

Das folgende Verzeichnis der Bücher ist die Fortsetzung der  
 des oben in ...  
 des ...

Die ...  
 die ...  
 die ...

No.	Inhaltsangabe	g (Hb./Bd.)	Anteil	in %
1	10 in ... 1940 2/4 in ...	80	80,0	20 (9)
2	10 in ... 1940 2/4 in ...	80	80,0	20
3	Strategie in ... ... ...	80	80,0	20 (9)
4	Strategie in ... ... ...	80	80,0	20
5	10 in ... 1940 2/4 in ... ...	80	80,0	20
6	10 in ... 1940 2/4 in ... ...	80	80,0	20
7	Wörter in ... ... ...	80	80,0	20
Bei einer Synonymie ... ...				
8	(140 1) Strategie 1940 2/4	80	80,0	20
9	(140 5) Wörter 1940 2/4	80	80,0	20

Unter Berücksichtigung des oben genannten Umstandes ist es  
 eventuell anzunehmen, dass sich diese Substanz bei einer  
 im Vergleich mit der Probe aus dem Versuch (siehe oben) in  
 der gleichen Menge in Wasser und in Natriumchlorid-Lösung  
 verhalten. Bei dieser Annahme ein gewisser Verlust bei der in  
 Wasser gelösten Substanz zu erwarten. Im Hinblick auf die  
 oben erwähnten Werte 8 und 9) die Mischung aus 100 mg und 10 mg  
 Substanz mit 100 mg Wasser, bei deren Mischung die  
 Mischung aktivitätsmessung an erwarten, die sich aus den  
 Werten bei Mischung mit Nr. 4 bei verschiedenen Versuchsdauern  
 ableiten lassen.

21.2. Von einem durch eine stündliche Behandlung der durch  
 Wasser bereiteten Substanz (siehe oben) erhaltenen  
 Substanz bei weiterer Mischung (siehe unten) die  
 Mischung aus 100 mg und 10 mg, die in 100 mg  
 Substanz wurde, deren  $\lambda_{D,20}$  (Lösung) die die oben  
 erwähnte Aktivitätsmessung aus einem der 100 mg und  
 10 mg Substanz.  
 Der Mischung aus 100 mg und 10 mg Substanz die sich  
 in der Mischung der Substanz in 100 mg und 10 mg  
 Substanz befindet.

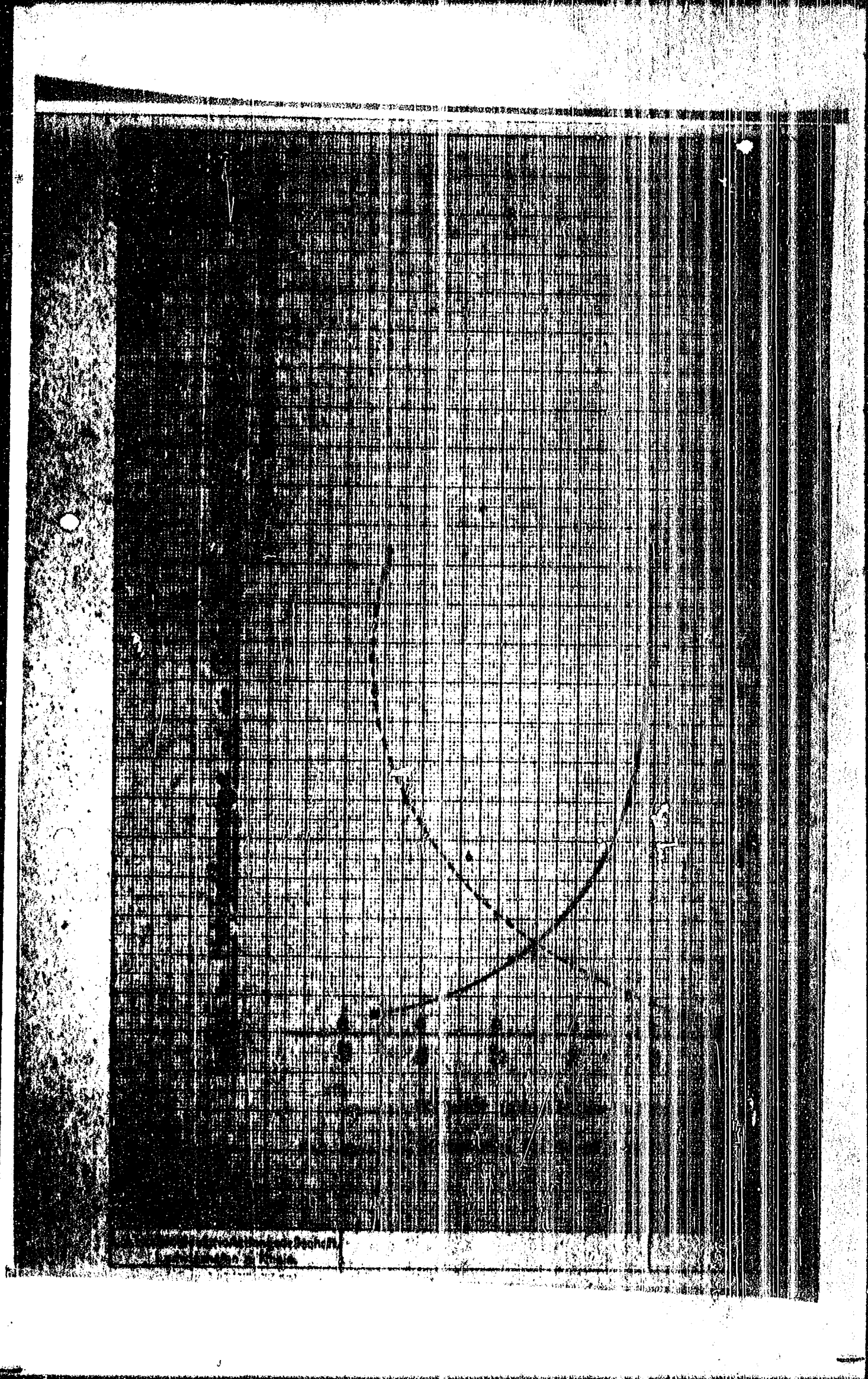
	aktivitäts	Spitzenwert
1000, Werte 730-735, die mit papulose	87.8	80
• • • unreguliert	87.0	80 (19)

