen (VIII) vorherrschend,

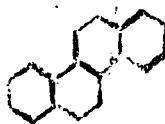
VI



VII



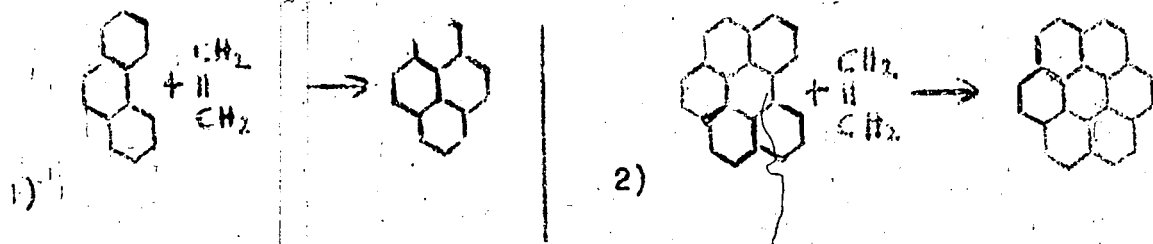
VIII



während Pyren und Coronen kaum vorhanden sind. Es wurde z.B. ein Druckschmelöl eines Frimärbittumens (oberschlesische Kohle) untersucht. Das Frimärbittumen war hergestellt bei 427° (300 atm) mit wenig Wasserstoff. Das Druckschmelöl wurde gewonnen (Dr. Pfirrmann) bei 470° (12 atm) mit Wasserstoff als Spülgas. Es fallen ca. 35 bis 40 % Öl an, 6 bis 8 % Gas, Rest Koks. Aus den hochsiedenden Fraktionen des Öls konnte durch fraktionierte Destillation ca. 5 % feste Aromaten (bezogen auf die hochsiedenden Fraktionen) gewonnen werden, wobei obengenannte Aromaten, besonders Phenanthren und Chrysen, gefunden wurden, dagegen überraschenderweise kein Pyren und Coronen.

Die Frage, ob das Coronen bei der Druckhydrierung von kohlenstoffhaltigen Substanzen durch Abbau oder Aufbau entsteht, ist noch ungeklärt. Ob das Coronengerüst in der Kohle vorgebildet ist, weiß man nicht. Im Steinkohlenteerpech ist bis jetzt noch kein Coronen gefunden worden. Da das Coronen in den Hydrierprodukten von Steinkohle, Braunkohle, Rückständen von Erdöldestillaten, Steinkohlenteerpech gefunden wurde, so kann man annehmen, daß das Coronen wahrscheinlich durch Aufbau entsteht. Exakte Untersuchungen über einen etwaigen Aufbau bei der Druckhydrierung liegen nicht vor. Will man sich jedoch irgend ein Bild machen, wie das Coronen aufgebaut werden könnte, so ließen sich folgende Möglichkeiten annehmen:

a) Ähnlich wie bei der Hochtemperaturverkokung der Steinkohle aus festen Aromaten bei Temperaturen über 700° durch Kondensation aus kleinen Bruchstücken, und zwar in der Hauptsache aus Äthylen, entstehen, so kann bei der Druckhydrierung die gleiche Aufbaureaktion stattfinden, die hier bei tieferer Temperatur durch den Kontakt bewirkt wird, z.B. wurde aus Phenanthren + Äthylen $\rightarrow$ Pyren 1) aus Benzperylen + Äthylen $\rightarrow$ Coronen 2) entstehen



b) Ein weiterer Aufbau des Coronens, ausgehend vom Benzolmolekül, könnte durch folgende Reaktion stattfinden: Werden organische Substanzen der Druckhydrierung, der Krackung, der Behandlung mit $AlCl_3$ usw. unterworfen, so findet bekanntlich neben der Aufspaltung der Moleküle auch

Die aliphatische Kette $C_{20}H_{40}$ scheint bei der Druckhydrierung besonders beständig zu sein. Denn es ist auffallend, daß es sich bei der Paraffin- und der fraktionierten Destillation z.B. des Schmelzöls der Steinkohlhydrierung in den hochsiedenden Fraktionen in fester Form als Blättchen anfügt, besteht also aus dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{40}$ handelt.

3) Über die höher als Coronen kondensierten Aromaten.

Im folgenden soll es vorwiegend um kondensierte Aromaten die Rede sein, die als Grundkörper eingebaut haben. Sie sind das z.B. das Grundgerüst für kondensierte Aromaten (Naphthalin, Anthracen, Chrysen usw.) ist, die bei der spaltweisen Hydrierung (wie Pyren) eine gewisse Umwandlung zu Benzol und Benzolhomologen und weiter zu Paraffinen abgebaut werden, so bildet das Coronen ebenfalls das Grundgerüst für einen um ca. 500° höheren Siedebereich für eine neue Reihe von Aromaten, die sich bei der spaltweisen Hydrierung zu Benzol und Benzolhomologen umwandeln. Es wird aus dem Coronen Gerüst, in dem sich verschiedene Aromaten, die das Coronen Gerüst bilden, in der Folgezeit bilden. Es wird aus dem Coronen Gerüst, in dem sich verschiedene Aromaten, die das Coronen Gerüst bilden, in der Folgezeit bilden.

Die Aromaten, die das Coronen Gerüst bilden, sind bisher nicht bekannt. Sie sind in der Folgezeit von Moyer (365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000, 1001, 1002, 1003, 1004, 1005, 1006, 1007, 1008, 1009, 1010, 1011, 1012, 1013, 1014, 1015, 1016, 1017, 1018, 1019, 1020, 1021, 1022, 1023, 1024, 1025, 1026, 1027, 1028, 1029, 1030, 1031, 1032, 1033, 1034, 1035, 1036, 1037, 1038, 1039, 1040, 1041, 1042, 1043, 1044, 1045, 1046, 1047, 1048, 1049, 1050, 1051, 1052, 1053, 1054, 1055, 1056, 1057, 1058, 1059, 1060, 1061, 1062, 1063, 1064, 1065, 1066, 1067, 1068, 1069, 1070, 1071, 1072, 1073, 1074, 1075, 1076, 1077, 1078, 1079, 1080, 1081, 1082, 1083, 1084, 1085, 1086, 1087, 1088, 1089, 1090, 1091, 1092, 1093, 1094, 1095, 1096, 1097, 1098, 1099, 1100, 1101, 1102, 1103, 1104, 1105, 1106, 1107, 1108, 1109, 1110, 1111, 1112, 1113, 1114, 1115, 1116, 1117, 1118, 1119, 1120, 1121, 1122, 1123, 1124, 1125, 1126, 1127, 1128, 1129, 1130, 1131, 1132, 1133, 1134, 1135, 1136, 1137, 1138, 1139, 1140, 1141, 1142, 1143, 1144, 1145, 1146, 1147, 1148, 1149, 1150, 1151, 1152, 1153, 1154, 1155, 1156, 1157, 1158, 1159, 1160, 1161, 1162, 1163, 1164, 1165, 1166, 1167, 1168, 1169, 1170, 1171, 1172, 1173, 1174, 1175, 1176, 1177, 1178, 1179, 1180, 1181, 1182, 1183, 1184, 1185, 1186, 1187, 1188, 1189, 1190, 1191, 1192, 1193, 1194, 1195, 1196, 1197, 1198, 1199, 1200, 1201, 1202, 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1210, 1211, 1212, 1213, 1214, 1215, 1216, 1217, 1218, 1219, 1220, 1221, 1222, 1223, 1224, 1225, 1226, 1227, 1228, 1229, 1230, 1231, 1232, 1233, 1234, 1235, 1236, 1237, 1238, 1239, 1240, 1241, 1242, 1243, 1244, 1245, 1246, 1247, 1248, 1249, 1250, 1251, 1252, 1253, 1254, 1255, 1256, 1257, 1258, 1259, 1260, 1261, 1262, 1263, 1264, 1265, 1266, 1267, 1268, 1269, 1270, 1271, 1272, 1273, 1274, 1275, 1276, 1277, 1278, 1279, 1280, 1281, 1282, 1283, 1284, 1285, 1286, 1287, 1288, 1289, 1290, 1291, 1292, 1293, 1294, 1295, 1296, 1297, 1298, 1299, 1300, 1301, 1302, 1303, 1304, 1305, 1306, 1307, 1308, 1309, 1310, 1311, 1312, 1313, 1314, 1315, 1316, 1317, 1318, 1319, 1320, 1321, 1322, 1323, 1324, 1325, 1326, 1327, 1328, 1329, 1330, 1331, 1332, 1333, 1334, 1335, 1336, 1337, 1338, 1339, 1340, 1341, 1342, 1343, 1344, 1345, 1346, 1347, 1348, 1349, 1350, 1351, 1352, 1353, 1354, 1355, 1356, 1357, 1358, 1359, 1360, 1361, 1362, 1363, 1364, 1365, 1366, 1367, 1368, 1369, 1370, 1371, 1372, 1373, 1374, 1375, 1376, 1377, 1378, 1379, 1380, 1381, 1382, 1383, 1384, 1385, 1386, 1387, 1388, 1389, 1390, 1391, 1392, 1393, 1394, 1395, 1396, 1397, 1398, 1399, 1400, 1401, 1402, 1403, 1404, 1405, 1406, 1407, 1408, 1409, 1410, 1411, 1412, 1413, 1414, 1415, 1416, 1417, 1418, 1419, 1420, 1421, 1422, 1423, 1424, 1425, 1426, 1427, 1428, 1429, 1430, 1431, 1432, 1433, 1434, 1435, 1436, 1437, 1438, 1439, 1440, 1441, 1442, 1443, 1444, 1445, 1446, 1447, 1448, 1449, 1450, 1451, 1452, 1453, 1454, 1455, 1456, 1457, 1458, 1459, 1460, 1461, 1462, 1463, 1464, 1465, 1466, 1467, 1468, 1469, 1470, 1471, 1472, 1473, 1474, 1475, 1476, 1477, 1478, 1479, 1480, 1481, 1482, 1483, 1484, 1485, 1486, 1487, 1488, 1489, 1490, 1491, 1492, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819, 1820, 1821, 1822, 1823, 1824, 1825, 1826, 1827, 1828, 1829, 1830, 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442,

[Faint, mostly illegible text covering the upper and middle portions of the page. Some words like "The", "and", "of" are visible.]