21.3. Der Vergleichswert 730, der 877-880, ergibt sich  
 aus den Werten 87.8 und 87.0 ab. 730, der 877-880  
 zwischen 87.8 und 87.8 ab.







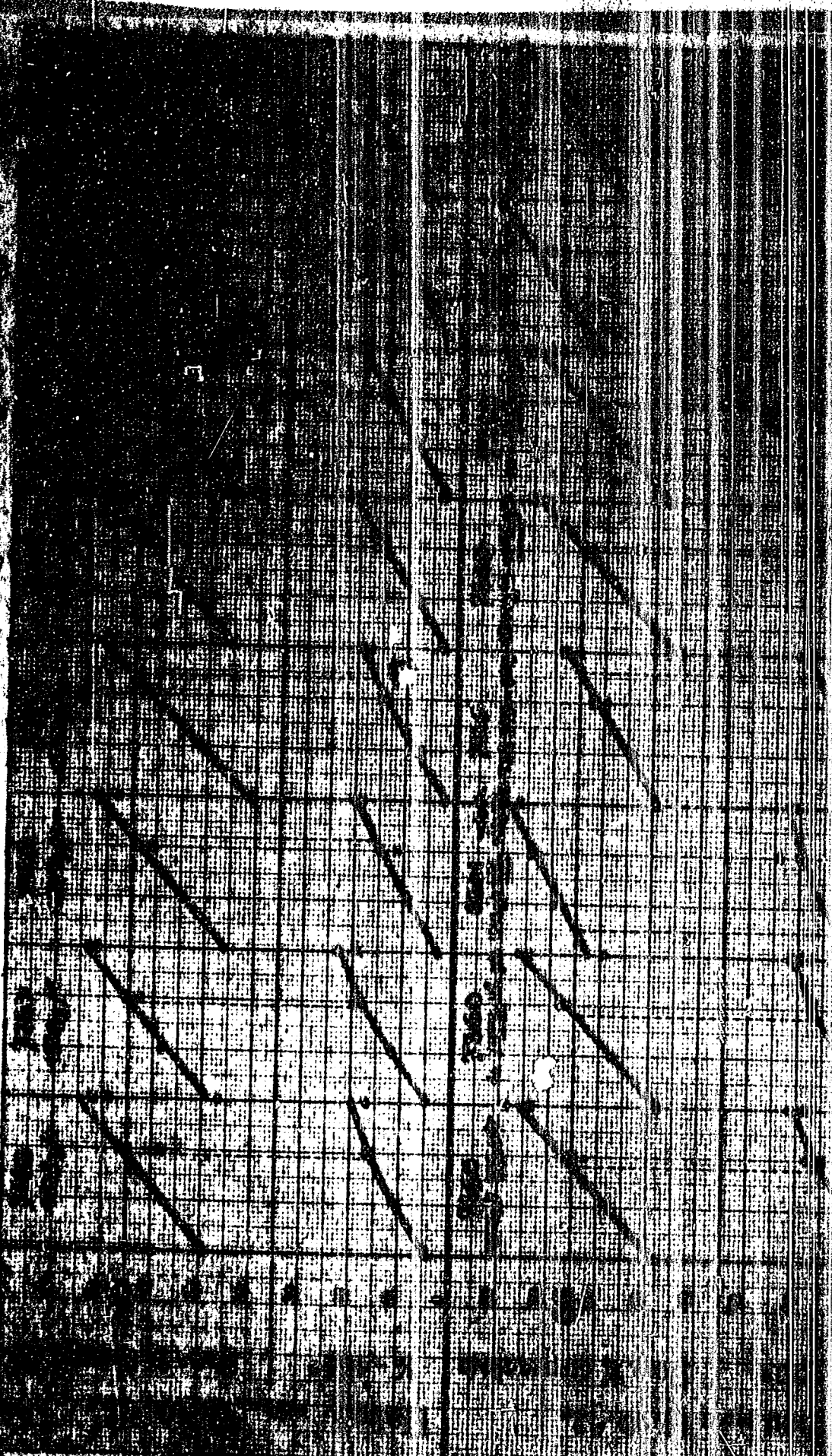