<i>[Faint text]</i> 1. 23 7 2. 51 7 3. 58 7	3. 59 7 3. 51 7 3. 58 7
---	--

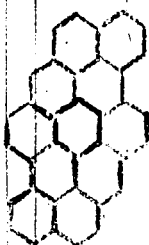
[Faint text continues below the table.]

III



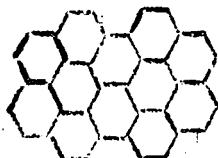
H=3,52%
M=398

IV



H=3,57%
M=448

XI



H = 3,40 %
M = 472

XII



H = 3,23 %
M = 496

Substanz III und IV scheinen wegen ihrer wenn auch geringen Löslichkeit nicht in Frage zu kommen. Der Elementaranalyse nach scheint die Substanz XI vorzuliegen. Auch die nachfolgenden Darlegungen über den Aufbau von hochkondensierten Aromaten deuten auf den Aromaten XI hin.

Wenn hier bei der roten Substanz zunächst ein einheitlicher Kohlenwasserstoff vorzuliegen scheint, so können doch spätere Untersuchungen ergeben, daß es sich um eine Mischung von mehreren roten Substanzen handelt, ebenso wie man immer wieder erstaunt ist, wie bei der Aufarbeitung der Aromaten einer Teerfraktion des Siedebereichs von ca. 300 bis 400° aus einer scheinbar einheitlichen weißen Kristallmasse sich immer wieder neue Aromaten herausziehen lassen.

(Siehe Arbeiten von Kruber, Gesellschaft für Teerverwertung).

b) Untersuchung der schwarzen Substanz.

Aussehen: wie Ruß, voluminös, schwarz, zum Teil Nadelstruktur

Löslichkeit: in organischen Medien, z.B. in Pyren und Phenanthren, bei ca. 300° nicht löslich

Schmelzpunkt: und Verkokung beim Erhitzen auf Rotglut nicht feststellbar. Im Vakuum tritt dabei zum Teil Sublimation ein, wobei eine tanzende Bewegung der kleinen schwarzen Teilchen stattfindet.

Die Elementaranalyse: ergab bei 4 aus verschiedenen Sublimationen gewonnenen Substanzen die unter 1 angeführten Werte. Der Rest besteht aus Chlor und Asche, wahrscheinlich aus nicht genügend ausgewaschenen Aluminiumsalzen, und zwar aus ca. 0,2 % Cl und 2,8 bis 3,0 % Asche. Auf 100 C und H umgerechnet ergeben sich die unter 2 berechneten Werte:

1.) gefunden			2.) auf 100 C und H umgerechnet:	
% C	% H	Rest	% C	% H
91,53	2,7	3,15	97,61	2,39
93,53	2,82	3,65	97,07	2,93
94,82	2,64	2,54	97,29	2,71
93,65	2,95	3,40	96,94	3,06

Hier ist die Auswahl an Aromaten mit einem Wasserstoffgehalt von ca. 2,7 bis 3,1 % schon größer. In Frage könnten folgende Aromaten kommen, wobei Substanz XIV die größte Wahrscheinlichkeit besitzt:

Gruppe A

XIII

XIV

XV

XVI

 $\bar{M}_n = 2,80$
 $\bar{M}_w = 716$
 $\bar{M}_n = 2,94$
 $\bar{M}_w = 816$
 $\bar{M}_n = 3,03$
 $\bar{M}_w = 594$
 $\bar{M}_n = 3,10$
 $\bar{M}_w = 644$

Gruppe B

XVII

XVIII

XIX

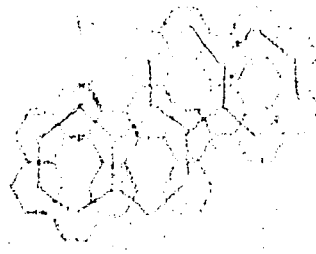
 $\bar{M}_n = 2,70$
 $\bar{M}_w = 666$
 $\bar{M}_n = 3,03$
 $\bar{M}_w = 594$
 $\bar{M}_n = 3,08$
 $\bar{M}_w = 520$

Interessant hierbei ist, daß kondensiertere Aromaten mit einem Wasserstoffgehalt von noch ca. 5,0 % bereits schwarz erscheinen und wie Ruß aussehen.

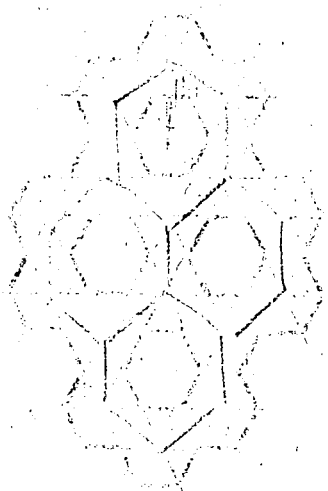
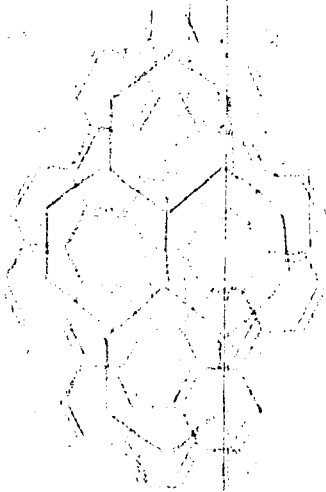
a) Über die Hydrierung der hochkondensierten Aromaten

Da sich herausstellte, daß die beschriebenen hochkondensierten Aromaten Teile unserer "hartnäckigen Asphalte" sind, so wurde die Hydrierbarkeit der aus Coronde erhaltenen roten und schwarzen Substanzen untersucht. Besonders sollte durch die Hydrierung auch die Löslichkeit der Produkte geprüft werden und dadurch eine eventuell leichtere Trennung der

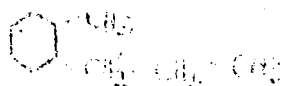
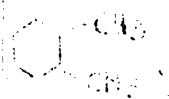
1. Bsp. c. der Benzolreihe mit der Gerinnungsreihe ablesen dann die
 Gerinnungsreihe. Bsp. Bz. pyrenol folgende Struktur aufweisen: z.B.



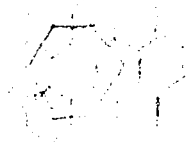
1. Bsp. d. der Pyren Reihe folgende Struktur aufweisen mit eingezeichneten
 Gerinnungsstruktur:



Den CH_2 -Gruppen bei den C_6 -Kohlenstoffen würde bei den Coronachemikalien
als C_6H_6 entsprechen, z.B.

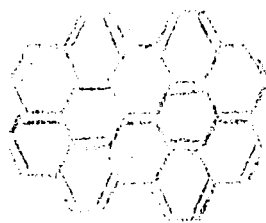


In diesen Strukturen, die nochmals aus den beiden erwähnten Aromaten
III und IV entstehen, sind die als Überlagerung des Coronas in Frage
kommenden Art der ersten Blick so, als ob der Kohlenwasserstoff (III) der
mehr symmetrisch gebaut ist, so als ob er die Zuehung zum noch das
Coronon als Grundstruktur hat, so wie es das Bild, wie erwähnt,
deuten kann die physikalischen und chemischen Eigenschaften mehr auf
das Dinaphthocoronon (IV) hin.



Die Farbe dieser höher als Coronon kondensierten Aromaten ist
schon eine Substanz, die stark gelblich bis rot gefärbt ist. Schon das Di-
naphthocoronon und das Dinaphthocoronon sind rot gefärbt. Der
Dinaphthocoronon-Kohlenwasserstoff, der vermutlich die Formel (XI) besitzt,
ist rot. Höher kondensierte Aromaten mit dem vierfachen Coronon-
plex scheinen schon in tiefere überzugehen. Die tiefe rote Farbe
des Aromaten XI kommt durch die Art der Strukturformel zum Ausdruck.
Zeichnet man die Doppelbindungen nach der Kekulé-Form ein und macht
sie symmetrisch wie möglich, so fallen die vielen chinoiden Bindungen
auf:

XI

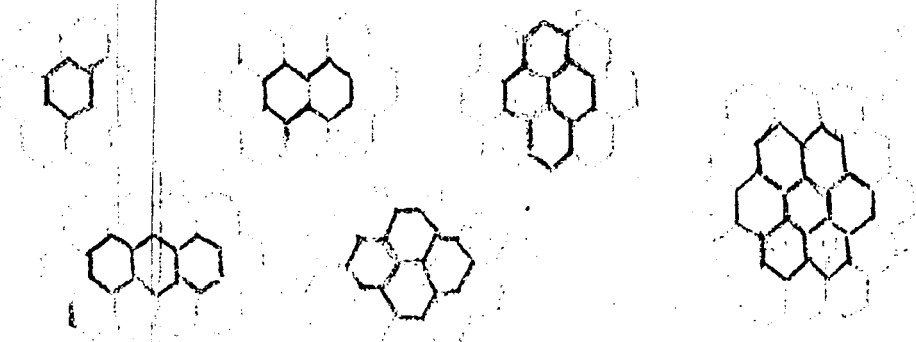


Farbtöne

6) Zur Konstitutionsermittlung der hochkondensierten Aromaten.