Diagr. I. Ofen 400

1

2

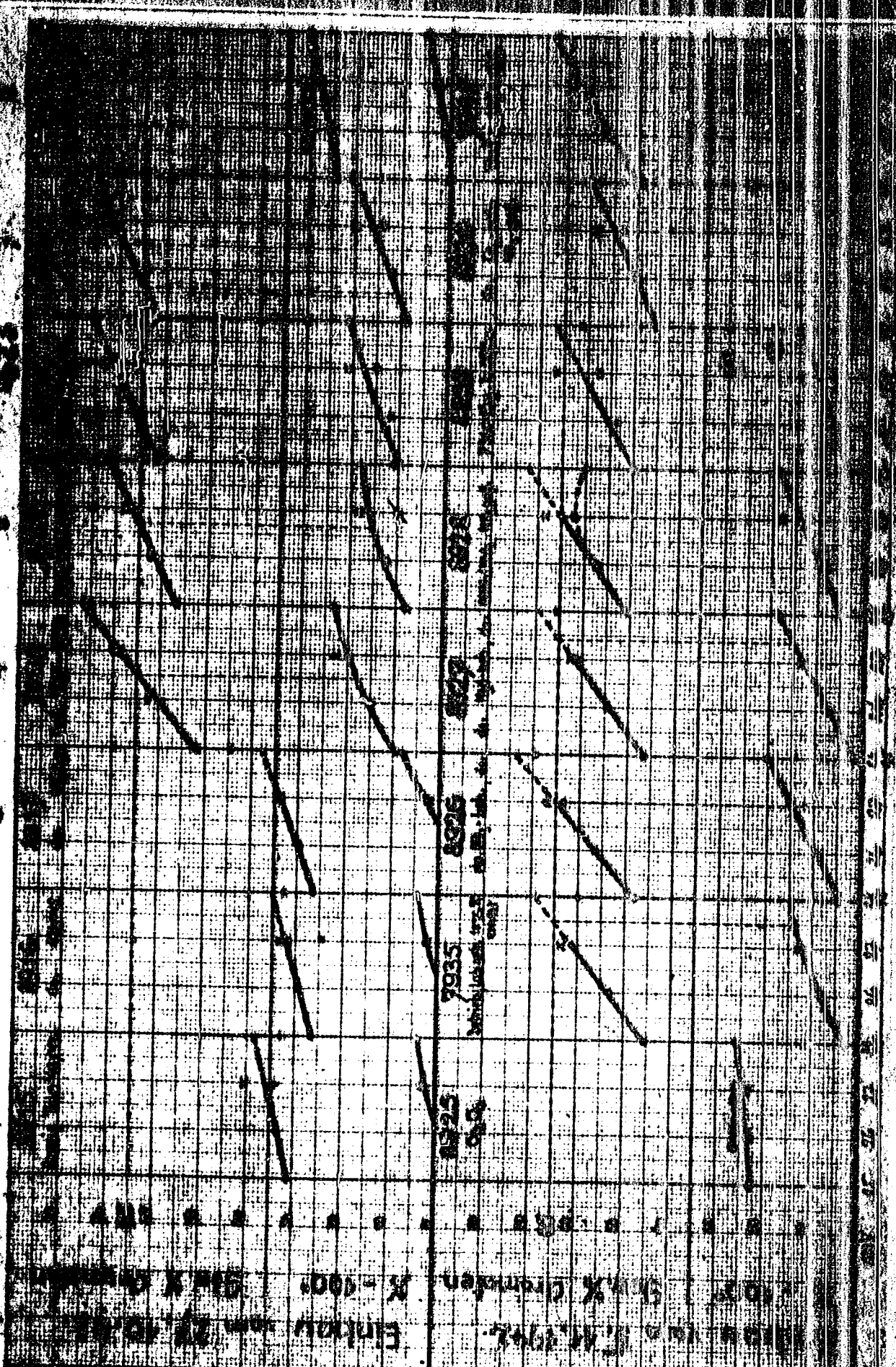
3



AG Farbenindustrie Aktien-Gesellschaft  
Ludwigshafen a. Rh.

Diagr. I Ofen 408.