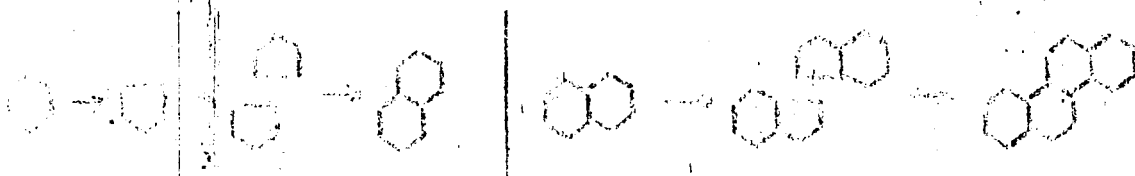
Die Konstitutionsermittlung der hochkondensierten Aromaten wird auf große Schwierigkeiten stoßen. Vielleicht wäre ein Weg gegeben, durch eine Hydrierung dieser Aromaten solche als anhydrierte Produkte herzustellen, die noch zum Teil aromatische Kerne besitzen, und diese Reaktionsprodukte durch Absorptionsspektren untersuchen, während z.B. bei der Coronenhydrierung mit H_2 Perhydrierung eintritt, wird bei der Hydrierung des Coronens mit H_2 der Kontakt der innere Benzolkern nicht anhydriert, bei höher kondensierten Aromaten scheint auch H_2 nur eine Teilhydrierung zu bewirken, wobei anzunehmen ist, daß zunächst nur die äußeren Ringe hydriert werden. Wird z.B. Coronen, dem noch geringe Mengen des Dinaphthocoronens anhaften, mit Schwefel und Wasserstoff bei hohem Druck und hoher Temperatur behandelt, so werden nur die äußeren Naphthoringe des Coronens hydriert, während das Coronen unverändert bleibt.

Zur der hochkondensierten Aromaten würde also je nach Struktur der aromaten verschäcckartige Kohlenwasserstoffgerüste übrig bleiben, die durch die Licht-Absorptionsanalyse zum Vorschein können. Voraussetzung ist, daß die teillösliche in der Lösung eine solche Löslichkeit besitzen, die es für die Licht-Absorptionsanalyse notwendig ist. Z.B. wird das Aromaten durch teillösliche hydrieren Substanzen, wie in der Zeichnung dargestellt, aus:



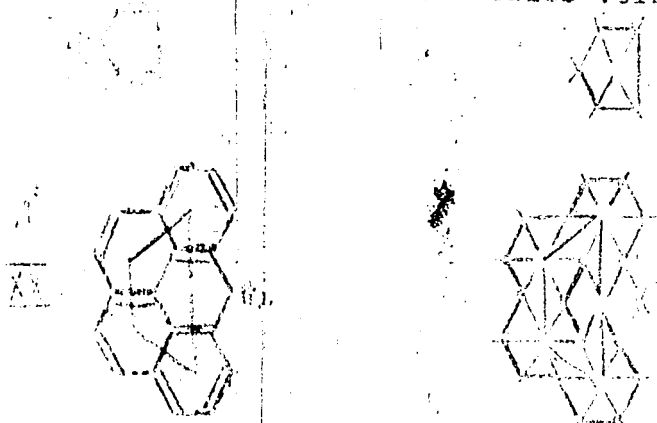
7) Hypothese über Bildung von hochkondensierten Aromaten aus Coronen.

Will man über den Reaktionsmechanismus der Bildung höher als Coronen kondensierter Aromaten aus Coronen eine Hypothese aufstellen, so könnte man auch hier die Benzolreihe zum Vergleich heranziehen. Es wurde schon dar. erinnert, daß bei der Druckhydrierung von Aromaten zu einem geringen Prozentsatz bimolekulare Produkte entstehen, und zwar über die Isomerisierung der 6er Ringe zum 5er Ring, sodaß z.B. aus Benzol naphthalinartige, aus Naphthalin chrysenartige Produkte gebildet werden.

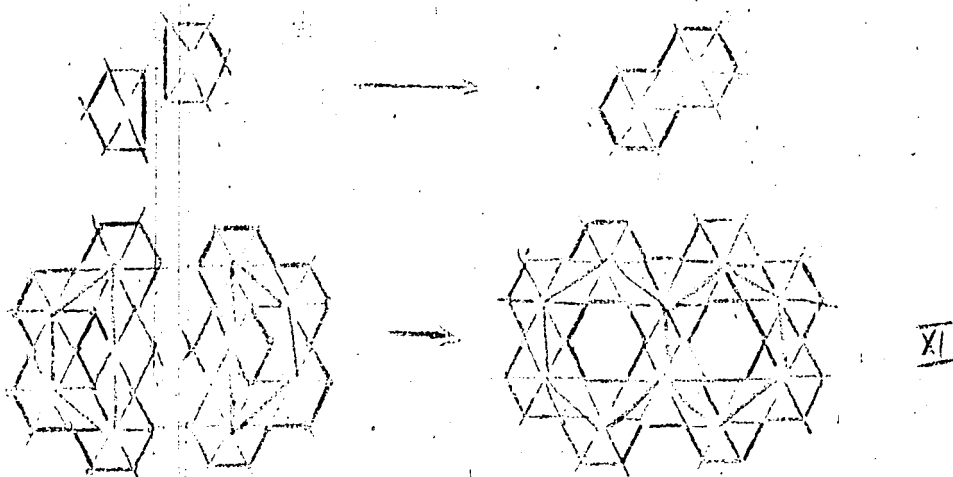


Also der Fünfring hat zum Teil das Bestreben, sich wieder in den Sechsering umzuwandeln.

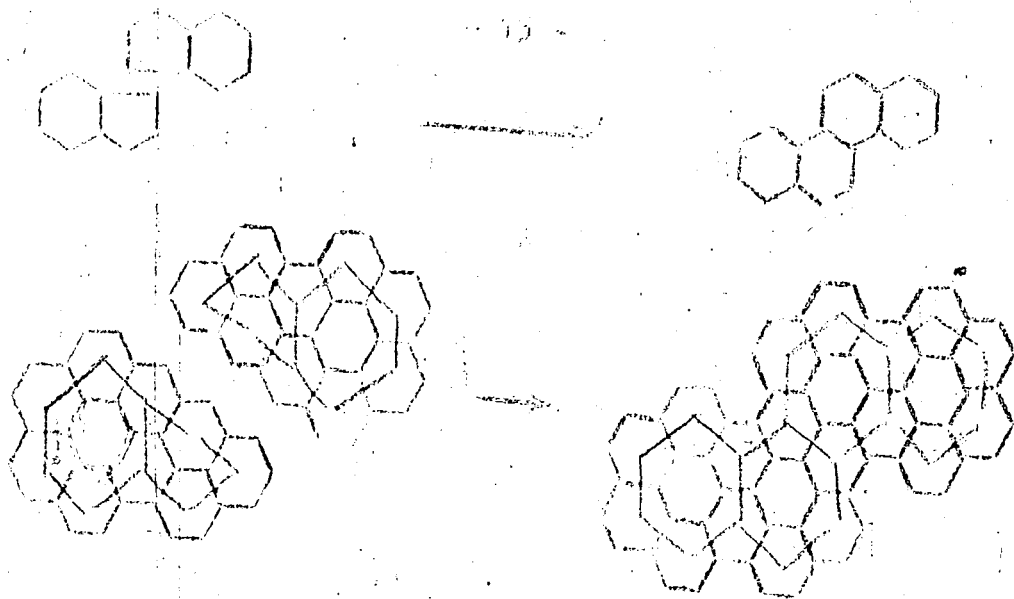
Konstruiert man vom Coronen ausgehend einen ähnlichen Reaktionsmechanismus, so könnte man sich folgende Struktur eines dem Fünfring entsprechenden Kohlenwasserstoffes vorstellen:



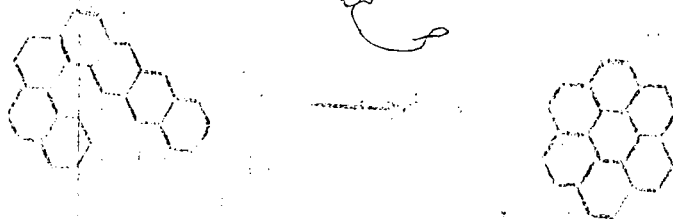
Dieser Kohlenwasserstoff XX ist bekannt als Naphtho-(2'.7' : 1.8)Anthracen. Zwischen dem Fünfring (Cyclopentadien) und dem Naphthoanthren besteht eine gewisse Ähnlichkeit. Nach der zentralischen Formulierung hat der Fünfring und ebenso der innere Benzolkern des Naphtho-Anthren nur 4 nach innen gerichtete Valenzen. Wie sich aus 2 Fünfringen durch Kondensation wieder 2 Sechsringe bilden, so würden sich aus 2 Molekülen Naphtho-Anthren 2 Coronenringe ausbilden, sodaß der schon erwähnte Aromat XI entsteht.



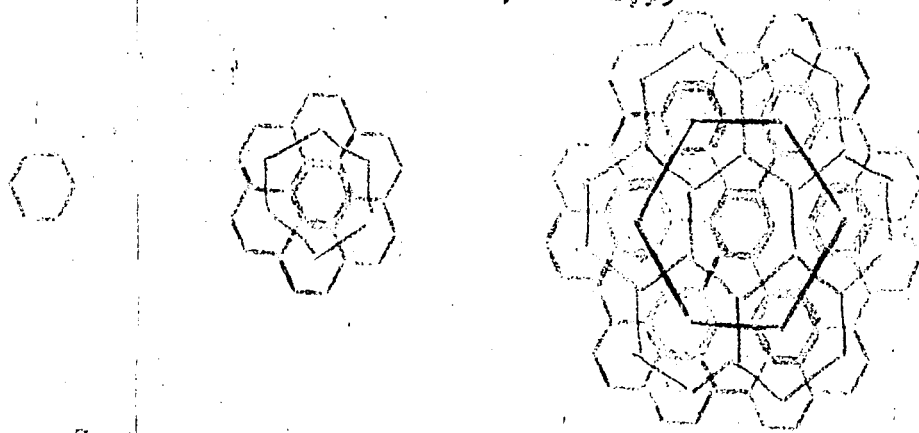
Wie weiterhin aus Naphthalin über das Inden des Chrysen entsteht, so würde aus dem Aromat XI über die Isomerisierung ein bimolekulares Produkt entstehen, das dem Chrysen entspricht. Die Reaktion sei schematisch durch folgende Strukturformel dargestellt:



In diesem Zusammenhang mit der Ausbildung des Coronarings sei noch erwähnt, daß Coronen und coronenartige Substanzen sich möglicherweise aus "linear" angeordneten Aromaten bilden können, die folgende Struktur haben:



Die aus Coronen als Grundmolekül . . . neuen . . . von Aromaten auf-
fassen kann, wo wir als nächsthöheres Grundmolekül einen weiteren
Rings als Aromat ablesen, der aus 6 Coronenkernen zusammengesetzt
(XXI), $C_{84}H_{24}$; $M = 1032$; $C = 97,67$; $H = 2,33$



Die innere Sechsecke der einzelnen Coronenkern wären dann durch die
Struktur bedingte Leerräume. Diese starke Auflockerung des Moleküls
würde dann zu der starken Adsorptionsfähigkeit des hochmolekularen Systems
wie z.B. aktive Kohle, beitragen.

gez. Boente.

Hochdruckversuche
Lu 558

VI 0.16

1367

1/ 23. Juli 1941 Ps/Pg

S 39

III D - 60

6.2.11 → J. H. W. G.
F. W. H.
H. W. H.
H. W. H.

Besprechung über

Kohlenoxyd - Wasserstoff - Synthesen.

Berlin, Länderbank, 1. Juli 1941

190291

Teilnehmerliste:

Dir. Dr. Bütetisch

Dir. Dr. Müller-Gunrad

Dir. Dr. Pier

Dr. Langheinrich, A. W. P.

Dr. Heintzeler, Rechtsabt. Lu

Dr. Jäckh, Patentabteilung Lu

Dr. Rheinfelder, Patentabteilung Lu

Dir. Dr. v. Staden, Leuna Werke

Dr. Braus, "

Dr. Hemming, "

Dr. Wenzel, "

Dr. v. Lom, "

Dr. Wietsel, Oppau

Dr. Scheuermann, Oppau

Dr. Duftschmidt, Oppau

Dr. R. Beckern, Hochdruckversuche Lu

Dr. Kühner, "

Dr. W. Jäckh, "

Dr. Michael, "

Dr. Peters, "

Besprechung
über
Kohlenoxyd-Wasserstoff - Synthesen.

Sachbearbeiterberichte.

Die Sachbearbeiter Dr. Michael, Dr. Duftschmidt, Dr. Scheuermann und Dr. Wenzel berichteten über den Stand ihrer Arbeiten:

I. Gaskreislauf und Schaumfahrweise.

Dr. Michael, Ludwigshafen.

Ursprünglich hatten die Arbeiten das Ziel, Benzine mit Eisenkontakten herzustellen. Eisenkontakte, die Temperaturen über 300°C erfordern, können in Röhrenöfen nicht gefahren werden. Im Gebiet von $300-350^{\circ}\text{C}$ besteht immer die Gefahr der Rußabscheidung.

Es wurde das Gasumwälzverfahren entwickelt, bei dem man mit viel kleinerer Kühlfläche als beim Röhrenofen auskommt, weil die Reaktionswärme durch einen Abhitzeessel ausserhalb des Reaktionsraumes abgeführt wird, bei dem mit einem Temperaturgefälle bis zu 50° gearbeitet werden kann, während im Röhrenofen nur wenige Grade zulässig sind. Bei Reaktionstemperaturen oberhalb 300°C werden im flüssigen Anfall $2/3$ bis $3/4$ Benzin erhalten. Es hat nach der Sauerstoffentfernung mit Tonerde eine O.Z. Research von 84 bis 85, enthält viel Olefine und ist nach einer Bleicherde-Raffination und Zusatz von α -Naphthol als Stabilisator lagerbeständig und in den Testen einwandfrei. $1/6$ des Anfalls besteht aus Dieselöl. Es enthält etwa $1\frac{1}{2}\%$ Sauerstoff und hat die

Ceten-Zahl 50 - 55. Außerdem wird 1 % Paraffin erhalten. Das neben flüssigen Produkten beim Gasumwälzverfahren gebildete Gas (etwa 30 % des Gesamtanfalls) enthält viel Äthylen, Propylen und Butylen.

Bei Versuchen in einem 800 bis 1000 Jato Umwälzofen, der sonst zufriedenstellend lief, stellte sich heraus, daß beim Übergang von den relativ engen Umwälzleitungen in den weiten Kontaktraum leicht störende Gaswirbelbildung auftritt, wenn dieser Übergang mit einer Richtungsänderung des Gasweges zusammenfällt. Bei Neukonstruktionen wäre diesem Umstand Rechnung zu tragen.

Für das Gasumwälzverfahren werden sehr feste Eisensinterkontakte verwendet. Fällungskontakte haben sich wegen ihrer Zerreiblichkeit nicht bewährt.

Als das Problem der Mittelölherstellung auftrat, wurde zur Schaumfahrweise übergegangen. Mit einem Eisenrot aus Carbonsäure-Eisen als Kontakt, der in Öl nachvermahlen wird, wird bei 240 - 250° mit guter Leistung ein besseres Mittelöl erhalten als beim Gasumwälzverfahren. Es wird auf möglichst olefinreiches Produkt gearbeitet. Das Dieselöl hat Cetenzahl 60 - 70.

Die Schaumfahrweise hat den Vorteil, nur sehr wenig Vergasung zu geben. Sie beträgt 3 - 8 % je nach Fahrtemperatur gegenüber 18 - 20 % beim Gasumwälzverfahren.

Das Verfahren kann im Rührofen ausgeführt werden, wobei man Stopfbuchsen Schwierigkeiten in Kauf nehmen muß. Technisch einfacher ist es, mit einer Schaumplatte zu arbeiten, wobei durch einen zusätzlichen Ölkreislauf ein Absinken des Kontaktes sicher verhindert wird. Der außerhalb des Reaktionsraumes liegende Teil des Ölkreislaufes kann zur Wärmeabfuhr und beim Anfahren zum Aufheizen benutzt werden.

Bei der Schaumfahrweise wurden z.B. erhalten:

30 Teile Benzin, 30 Teile Mittelöl und 40 Teile Paraffin, das zu 70 % zu Mittelöl aufgespalten werden kann. Oder man erhält bei etwas veränderten Bedingungen: 60 % Benzin, 30 % bis 350° und 10 % höhersiedende. Das bei 310° gewonnene Benzin hat O.Z. Research 90.

Für das Gasumwälzverfahren sind folgende Zahlen kennzeichnend:

Reaktionstemperatur 325°
 Leistung 0,8 kg Prod./Liter Kat./Tag
 Umsatz 91,5 % in zwei Stufen

Ausbeute Gesamtprodukt je Nm³ Idealgas 160 g
 davon sind 70 % = 112 g flüssig davon 7 % Alkohole + Säuren
 15 % Dieselöl 200-350°
 48 % Benzin bis 200

30 % = 48 g gasförmig davon 8 % Äthylen
 9 % Propylen
 3 % Propan
 8 % Butylen
 2 % Butan

= 100 % .

Vom C₄ sind 60 - 65 % Iso. Einschließlich Polymerisation beträgt die Ausbeute 142 g statt 112 g. Die 48 % Benzin können durch Tonerde-Raffination säurefrei und geruchlos gemacht werden. Die Ausbeute geht dabei von 48 auf 45 zurück.

Für die Schaumfahrweise auf Mittelöl wurden folgenden Zahlen genannt:

Reaktionstemperatur 240 - 250°
 Leistung 0,2 kg/Liter Schaumvol/Tag
 Umsatz 90 % (in 3 Stufen)

Ausbeute kg/Nm³ Idealgas 170 g flüssige und feste Produkte.
 Davon sind 4-5 % Alkohole im Produktwasser.

Der Ölanfall besteht zu

30 % aus Benzin
 30 % Mittelöl
 40 % Paraffin .

Hierzu kommen noch:

4-5 % Gasöl
 3 % Vergasung.

Wird mit der Schaumfahrweise auf Benzin gefahren, so ist, um eine hohe O.Z. zu erreichen, eine Reaktionstemperatur von 310° oder etwas tiefer erforderlich. Die Ausbeute ist dann 160 g.

Über die Untersuchung von Produkten, die Dr. Michael mit eigenen und Leuna-Kontakten hergestellt hat und die in Merseburg auf Alkoholgehalt untersucht wurden, gibt Dr. Wenzel folgende Zahlen:

	Schaumfahrweise Sumpphase	Gasumwälzverfahren Gasphase
Reakt.-Temp.	250°	195°
Kontakt	Michael Eisen-Sinter- kontakt	Merseburg Eisenschmelz- kontakt in Me reduziert
Alkohole	maximum bei 160°	max. 36 % in einer Frak- tion
in der W. sch- mittel-Fraktion	nicht über 12 %	26 bis 28 %
C ₈ bis C ₁₈		
Olefine in	60 - 65 %	40 - 50 %
C ₈ bis C ₁₈		

Es gilt als Regel, daß die Summe von Alkoholen plus Olefinen etwa konstant ist.

Dr. Wenzel teilt mit, daß Leuna neuerdings von der Ruhr-Chemie ein Produkt erhalten hat, das 80 % Olefine in der C₈ bis C₁₈ - Fraktion aufweist.

Dr. Michael berichtet noch kurz über Versuche mit dem Merseburg Synol-Kontakt nach der Schaumfahrweise bei 20 at und 210°C. Es wurden mit Leistung 0,15 ein Produkt mit folgenden Eigenschaften erhalten:

in Fraktion	220 - 250°	250 - 300°	300 - 350°
Alkohole	23 %	24 %	15 %
Olefine	36 %	30 %	27 %

II. ÖlkreislaufverfahrenDr. Duftschmidt, Oppau.

In den Jahren 1927 bis 1928 hat Dr. Linck Eisenschmelzkontakte entwickelt. Beim Arbeiten in der Gasphase unter hohem Druck ergaben sich damals Schwierigkeiten durch C-Abscheidung.

1934 wurden Versuche in flüssiger Phase aufgenommen und das Ölkreislaufverfahren entwickelt, bei dem Öl und Gas im Gleichstrom über fest angeordnetem Kontakt geleitet wurde. Wesentlich ist das Arbeiten in komplexer Phase, die durch Rückführung relativ leichtsiedender Ölanteile gewährleistet wird. Es wurde zunächst bei 100 at später bei Mitteldruck in 2 Stufen gearbeitet.