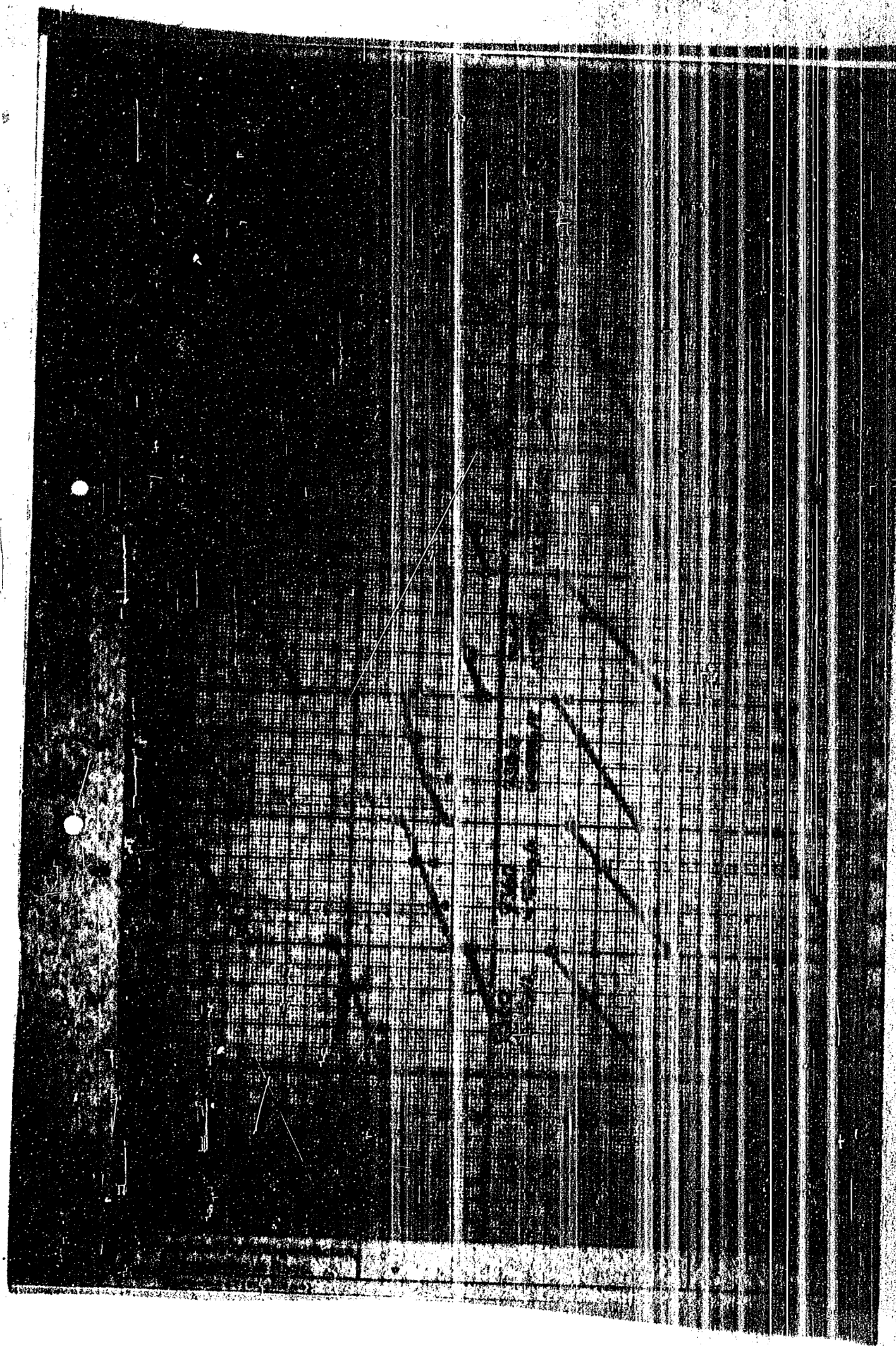
Ofen Nr. 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33



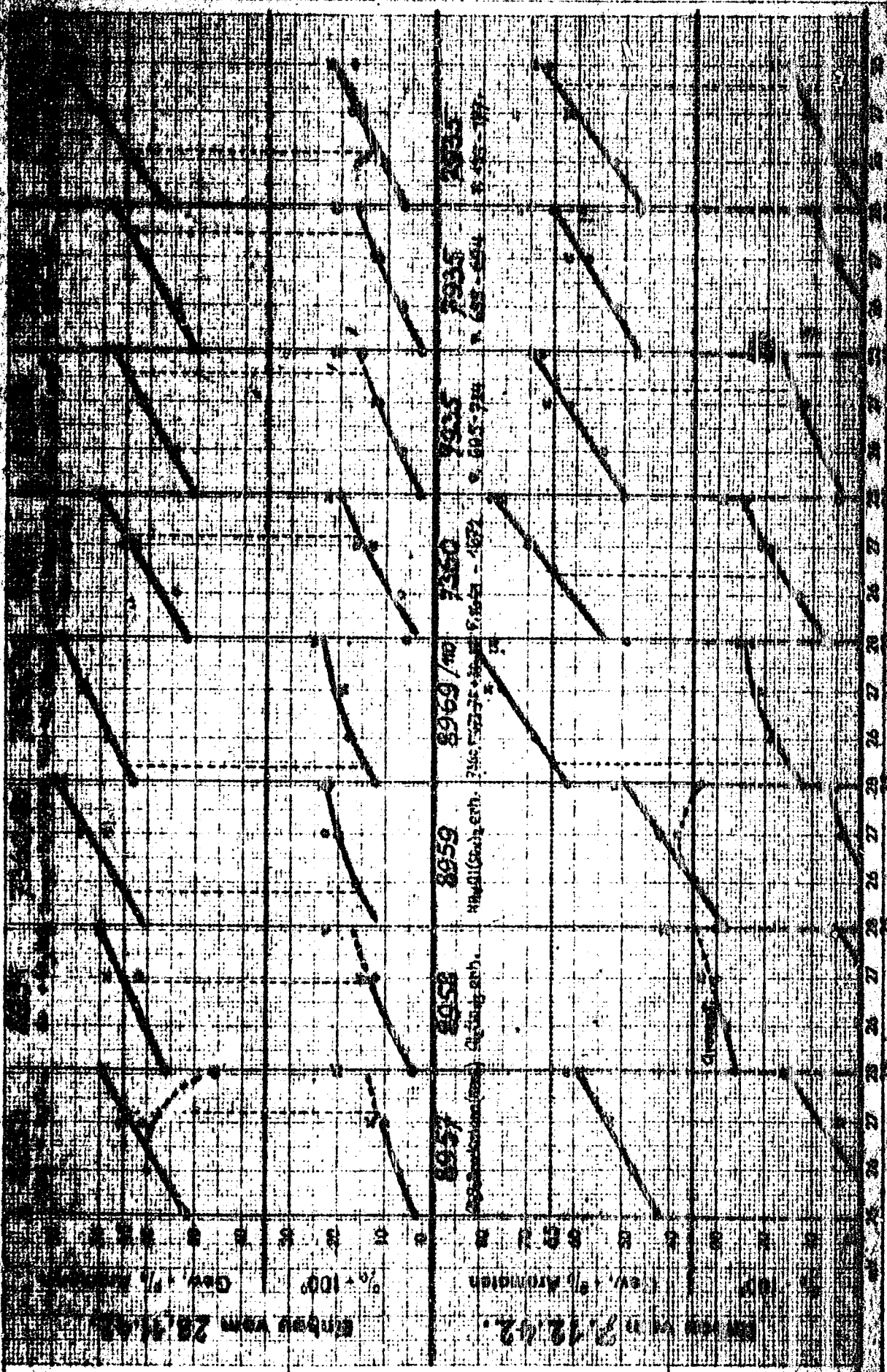
Q. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Formblatt A 4 T 2 (D) 252 mm





Mag. W. 10  
 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32



IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.