Bei 240° am Ofeneingang und 290° am Ofenausgang werden bei 50 % Umsatz in einer Stufe über beide Stufen je Normal m³ Idealgas 150 g Primärprodukt (flüssig + Gasol) folgender Zusammensetzung erhalten:

- 40 % Primärbenzin O.Z. 62 - 68, O.Z. + 0,1 Blei 85
2 % Sauerstoffgehalt, entferntbar durch
Wasserwäsche
- 20 % Mittelöl Cetenzahl 78
- 20 % Hartparaffin Schmelzpunkt 95°
- 15 % Gasol (ohne C₂) mit 85 % Olefinen
- 5 % Alkohole mit 25 % Methanol
50 % Äthanol
25 % höheren Alkoholen, Acetaldehyd, Aceton etc.

Die Leistung ist 30 g/Ltr. Kat./Std. = 0,76 /Ltr. Kat./Tag.

Mit steigendem Druck - es wurden Versuche bei 25, 100, 150 und 180 at ausgeführt - nimmt der Sauerstoffgehalt der Produkte zu, bei 180 at erhält man aber sehr viel Leichtsiedende und nur sehr wenig höhere Alkohole.

Um das Verfahren auf Alkoholproduktion umzustellen, ist es erforderlich, mit kleinem Umsatz und mit wasserstoffreichem Synthesegas zu arbeiten.

Bei einem CO/H_2 -Verhältnis 1 : 1, 180 at und 280 - 290° wurden bei 28 - 30 % Umsatz im Gesamtflüssiganfall 48,5 % Alkohole erhalten und zwar

8,5 % Methanol
21 % Äthanol
10 % Propanol
6,5 % C_4 bis C_{11} - Alkohole
2,5 % C_{12} bis C_{20} - Alkohole.

Die 33,5 % Kohlenwasserstoffe enthielten

26,5 % Benzin
3,5 % Mittelöl
3,5 % über 300°.

Von den 18 % Fettsäuren waren

11 % wasserlöslich
5 % C_5 bis C_{11}
2 % C_{12} bis C_{20} .

Die Alkohole im Anfall verschwinden

- a) bei hohem Umsatz
- b) bei C-Abscheidung am Kontakt.

III. Paraffinsynthese

Dr. Scheuermann, Ammoniaklaboratorium, Oppau.

Es wurde mit der Ruhr-Chemie-Apparatur gearbeitet und Kobalt-Kontakte entwickelt, die hohe Paraffinausbauten geben, worüber schon früher berichtet worden ist.

Das CO/H_2 -Verhältnis war dabei 1:2, der Druck 12 atü.

Später wurden Eisenfällungskontakte entwickelt, die schon unter 230° arbeiten. Z.Zt. sind schon Eisenkontakte vorhanden, die bereits bei 195° arbeiten.

Bei einer Stufe werden 70 - 75 g Produkt je Nm^3 Idealgas erhalten bestehend aus:

10 % Paraffin
15 % Mittelöl
15 % Benzin mit 3-5 % Alkoholen und 8-10% Ungesättigten.

Die berechnete Ausbeute (auf 100 % Umsatz) beträgt 130 bis 140 g je Nm³.

Bei 260° werden mit einem Eisenschmelzkontakt 75 - 80 % Olefine erhalten, von denen 15 - 20 % für die Oxoreaktion geeignet sind. Sie enthalten 90 - 95 % gerade Ketten. Aus den höheren Paraffinen können durch Kracken 70 % Mittelöl erhalten werden.

Kohlenwasserstoff

IV. Paraffin- und Synol-Synthese

Dr. Wenzel, Merseburg.

Im Jahre 1938 wurde angestrebt, das Ruhrchemie-Verfahren zu verbessern. Die Kalkulationen zeigten aber, daß das Verfahren immer teuer sein wird.

Man ging deshalb dazu über, auf Spezialprodukte hinzuarbeiten.

1.) Hartparaffin.

Es wurde ein Kobalt-, Aluminiumoxyd-, Zinkoxyd-Kontakt entwickelt, der bei 180 - 185° und 10 atü im Röhrenofen in einer Stufe 140 g Produkt je Nm³-Synthesegas lieferte, das 70 % Hartparaffin vom Schmelzpunkt 95° enthielt.

3.) Alkohole.

Mit Eisenschmelzkontakten (Ammoniakkontakt) wurden im Röhrenofen Produkte erhalten, die in den einzelnen Fraktionen im Durchschnitt enthielten:

	% Alkohole	% Olefine
100 - 200°	60	38 - 20
- 380°	50/65	30 - 20
- 440°	32	35 - 40 .

Der Anfall muß entsäuert werden, um in der Destillation Esterbildung zu vermeiden.

Die Geradkettigkeit der Alkohole und Olefine beträgt 80-85 %.

Für die Anlage in Auschwitz bietet das Verfahren den Vorteil leichter Umstellbarkeit von der Benzin + Dieselölfahrweise im Krieg, auf die Alkohol (Synol) - Fahrweise in Friedenszeiten.

Im einzelnen ergeben sich für die beiden Fahrweisen folgende Zahlen:

	Bi + Dieselöl		Alkohol (Synol)	
	3 Stufen		4 Stufen	
CO ₂ -Absorption	2 mal		3 mal	
Gas-Belastung	1 : 250		1 : 150	
Leistung t/fl.Prod./m ³ /Tg.	0,92		0,64	
Temperatur °C	220 - 245		190 - 220	
g fl. Prod. je m ³ Idealgas	140		160	
g Gasöl je m ³ Idealgas	14		15	
g Gesamt/m ³ Idealgas	154		176	
g Idealausbeute über Methanbilanz errechnet	181		190	
% Vergasung vom ang. Gas	8		5	
Produktzusammensetzung	%	Alkohole	%	Alkohole
bis 200	64 - 40	5 - 10	44	38
200 bis 300	18 - 30	3 - 8	18	56
300 bis 400	6 - 15	2 - 5	15	50 - 60
über 400	12 - 15	2 - 5	23	37

Das Verfahren kann im Ruhrofen-Mannesmann-Plattenofen, der großtechnisch erprobt und gut bewährt ist, ausgeführt werden. Man hat den Vorteil des ruhenden Kontaktes und keiner heißen bewegten Teile an der Apparatur.

Der Schmelzkontakt ist leicht herzustellen, sehr hart und unveränderlich und kann durch Umschmelzen leicht regeneriert werden.

Die Plattenöfen erlauben jederzeit auch eine Umstellung auf andere Kontakte z.B. die Oppauer oder Merseburger Kontakte zur Paraffin- bzw. Hartparaffinherstellung.

Um hohe Alkoholausbeuten zu erzielen, ist wesentlich,

- 1) niedrige Temperatur und vorheriges Überschwemmen des Kontaktes mit Wasserstoff,
- 2) kleiner Umsatz (die Alkohole werden bei höherer Temperatur wieder zerstört),
- 3) kurze Kontaktberührungszeit. (Die Alkohole werden über Eisenkontakt zersetzt. Man wird daher technisch nicht über 2 mm Kontaktschicht gehen.)

Die CO₂-Wäsche zwischen den einzelnen Stufen wird mit Druckwasser ausgeführt, wobei der CO₂-Gehalt des Gases von 15 auf 3 % zurückgeht. Aus der ausgewaschenen Kohlensäure werden nachträglich mit A-Kohle noch leichtsiedende Produktanteile zurückgewonnen.

Abschließend wies Dr. Michael noch auf Differenzen hin, die sich aus den verschiedenen Alkoholbestimmungen ergeben und einen direkten Vergleich der verschiedenen Verfahren erschweren.

Die Alkoholgehalte der Ludwigshafener Produkte mit Synolkontakt nach der Schaumfahrweise erreichen 75 - 80 % der Alkoholgehalte der in Leuna im Röhrenofen hergestellten Produkte, wenn die Analyse nach der gleichen Methode erfolgt.

Dr. Wenzel wies darauf hin, daß die Alkohole sich bei der Destillation zersetzen und darauf die Differenzen zurückgeführt werden können.

Dr. Michael hält eine Zersetzung der Alkohole bei der Destillation seiner Produkte für unwahrscheinlich, weil die Destillation bei 2 mm Vakuum erfolgt ist. Die Ursachen der unterschiedlichen Bestimmungen sollen in der nächsten Zeit geklärt werden.

Abschließend wurde noch die Patentlage eingehend besprochen.

Nach Beendigung der Besprechungen wurden auf Anregung von Herrn Dr. Pier gemeinsam mit den Sachbearbeitern in einer Tabelle (siehe Anlage) die Ergebnisse der verschiedenen Verfahren zum Vergleich nebeneinandergestellt.

Um einen richtigen Vergleich zu ermöglichen, erfordert dieses Zahlenmaterial aber noch verschiedener Ergänzungen und Korrekturen.

Die Tabelle wird deshalb den Sachbearbeitern zur Berichtigung zugeleitet.

In Merseburg ist jetzt eine Synthese-Anlage für 1 Tonne/Tag vorhanden. Eine größere Versuchsanlage für 10 000 Jato ist dort geplant. Herr Dr. Bütefisch regt an, in Merseburg auch einen Gasumwälzofen bzw. Schaumplattenofen (Michael) aufzustellen, um unter Mitarbeit von Dr. Michael dort Parallelversuche mit dem Merseburger Verfahren anstellen zu können. *Befehlender Angebot wurde auf Herrn Dr. Bütefisch gemacht*

Herr Dr. Pier wendet dagegen ein, daß er eine Konzentration der wenigen Arbeitskräfte, die in Lu für die Synthese-Versuchsanlage zur Verfügung stehen, auf diese Anlage für richtig hält und regt eine Aussprache in Leuna über die geplante Versuchsanlage an, an der auch die Ingenieure teilnehmen sollen.

gez. Paters

1. Tabelle.

- 1) Herr Dr. Michael hat schon einige Korrekturen angebracht.

Hochdruckversuche Ludwigshafen											
Michael											
Duftscheidt											
Wenzel											
Scheuermann											
Ammonlabor Op.											
Merseburg											
Oppau											
KW-Synthese Alkohol Sy											
Bi+Dieselöl Synol											
Paraffin											
Olefin											
Druck											
19-25 atü											
12 atü											
12 atü											
CO : H ₂											
1 : 0,72											
1 : 2											
Temperatur °C											
220-245											
190-220											
260											
Verfahren											
Gasphase											
Gasphase											
Eisenschmelzkontakt											
akt. FeOx Fällungs-kontakt											
Eisen-schmelz-kontakt											
1 (Labor-maßstab)											
1 (Labor)											
techn. ja											
techn. ja											
48 (1 Stufe) 60(1 Stufe)											
Primärprodukt je mm ² CO + H ₂ g flüssig											
140											
160											
75											
60											
g C ₃ O ₄ (% Olefine)											
16 (75%)											
-											
g O ₂ (% Olefine)											
-											
-											
ca. 10											
ca. 15											
Gasol + flüssig ber.											
181 g											
190 g											
ca. 170 g											
ca. 130 g											
Flüssig-Produkt % bis 200 (% Alkohole) 78 (30 %)											
15 (-)											
50 (2% Olef.)											
g 200-300 °C											
15											
15 (75% Olef. + 15% Alk.)											
g 300-350 °C											
15 (50-60%)											
35 (ca. 60% Olef. + ca. 10% Alk.)											
g 350-400 °C											
70 davon											
47 u. 450°											
g über 400 °C											
23 (37 %)											
0,7											
Leistung kg/Liter-Raum/Tag											
0,35-0,45											
0,7											
Gas-Durchsatz m ³ Gas/m ² Kat./Std.											
1 : 250											
1 : 180 bis 240											
1 : 480 2											

Hochdruckversuche
Lu 558.

19. Oktober 1942. Hl/Le.

Das Propan-Verfahren.

Die Anwendung von Propan als Raffinationsmittel von Erdöldestillaten und Erdölrückständen beruht darauf, dass es wie alle sogenannten selektiven Lösungsmittel eine gewisse Lösefähigkeit für bestimmte Anteile des Öles besitzt. Während im allgemeinen die selektiven Lösungsmittel, die heute in der Raffiniertechnik der Öle zur Anwendung gelangen, zufolge ihrer selektiven Lösekraft für H-arme Kohlenwasserstoffe diese in der kontinuierlichen Phase oder der gelösten Phase enthalten, tritt bei Anwendung von Propan das Umgekehrte auf, d.h. in der gelösten Phase sind nicht die H-armen, sondern die H-reichen paraffinischen Kohlenwasserstoffe enthalten. Man könnte daher auch für Propan sagen, dass es für Erdöle eine selektive Fällungskraft besitzt. Diese selektive Fällungskraft von reinem Propan nimmt mit steigender Temperatur zu. Man ist dadurch in der Lage, unter Anwendung von bestimmten Temperaturen auch ganz bestimmte Körperklassen aus dem Ölsystem zu entfernen. Bei gewöhnlicher Temperatur werden z.B. bei Anwendung bestimmter Mengenverhältnisse (im Allgemeinen 6 Vol.-Teile Propan auf 1 Vol.-Teil Erdölrückstand) lediglich die schwarzen Asphalte quantitativ und rein ausgefällt. Diese besitzen ein hohes spezifisches Gewicht von 1,030 bis 1,080 und haben einen hohen Erweichungspunkt von 60 - 100°C und gegebenenfalls auch über 100° bei Anwendung gewisser Öle. Alle übrigen Ölbestandteile bleiben bei gewöhnlicher Temperatur im Propan gelöst. Wird nun die Lösung auf eine höhere Temperatur gebracht, so nimmt das Propan den Charakter eines zweiten selektiven Lösungsmittels an, indem es jetzt eine andere Körperklasse nämlich die der Harze entfernt. Dieses Spiel der sprunghaften Temperatursteigerung kann man beliebig oft fortsetzen, bis man in die Nähe der kritischen Temperatur des Propanes (ca. 100°C) gelangt, wobei man für jede Temperaturstufe eine ganz bestimmte Ölklasse aus dem Öl zur Abscheidung bringt. So ist man in der Lage, durch stufenweises Arbeiten mit Propan aus einem Erdölrückstand nicht nur die Asphalte und Harze zu entfernen, sondern durch weitere stufenartige Temperaturerhöhung schliesslich das ganze Öl in Einzelfraktionen zu zerlegen, wobei die gelöste Phase immer das niedrigermolekulare und H-reichere Öl enthält als die gefällte Phase. Dieser Vorgang der selektiven Fällung von Ölen kann durch Druckerhöhung rückgängig gemacht werden, sodass man in der Lage ist, eine Fraktionierung von Ölen in Propanlösung durch Anwendung von hohem Druck und stufenartiger Druckentlastung und gleichzeitiger Temperaturerniedrigung zu erzielen. Letztere Fahrweise wird technisch nicht durchgeführt, während in Deutschland die bis jetzt errichteten Propan-Anlagen weitgehend von dem ersten Prinzip Gebrauch machen, zumal das Arbeiten mit Temperaturstufen für Deutschland geschützt ist, während die Anwendung von Propan in der Raffiniertechnik in Deutschland nicht generell geschützt ist im Gegensatz zu den meisten übrigen Ländern.

Das Propan hat aber noch eine weitere wichtige Eigenschaft. Während es für Paraffin in der Wärme eine so hohe Lösefähigkeit besitzt, dass dieses in allen Mengenverhältnissen mit Propan eine echte Lösung darstellt, nimmt diese Lösefähigkeit mit sinkender Temperatur rasch ab. Sie ist bei -40°, d.h. beim atmosphärischen Siedepunkt des Propanes praktisch gleich Null. Diese Eigenschaft des Propanes kann man

sich zunutze machen, paraffinhaltiges Öl zu entparaffinieren. Geht man von Erdölrückständen aus, so übernimmt hier das Propan eine dreifache Rolle, indem es nacheinander je nach der Temperatur 3 ganz verschiedene unerwünschte Stoffe aus dem Ölsystem entfernt,

- 1) den Asphalt bei gewöhnlicher Temperatur,
- 2) die Harzanteile und gegebenenfalls auch H-reichere aber sehr hochmolekulare Anteile bei etwas erhöhter Temperatur (bis etwa 70°)
- 3) das Paraffin bei -40°.

Ein gewisser Vorteil von Propan als Entparaffinierungsmittel ist, dass man die erforderliche Kälte auf direktem Wege erzielen kann, indem man aus der zu kühlenden Propanölsung geregelte Mengen von Propan je nach der gewünschten Kühlgeschwindigkeit zum Verdampfen bringt unter Ersatz des verdampfenden Propan durch flüssiges Propan. Die indirekte Kühlung fällt also in diesem Fall weg. Andere Vorteile liegen darin, dass die kalten Ölpropanlösungen sich mit sehr grosser Leistung gemessen an der Leistung von z.B. Benzol - Aceton filtrieren lassen. Die erreichten Stockpunkte sind als gut zu bezeichnen. Sie betragen sowohl im Fall der Entparaffinierung von Destillatölen als auch Rückstandsölen -18° und darunter.

Auch für die Gewinnung von oxydationsfähigen Paraffinen aus Braunkohlehydrierprodukten und auch aus Erdöldestillaten, die schwitzfähige Paraffine enthalten, ist das Lösungsmittel-Propan geeignet. Man muss in diesem Falle in 2 Stufen arbeiten, wobei die erste Stufe die Entparaffinierungsstufe, die zweite Stufe unter Anwendung neuer Propanmengen die Entölungsstufe darstellt. Die Anlage der Brabag in Zeitz ist für diese Fahrweise eingerichtet für die Verarbeitung von ca. 150 000 jato TTH-Abstreifer-Produkt, während die zweite in Deutschland gebaute Propanentparaffinierungs-Anlage in Litzkendorf einstufig arbeitet, also lediglich entparaffiniert. Die Kapazität dieser Anlage ist so bemessen, dass sie die aus 110 000 jato Nienhagener Öl erhaltenen Rohschmieröle entasphaltieren, entharzen und entparaffinieren kann.

Eine Entasphaltierungs- und Entharzungsanlage ist in Misburg bei der Nera in Betrieb. Die Kapazität dieser Anlage beträgt ca. 50 000 jato Vak.-Rückstand aus Nienhagener Erdöl. Sie ist für 2-stufige Fahrweise (Asphalt- + Harzstufe) eingerichtet.

Weiterhin wird in kurzer Zeit eine kleinere Entasphaltierungsanlage mit Propan in Betrieb genommen werden, und zwar in Mährisch-Ostau, während noch eine Reihe weiterer solcher Anlagen in Aussicht genommen sind.

gez. Eisenhut.

WINTERSHALL AKTIENGESELLSCHAFT

KASSE

Herrn

Direktor Dr. P i e r
I.G. Farbenindustrie A.G.
Ludwigshafen a.Rh.

Abschrift: Widerspruch! Anfordergeldbescheid, Kasse, Kasse 20/21, Kasse 12 132

1942 21/21/21

1942 21/21/21 1/21/21

1942 21/21/21

RF-B/3.

23.10.1941.

Sehr geehrter Herr Direktor,

in der Anlage übersenden wir Ihnen Abschrift unseres Schreibens, das wir heute an den Vorstand der I.G. Farbenindustrie z.H. des Herrn Direktor Dr. Bütetisch, Berlin, gerichtet haben, mit der Bitte um Kenntnisnahme.

Glückauf und Heil Hitler !
WINTERSHALL AKTIENGESELLSCHAFT

[Handwritten signature]

1 Anlage

Abschrift!

Wintershall Aktiengesellschaft Kassel

An den

Vorstand der I.G. Farbenindustrie AG
z.Hd.d.Herrn Dir.Dr.Bütefisch,
Berlin NW 7

Unter den Linden 82.

V.

23.10.1941

Betrifft: Unsere Schmierölfabrik auf Werk Lützkendorf.

Zu unserem ausserordentlichen Bedauern ist es Ihrem Personal auf unserem Werk Lützkendorf bisher nicht gelungen, die neue Schmierölfabrik in Betrieb zu setzen.