Dr. - Form 647 (10 x 25 mm)

THE

LIBRARY OF THE

UNIVERSITY OF

CHICAGO

SECRET

628 107

U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE

(B)

SECRET

U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE

SECRET

U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE

6

SECRET

SECRET

no

SECRET

no

[Large block of extremely faint and illegible text, possibly a list or table]

SECRET

U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE

SECRET

SECRET

no

SECRET

no

20964i

• • •

• 0 •

[The following text is extremely faint and largely illegible due to heavy noise and low contrast in the scan. It appears to be a list or a series of entries.]

6

0

Gen. V. D. ...

**THE FIRM**

11. **THE FIRM** is a partnership consisting of  
the following persons: **THE FIRM**  
of the County of **THE FIRM**  
State of **THE FIRM**

Form No. 620 - 631

UNTERSCHRIFT

0. JUNI 1948

102

(A)

VEREINIGTE VERBÄNDER DER DEUTSCHEN ARBEITSSCHAFTEN  
IN DER BRITISCHEN ZONE  
VEREINIGTE VERBÄNDER DER DEUTSCHEN ARBEITSSCHAFTEN  
IN DER BRITISCHEN ZONE

VEREINIGTE VERBÄNDER DER DEUTSCHEN ARBEITSSCHAFTEN  
IN DER BRITISCHEN ZONE

VEREINIGTE VERBÄNDER DER DEUTSCHEN ARBEITSSCHAFTEN  
IN DER BRITISCHEN ZONE

1) Die folgenden Punkte sind zu berücksichtigen als Hinweis für die  
Entscheidungen im Juli 1948 von Berlin.

20175

Die weitere Untersuchung der beim Aufheben am 19.10.1941  
gefundenen Stoffe (s. a. S. 1) die Hauptbestandteile eines (des) Stoffes  
sind in nachstehendem Stufenplan durch

- 1) die Bestimmung des Sauerstoff-, insbesondere des Stickstoffgehalts,
- 2) durch den Wasserstoffgehalt des Stoffes, charakteristisch durch  
den Schmelzpunkt,
- 3) durch seinen Schmelzpunkt, charakteristisch durch den  
Schmelzpunkt an einem Stoff,
- 4) durch seinen Schmelzpunkt.

Die weitere Untersuchung der beim Aufheben am 19.10.1941  
gefundenen Stoffe (s. a. S. 1) die Hauptbestandteile eines (des) Stoffes  
sind in nachstehendem Stufenplan durch

1) die Bestimmung des Sauerstoff-, insbesondere des Stickstoffgehalts,  
2) durch den Wasserstoffgehalt des Stoffes, charakteristisch durch  
den Schmelzpunkt,  
3) durch seinen Schmelzpunkt, charakteristisch durch den  
Schmelzpunkt an einem Stoff,  
4) durch seinen Schmelzpunkt.



[REDACTED]

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

[REDACTED]

[REDACTED]



Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

**THE UNITED STATES OF AMERICA**

**IN SENATE**

... ..

... ..

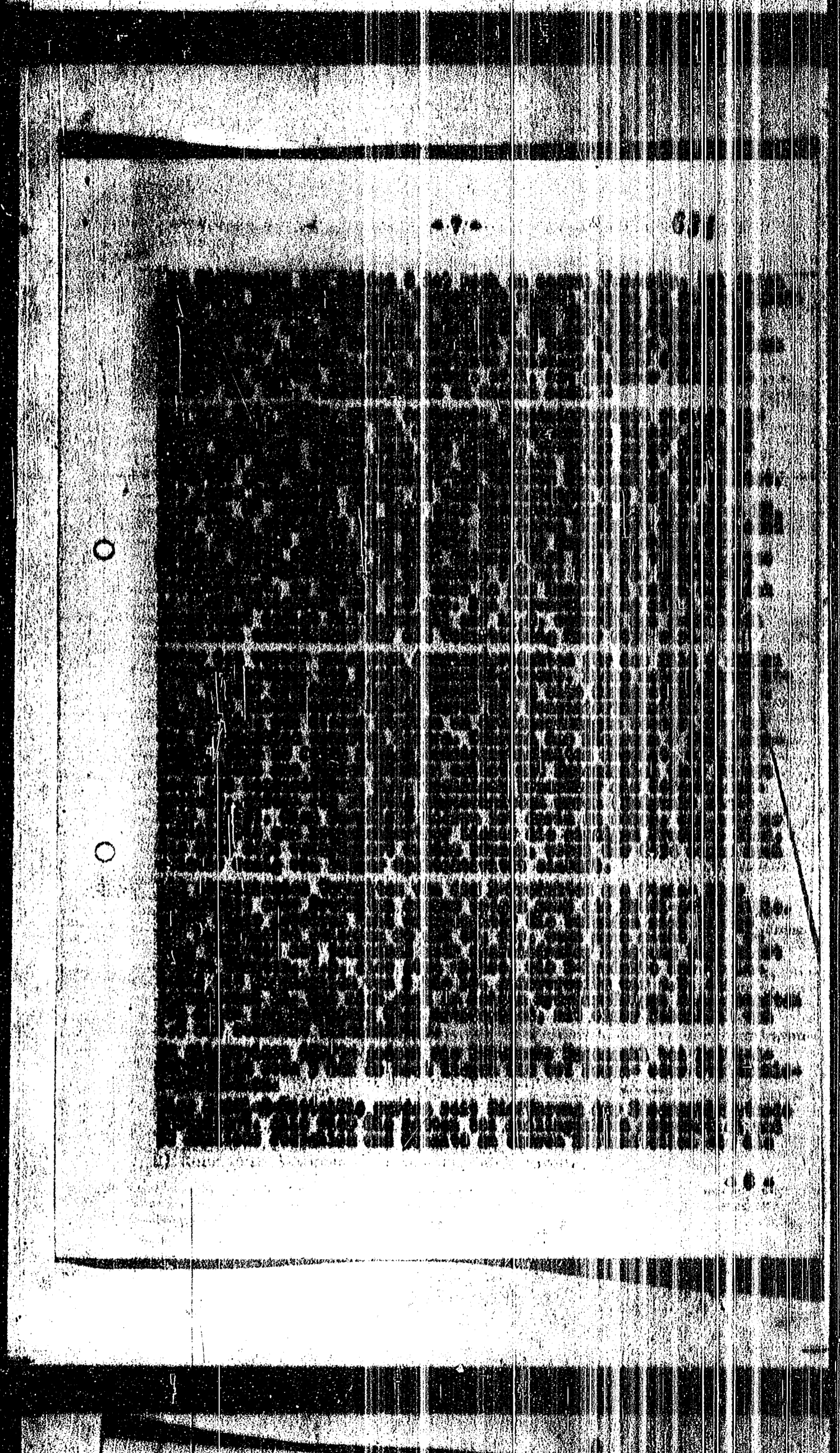
... ..