Wie Sie sich erinnern werden, hatten wir im Jahre 1937, als der Plan zum Bau der neuen Schmierölfabrik gefasst wurde, ursprünglich vor, bezüglich der Entasphaltierung und Raffination nach dem Duosol-Verfahren zu arbeiten und für die Entparaffinierung ein anderes bekanntes und betriebssicheres Verfahren (u.U. Schmitz-Kell) vorzusehen. Bei den Verhandlungen, die in den Monaten November und Dezember 1937 im Amt für deutsche Roh- und Werkstoffe stattfanden, wurden von seiten des Amtes Bedenken gegen die Verwendung der vorgeschlagenen Verfahren vorgebracht und gleichzeitig besonders auf Ihre Erfahrungen bezüglich der Verarbeitung von Rohölen auf Schmieröle hingewiesen. Es wurde seinerzeit weiter ausgeführt, dass die I.G. ja die bekannte Interessengemeinschaft mit den amerikanischen Firmen habe und uns ein erstklassiges Verfahren, nach dem auf wirtschaftlicher Grundlage die Entasphaltierung und Entparaffinierung sowie die Raffination vorgenommen werden könnten, durch Vermittlung des Amtes zur Verfügung stellen würde. Daraufhin sind noch im November und Dezember 1937 zwischen Ihnen und uns die Verhandlungen über den Abschluss eines Lizenz- und Bauvertrages geführt worden. Da uns auf unser Befragen von Ihren Herren in den verschiedenen Besprechungen immer wieder versichert wurde, dass sowohl das Verfahren der I.G. als auch das damit im Zusammenhang stehende Kellogg-Verfahren vollständig

23.10.1941

Vorstand der I.G. Farbenindustrie A.G., z.Hd.d.
Herrn Dir. Dr. Bütetisch, Berlin NW 7

1384

bekannt wäre und vor allen Dingen in Amerika in verschiedenen Anlagen mit bestem Erfolge liefen, hatten wir letzten Endes keine Bedenken, mit Ihrer Gesellschaft den Vertrag, über den schon Ende des Jahres 1937 grundsätzliches Einverständnis bestand, im Monat Mai 1938 schriftlich abzuschließen. Zuvor war auch noch von Ihrem Werk Ludwigshafen das auf unserem Werk Lützkendorf zur Verarbeitung vorgesehene Rohöl eingehend untersucht worden.

Wir sind dieses Engagement seinerzeit mit Ihnen eingegangen, obgleich unsere Verhandlungen mit der Firma Max B. Miller & Co., New York, der Lizenzgeberin für das Duosol-Verfahren, bereits im Oktober/November 1937 so weit gediehen waren, dass wir hier die Überzeugung gewonnen hatten, ein erstklassiges Verfahren zu bekommen. Wenn wir trotzdem, den Wünschen des Amtes für deutsche Roh- und Werkstoffe folgend, die Verhandlungen mit Miller abgebrochen haben, so geschah dies, weil wir auf Grund Ihrer Versicherungen als selbstverständlich voraussetzten, dass Ihre Gesellschaft in den Leistungen nicht hinter den Amerikanern zurückstehen würde.

Im I. Abschnitt (Lizenzvertrag) des angezogenen Vertrages haben Sie uns in § 3 eine Lizenz auf Ihre geschützten und ungeschützten, das sachliche Vertragsgebiet betreffenden Erfindungen und Erfahrungen erteilt, und zwar für eine Leistung von 50 000 - 60 000 Jato schmieröhlhaltige Destillate und Rückstände aus deutschem Rohöl. Ausserdem sind von Ihnen im Rahmen des Bauvertrages (II. Abschnitt) gleichzeitig folgende Aufgaben übernommen worden:

- a) die Ausarbeitung des Gesamtprojektes und die Lieferung der erforderlichen Apparatezeichnungen,
- b) die Einholung von Angeboten und ihre technische Bearbeitung bis zur Bestellreife,
- c) die Beratung der örtlichen Montageleitung,
- d) die Überwachung der Inbetriebsetzung der Anlage.

Hieraus geht hervor, dass Sie neben der Überlassung der Lizenz an uns auch uns gegenüber weitestgehend die Verantwortung für die Planung, den Bau und die Inbetriebsetzung der Anlage übernommen haben, umso mehr, als in Punkt 2 des § 1 des Bauvertrages noch folgendes ausgeführt ist:

"Die I.G. wird diese Arbeiten mit der Sorgfalt ausführen, die sie beim Bau ihrer eigenen Anlagen anzuwenden pflegt."

In den Monaten Mai und Juni des Jahres 1938 wurden die wichtigsten Aufträge vergeben. Es schwebte seinerzeit beiden Vertrags-

23.10.1941

Vorstand der I.G. Farbenindustrie AG, z. Hd. d.
Herrn Dir. Dr. Bütetisch, Berlin NW 7

1385

partnern vor, dass die Anlage etwa im April des Jahres 1939 fertiggestellt sein sollte, zum mindesten aber rechneten Sie und wir damit, dass die Anlage etwa ab Juli 1939 in Betrieb sein würde. Leider verzögerte sich die Montage erheblich. Um den Jahreswechsel 1939/40 schien die Anlage endlich einigermaßen fertig geworden zu sein. Wir mussten uns jedoch wundern, dass mit der Inbetriebsetzung selbst im Frühjahr 1940 noch nicht begonnen wurde. Bei den verschiedenen Nachfragen auf unserem Werk hörten wir wiederholt, dass von Ihren Ingenieuren und Chemikern Änderungen und Ergänzungen vorgenommen wurden, die anfangs nicht im Plan gestanden hatten. Auch andere Unstimmigkeiten wie Behltdispositionen hinderten die endgültige Fertigstellung. Auch durch die Kriegsverhältnisse, Betriebsstörungen, zeitweiligen Handwerker- und Energiemängel usw. lassen sich gewisse Verzögerungen erklären. Schliesslich gelang es gegen Oktober/November 1940, die Phenol-Anlage in Gang zu bringen, die erstmalig eine Anzahl Wochen durchlaufen konnte. Als es sich nun darum handelte, endlich auch die Propan-Anlage, also die Entasphaltierung und Entparaffinierung, in Betrieb zu setzen, stellten sich neue Schwierigkeiten heraus. Nachdem zwischendurch immer wieder Dichtungsschwierigkeiten eine Rolle gespielt hatten, deren Beseitigung erhebliche Zeit in Anspruch nahm, stellte sich zunächst heraus, dass in der Entasphaltierung durch Auftreten von Schäumen in den Propankolonnen ein regelmässiger Gang der Anlage nicht zu erreichen war. Die Beseitigung dieser Störungsquellen erfordert erneut viele Wochen. Wir glaubten endlich aus den Schwierigkeiten heraus zu sein und disponierten wieder einmal, wie schon mehrfach vorher, in Zusammenarbeit mit den verschiedenen Stellen in Berlin über die so dringend erwartete Schmierölerzeugung. Aber auch dieses Mal wurde es ein Misserfolg, weil jetzt Schwierigkeiten an den Filtern in der Entparaffinierung auftraten. Diese Störungen dauern wiederum schon Wochen an. Es ist zwar inzwischen von Ihrem Personal vieles versucht worden, die Fehler festzustellen und die Mängel zu beseitigen, ein Erfolg war diesen Bemühungen bisher jedoch nicht beschieden. Wir glauben annehmen zu müssen, dass die jetzigen Schwierigkeiten in der Entparaffinierung von ernsterer Natur sind. Aber selbst wenn es in absehbarer Zeit gelingen sollte, diese Störungen zu beseitigen, müssen wir nach dem bisherigen Verlauf der Dinge befürchten, dass die jetzigen Schwierigkeiten nicht die letzten sein werden, bevor

Entasphaltierung
Nov 41

4 23.10.1941

Vorstand der I.G. Farbenindustrie A.G., z.Hd.d.
Herrn Dir. Dr. Bütefisch, Berlin NW 7

1386

endlich einmal ein regelmässiger und wirtschaftlicher Betrieb erreicht wird.

Es bedarf keiner weiteren Ausführungen, dass uns durch diese Vorkommnisse, die sich nun schon über Jahre hinziehen, sehr grosse Kosten entstanden sind. Die weiteren Schäden sind ausserdem noch nicht abzusehen. Die Schäden betreffen aber nicht etwa nur die erhöhten Bau- und Betriebskosten, die wir laufend aufbringen müssen, vielmehr werden wir in noch viel stärkerem Masse durch den grossen Produktionsausfall betroffen. Dieser Produktionsausfall wiegt heute doppelt schwer, weil die hochwertigen Motoren- und Zylinderöle, die wir auf unserem Werk herstellen wollen, gerade jetzt im Kriege so ausserordentlich dringend benötigt werden. Alle diese Vorkommnisse können keinesfalls mit den durch den Krieg bedingten Verhältnissen entschuldigt werden; sie würden im Übrigen auch nicht entstanden sein, wenn wir, wie wir das seinerzeit beabsichtigten, das Duosol-Verfahren genommen hätten, weil dieses Verfahren damals schon mit demselben Öl, wie es uns zur Verfügung steht, in einer deutschen Raffinerie in Anwendung war und sich bestens bewährt hatte.

Wir müssen Ihnen unsere Besorgnisse darüber ausdrücken, dass unsere neue Fabrik u.U. auch in absehbarer Zeit noch nicht in Betrieb kommt und normal läuft. Diese Besorgnisse werden Sie, der Sie stärkstens daran interessiert sind, dass der Beweis für das Funktionieren Ihres Verfahrens auf wirtschaftlicher Grundlage bald erbracht wird, sich ebenfalls machen müssen, wenn Sie sich, wie in diesem Brief geschehen, den bisherigen Verlauf der Dinge vergegenwärtigen. Es ist unseres Erachtens jetzt an der Zeit, dass hier etwas Grundlegendes geschieht bzw. Sie mehr eingreifen, als das bisher geschehen ist. Die Überlegung, was zu tun ist, fällt in erster Linie in Ihren Aufgabenkreis, doch sind auch wir natürlich stärkstens daran interessiert, zumal ein Weg, den wir jetzt einschlagen wollten, indem wir das Öl zum Entparaffinieren zu einer Hamburger Firma schicken wollten, ebenfalls als gescheitert anzusehen ist. Wir bitten Sie, möglichst noch in der nächsten Woche eine Besprechung vorzusehen - uns wäre jeder Tag mit Ausnahme vom 27. Oktober recht - in der wir uns über diese Angelegenheit, insbesondere Ihre weiteren Pläne, aussprechen können. Wir betonen dabei, dass wir grössten Wert darauf legen, dass Sie in dieser Besprechung durch Ihre leitenden Herren vertreten sind, insbesondere durch Ihre Herren Direktor Dr. Bütefisch und Direktor Dr.

-5 - 23.10.1941

1387

Vorstand der I.G. Farbenindustrie A.G.z.Hd.
d.Herrn Dir.Dr.Bütefisch, Berlin NW 7

Pier. Von unserer Seite werden u.a. Herr Dr.Heinrich SchmidtI, der
Vorsitzer unseres Aufsichtsrates, und der mitunterzeichnete Rosterg
anwesend sein.

Herrn Direktor Dr.Pier haben wir Durchschlag dieses Briefes
nach Ludwigshafen zugehen lassen.

Wir sehen Ihren Terminvorschlägen für die Sitzung in der
nächsten Woche entgegen und empfehlen uns Ihnen mit

Heil Hitler!

WINTERSHALL AKTIENGESSELLSCHAFT

gez. 2 Unterschriften

D.Herrn Dir.Dr.Pier, Ludwigshafen.

17. Juni 1940/Pr.

H. Gohre

Über die ~~Hydrierung~~ ^{Hydrierung} einiger aromatischer
Kohlenwasserstoffe.

Naphthalin.

1. Hydrierung.

Bei der Hydrierung von Naphthalin mit Natrium in Amyl-
alkohol, ^{oder} mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor wird Tetra-
lin erhalten. Wird das Naphthalin und auch die Apparatur von
Schwefel befreit, dann ist auch die Hydrierung mit Platin mög-
lich. Mit sauerstoffreichem Platinmohr wird Tetralin erhalten,
mit sauerstoffarmen Dekalin; bei sehr viel Sauerstoff wird
ebenfalls Dekalin erhalten. Bei der Hydrierung mit Platin ent-
steht hauptsächlich cis-Dekalin, mit Nickel in der Dampfphase
hauptsächlich trans-Dekalin. Wird die Reduktion mit bei 280°
reduziertem Nickel bei einer Temperatur von 200° vorgenommen
so entsteht Tetralin, geschieht die Hydrierung aber mit bei
250° reduziertem Nickel bei einer Temperatur von 160°, so er-
hält man Dekalin. Tetralin wird in Gegenwart von 8 % Nickel
(bei 300-320° reduziert) bei 160° zu 90 % cis- und 10 % trans-
Dekalin hydriert. Die Hydrierung von Naphthalin mit komprimier-
tem H₂ in Gegenwart von Ni₂O₃ bei 260° liefert Tetralin, das
unter gleichen Bedingungen bei längerer Reaktionsdauer in Deka-
lin übergeht. Das mit Nickel unter Druck hergestellte techni-
sche Dekalin ist ein Gemisch der cis- und trans-Formen. In der

Hydriergeschwindigkeit scheint zwischen Nickel und Platin kein prinzipieller Unterschied zu bestehen. Nickel arbeitet bei der gleichen Katalysatormenge langsamer als Platin. Naphthalin wird wie auch Anthracen in Gegenwart von mit Nickel-carbonyl, Eisen-Cobalt-carbonyl, Bleitetraäthyl oder mit organischen Verbindungen des Zinns, Zinks oder Siliciums behandelten Metalldrahtnetzen oder -spiralen, hydriert. In gleicher Weise wirkt auch Ammoniumphosphormolybdat + Phosphorsäure.

Mit Legierungskatalysatoren werden bei 100 Atm Cyclohexan und Tetrahydronaphthalin erhalten, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Druck abhängig ist: Zur Hydrierung von 150 g Naphthalin werden

bei 50 Atm 120 Minuten gebraucht

" 120 " 29 " " "

Ausserdem wird bei wachsender Korngrösse des Katalysators die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt. Mit einem Ni-Co-Al-Katalysator mit 6 mm Korngrösse wird 1,5 mal soviel Zeit gebraucht wie bei 2,5 mm Korngrösse. Auch die Vorbehandlung des Katalysators spielt für seine Aktivität eine Rolle. Wird aus dem Katalysator mit KOH ein bestimmter Teil des Aluminiums entfernt, so wird seine Aktivität vergrössert. Von Co-Al-, Ni-Co-Si-, Ni-Co-Al- und Ni-Al-Katalysatoren hat nur Co-Si eine schlechte Wirksamkeit.

Die Hydrierung des Naphthalins in Gegenwart von MoS₃ (unter Ausschluss von Schwefel) führt zum Tetralin. Unterhalb 400° werden 80 % Tetralin erhalten. Ammoniak setzt die Wirksamkeit dieses Katalysators herab.

Wolframtodid fördert die Hydrierung von Naphthalin mehr als die Chloride von Al, Fe und Erdalkalien. Die Oxyde des W und Mo sind besser wirksam als die Sulfide, besonders geeignet ist Molybdänsäure. Bei 520° wird damit dreimal so viel hydriert wie mit W-Sulfid. Die Produkte enthalten nur wenig Dekalin sondern mehr Benzol und dessen Homologe.

2. Spaltende Hydrierung.

Bei der spaltenden Hydrierung in Gegenwart von Nickel bei 80 Atm Anfangsdruck und $460-500^{\circ}$ verhält sich Naphthalin stabiler als Tetralin, aber weniger stabil als Dekalin. Bei 100 Atm Wasserstoffdruck oberhalb 500° erhält man mit MoS und 2,5-3 % S oder WO₃ + S aus Naphthalin flüssige Kohlenwasserstoffe, die sich aus monosubstituierten Benzol-Kohlenwasserstoffen zusammensetzen. Mit NiO, CuO, Fe₂O₃, Mo₂O₃ und Fe (Autoklavenmaterial) entsteht Tetralin. Oberhalb 450° tritt auch hier Zersetzung zu Benzol-Kohlenwasserstoffen ein.

Die Hydrierung in Gegenwart von AlO₃ ist von teilweiser Spaltung und Kondensationsreaktionen begleitet. So entstehen bei $100-160^{\circ}$ Benzol, Naphthalinhydride, β,β -Dinaphthyl, Perylen, Tetramethylnaphthalin, Tetramethyl-dinaphthanthracen. Naphthalin lässt sich leichter hydrieren als Benzol was auf die bicyklische Struktur zurückzuführen ist. Der Wasserstoff greift zuerst an den C-Atomen an, die beiden Ringen angehören, dann tritt Umlagerung zu 1,4-Dihydro-naphthalin ein, das zum Tetralin hydriert wird.

Anthracen.

Die Reduktion von Anthracen mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol oder mit Natrium oder Calcium in Alkoholen liefert 9,10-Dihydro-anthracen. In Gegenwart von Natrium lässt sich Anthracen bei 460-470° zu Benzolkohlenwasserstoffen, Tetralin, Naphthalin, -Methyl- und β -Äthyl-naphthalin und in Tetrahydride der beiden letzteren überführen. Mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 160-170° erhält man ebenfalls 9,10-Dihydroanthracen, wendet man aber eine grosse Menge von rotem Phosphor bei 250° an, so erhält man ein Tetrahydrid, bei 200° fast ausschliesslich ein Oktahydrid. Anthracen lässt sich in Gegenwart von Nickeloxyd durch Erhitzen mit komprimiertem Wasserstoff stufenweise zum Tetra-, Dek- und Perhydrid reduzieren.

Bei 97 Atm Anfangsdruck und 200° entsteht in Gegenwart von 8 % Nickel (aus dem Nitrat bei 300-320°) Oktahydroanthracen und zwei isomere Perhydroanthracene. Nickel auf Bismstein hydriert Anthracen in der Gasphase zum Tetra- und Oktahydrid.

Mit Platinoxid-Platinschwarz als Katalysator entsteht in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren aus dem Anthracen das Oktahydro- und Perhydroanthracen.

Mit MoS₂ liefert das Rohanthracen Benzol, Toluol, Äthylbenzol, Naphthalin, Tetralin, Methyl- und Äthyl-naphthalin, Cyclohexan, Dekalin, hydriertes Anthracen und Phenanthren.

Phenanthren.

Von Natriumamalgam in siedendem Alkohol lässt sich Phenanthren nicht reduzieren. In siedendem Amylalkohol mit Natrium entsteht 9,10-Dihydro-phenanthren und Tetrahydrophenanthren. Mit Jodwasserstoffsäure und wenig rotem Phosphor bilden sich niedere Hydrierungsstufen, mit mehr Phosphor entstehen je nach der Menge höhere Hydrierprodukte bis schließlich zum Phenanthrenperhydrid. Durch Hydrierung von Phenanthren mit Platinschwarz in Äther erhält man Dihydrophenanthren. Mit Nickel bei 175° Dodekahydrophenanthren, bei 175-200° α -Tetrahydrophenanthren und bei 200° Dihydrophenanthren und Tetrahydrophenanthren. Phenanthren gibt in Gegenwart von 8 % Nickel (aus dem Nitrat bei 300-320° hergestellt) bei einem Anfangsdruck von 83 Atm bei 260° wenig Tetrahydrophenanthren, das mit dem gleichen Katalysator bei 87 Atm und 175° in Oktahydrophenanthren übergeht. Oktahydrophenanthren liefert bei 77 Atm Anfangsdruck und 160° Perhydrophenanthren. Phenanthren lässt sich durch wiederholtes Erhitzen in komprimiertem Wasserstoff mit NiO stufenweise bis zum Perhydrid reduzieren. Mit Palladium bildet sich bei 160° Tetrahydro- und Oktahydrophenanthren. Phenanthren lässt sich wie Fluoren bei hoher Temperatur mit MoO₃ hydrieren.

Pyren.

Bei der Reduktion von Pyren mit Natrium in Amylalkohol entstanden 3.4.5.8.9.10-Hexahydropyren und asym. Hexahydro