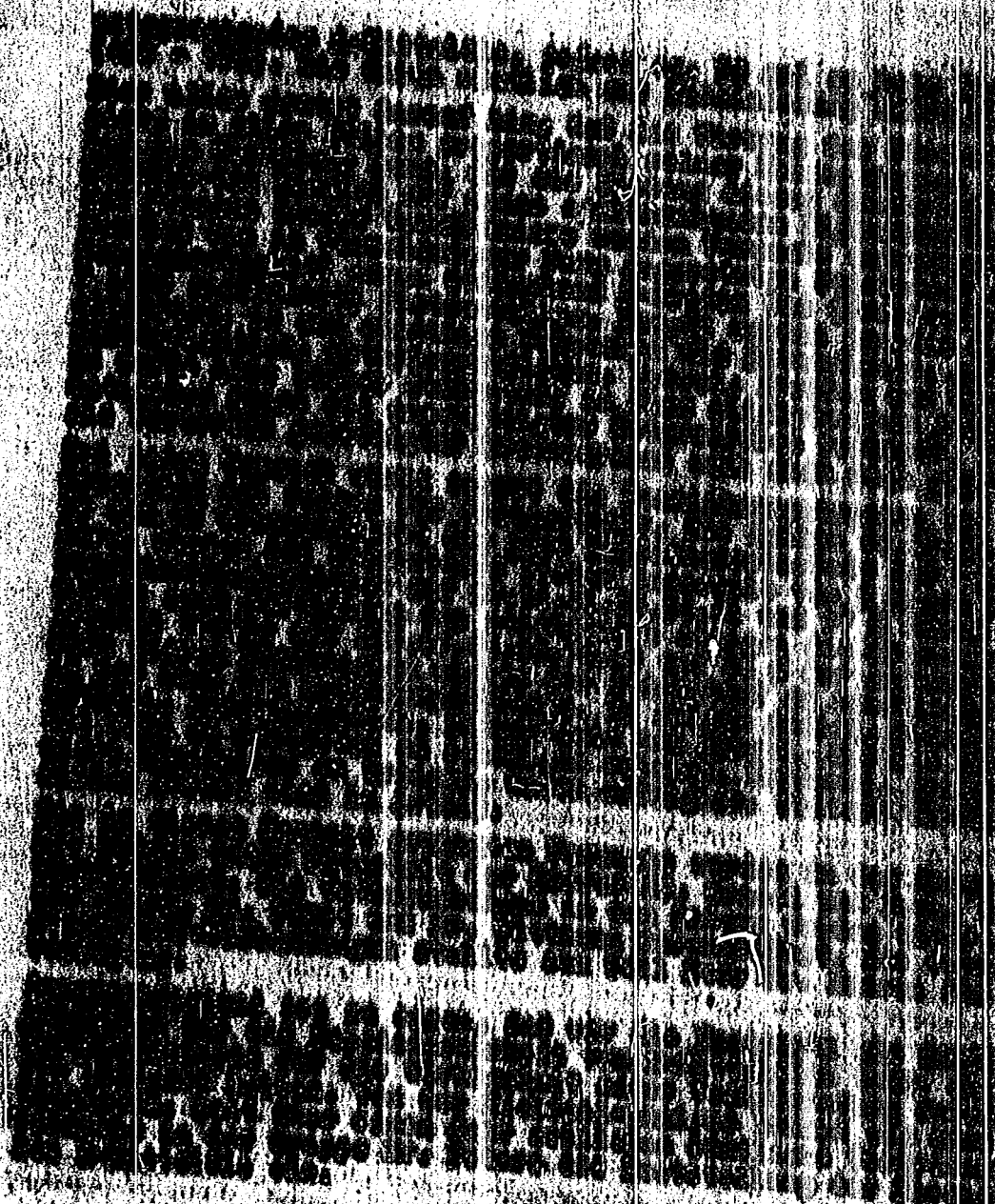
... ..

... ..

... ..

- 1) Die Zusammenhänge werden durch den Dr. G. ...
- 2) ... ..





CONFIDENTIAL

TITLE PAGE

1. Verarbeitung von Steinkohlenthe-  
praturer mit Steinkohlzusatz,  
The working of bituminous high temp-  
erature coal tar with additions of  
bituminous coal.

Frame Nos. 636 - 658

S-15/III-C-1

100-100000

20. 10. 1953

4/12

①

MEMORANDUM FOR THE DIRECTOR

SUBJECT: [Illegible]

1. [Illegible]

2. [Illegible]

3. [Illegible]

4. [Illegible]

5. [Illegible]

6. [Illegible]

7. [Illegible]

8. [Illegible]

9. [Illegible]

10. [Illegible]

11. [Illegible]

12. [Illegible]

13. [Illegible]

14. [Illegible]

15. [Illegible]

16. [Illegible]

17. [Illegible]

18. [Illegible]

19. [Illegible]

20. [Illegible]

21. [Illegible]

22. [Illegible]

23. [Illegible]

24. [Illegible]

25. [Illegible]

26. [Illegible]

27. [Illegible]

28. [Illegible]

29. [Illegible]

30. [Illegible]

31. [Illegible]

32. [Illegible]

33. [Illegible]

34. [Illegible]

35. [Illegible]

36. [Illegible]

37. [Illegible]

38. [Illegible]

39. [Illegible]

40. [Illegible]

41. [Illegible]

42. [Illegible]

43. [Illegible]

44. [Illegible]

45. [Illegible]

46. [Illegible]

47. [Illegible]

48. [Illegible]

49. [Illegible]

50. [Illegible]

ALL INFORMATION CONTAINED HEREIN IS UNCLASSIFIED

DATE 11/15/00 BY 60322 UCBAW/STP

EXEMPT FROM GDS

DATE 11/15/00 BY 60322 UCBAW/STP

EXEMPT FROM GDS

21456i



FINANCIAL STATEMENT

Item	1950	1951
Assets		
Cash	100.00	100.00
Accounts Receivable	50.00	50.00
Inventory	20.00	20.00
Prepaid Expenses	10.00	10.00
Other Assets	0.00	0.00
Liabilities		
Accounts Payable	30.00	30.00
Notes Payable	10.00	10.00
Other Liabilities	0.00	0.00
Equity		
Capital	100.00	100.00
Reserves	0.00	0.00
Other Equity	0.00	0.00

Item	1952	1953
Assets		
Cash	120.00	120.00
Accounts Receivable	60.00	60.00
Inventory	25.00	25.00
Prepaid Expenses	12.00	12.00
Other Assets	0.00	0.00
Liabilities		
Accounts Payable	35.00	35.00
Notes Payable	12.00	12.00
Other Liabilities	0.00	0.00
Equity		
Capital	120.00	120.00
Reserves	0.00	0.00
Other Equity	0.00	0.00

Die folgenden Angaben sind für die Berechnung der  
 ...  
 ...  
 ...

**2. Berechnung des ...**

Die folgenden Angaben sind für die Berechnung der ...  
 ...  
 ...

Grundbesitz		100	
ohne Abschreibung		100	
Belastung (A + B)		0,0	
Schweröl in Siphon	10	0,0	
Vergütung	10	0,0	
Abzug von Asphalt des Hauses	10	0,0	
Schweröl von Öl des Abzuges	10	0,0	
nach Berechnung des Rohwertes:			
Belastung		0,0	
Schweröl in Siphon	10	0,0	
Vergütung	10	0,0	
Siphon	10	0,0	
Summe			

1) erstellt: 20001 Major von 12.11.48.

Das 1934 (Bilanz 1) der ...  
 ...  
 ...

Das 1935 (Bilanz 2) der ...  
 ...  
 ...

Das 1936 (Bilanz 3) der ...  
 ...  
 ...

Stammkapital a. Bilanz	10	1000	
Stammkapital a. GuV	10	1000	
Reservefonds a. GuV	10	0,00	
Stammkapital	10	0,00	
Das 1934 GuV a. Bilanz		1000	
Beleg (1934 + 1935)		1000	
Beleg in Bilanz	10	1000	
Vergleich	10	1000	
Stamm v. Kapital des GuV	10	1000	
Stamm v. Bilanz des GuV	10	1000	
Das 1936 GuV a. Bilanz		1000	
Beleg		1000	
Vergleich	10	1000	
Stammkapital	10	1000	
Bilanz Nr.		10	

1) a.B. 2 1936, GuV-stellg. 1936, von 7.4.48 und Bilanz von 20.4.48.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

THE UNIVERSITY OF MICHIGAN LIBRARY

0

0

**II. VERFAHREN**

1. **PROBENNAHME**  
Die Probenahme erfolgt an 100 g des zu untersuchenden Materials.  
Die Probenahme erfolgt in 10 g Schritten.  
Die Probenahme erfolgt in 10 g Schritten.

**III. AUSWERTUNG**

**1. BERECHNUNG**

1.1. **PROBENNAHME**  
Die Probenahme erfolgt an 100 g des zu untersuchenden Materials.  
Die Probenahme erfolgt in 10 g Schritten.  
Die Probenahme erfolgt in 10 g Schritten.

2) Elementarbestandteil



19.9.41 ...  
...  
...

19.9. 19 ...  
...  
...

19.9. ...  
...  
...

19.9. 05 ...  
...  
...  
...  
...

19.9. ...  
...  
...  
...  
...

Analyse	g Nester	g (siehe S. 2)	...
...	2,2	26,7	...
...	0,9	10,0	...

19.9. ...  
...  
...  
...  
...

... (faded text) ...

... (faded text) ...

26.9. ... (faded text) ...

27.9. ... (faded text) ...

28.9. ... (faded text) ...

... (faded text) ...

... (faded text) ...

... (faded text) ...

29.9. ... (faded text) ...

30.9. ... (faded text) ...

31.9. ... (faded text) ...

1.10. ... (faded text) ...

... (faded text) ...

2.10. ... (faded text) ...



5.6. Durchschnitt wurde auf 2,9 kg Fleisch, Fleisch o. 200

6.6. Die Fleischmenge des Versuches hat sich zwar im Laufe des Versuches (10.6.) um ein geringes vermehrt, die Fleischmenge ist aber im Vergleich zum 5.6. um 0,1 kg weniger.

7.6. Der Ofen war nicht mehr so unruhig wie vorher. Die Temperatur lag bei 29,7 Grad Celsius, was auf einen Ofen mit 29 Grad Celsius hinweist.

8.6. Die Fleischmenge wurde auf 2,9 kg Fleisch, Fleisch o. 200

9.6. Der Ofen war nicht mehr so unruhig wie vorher. Die Temperatur lag bei 29,7 Grad Celsius, was auf einen Ofen mit 29 Grad Celsius hinweist.

10.6. Die Fleischmenge wurde auf 2,9 kg Fleisch, Fleisch o. 200

11.6. Die Fleischmenge wurde auf 2,9 kg Fleisch, Fleisch o. 200

12.6. Die Fleischmenge wurde auf 2,9 kg Fleisch, Fleisch o. 200

13.6. Die Fleischmenge wurde auf 2,9 kg Fleisch, Fleisch o. 200

14.6. Die Fleischmenge wurde auf 2,9 kg Fleisch, Fleisch o. 200

Das Unternehmen ein...  
viele...  
...

Stapel	2	21	21
Sten	0 500	20 000	20 500
Abschleifer	2 500	2 500	2 500

...

Seite 10 - 4

- 2 Silicium
- 3 Eigenschaften der Rohstoffe
- 4 Bestimmungsmethoden
- 5 Untersuchungen der Schmelzreaktionen
- 6 Metalluntersuchungen
- 7 Nichtmetalluntersuchungen
- 8 Metalluntersuchungen
- 9 Phosphorbestimmung
- 10 Identifizierung
- 11 Verteilung des Silicium im Schmelzen
- 12 Bestimmungsmethoden
- 13 In Abwesenheit gelöste Stoffe

123	...	...
127	...	...
133	...	...
139	...	...
145	...	...
151	...	...
157	...	...
163	...	...
169	...	...
175	...	...

Vertical text on the left side of the table, possibly a column header or index.

Vertical text in the middle of the table, possibly a column header or index.

Vertical text on the right side of the table, possibly a column header or index.

Vertical text on the far right side of the table, possibly a column header or index.

Small circular mark on the left margin.

Small circular mark on the left margin.

1	...	...	...	...	...	...	...
2	...	...	...	...	...	...	...
3	...	...	...	...	...	...	...
4	...	...	...	...	...	...	...
5	...	...	...	...	...	...	...
6	...	...	...	...	...	...	...
7	...	...	...	...	...	...	...
8	...	...	...	...	...	...	...
9	...	...	...	...	...	...	...
10	...	...	...	...	...	...	...
11	...	...	...	...	...	...	...
12	...	...	...	...	...	...	...
13	...	...	...	...	...	...	...
14	...	...	...	...	...	...	...
15	...	...	...	...	...	...	...
16	...	...	...	...	...	...	...
17	...	...	...	...	...	...	...
18	...	...	...	...	...	...	...
19	...	...	...	...	...	...	...
20	...	...	...	...	...	...	...
21	...	...	...	...	...	...	...
22	...	...	...	...	...	...	...
23	...	...	...	...	...	...	...
24	...	...	...	...	...	...	...
25	...	...	...	...	...	...	...
26	...	...	...	...	...	...	...
27	...	...	...	...	...	...	...
28	...	...	...	...	...	...	...
29	...	...	...	...	...	...	...
30	...	...	...	...	...	...	...
31	...	...	...	...	...	...	...
32	...	...	...	...	...	...	...
33	...	...	...	...	...	...	...
34	...	...	...	...	...	...	...
35	...	...	...	...	...	...	...
36	...	...	...	...	...	...	...
37	...	...	...	...	...	...	...
38	...	...	...	...	...	...	...
39	...	...	...	...	...	...	...
40	...	...	...	...	...	...	...
41	...	...	...	...	...	...	...
42	...	...	...	...	...	...	...
43	...	...	...	...	...	...	...
44	...	...	...	...	...	...	...
45	...	...	...	...	...	...	...
46	...	...	...	...	...	...	...
47	...	...	...	...	...	...	...
48	...	...	...	...	...	...	...
49	...	...	...	...	...	...	...
50	...	...	...	...	...	...	...
51	...	...	...	...	...	...	...
52	...	...	...	...	...	...	...
53	...	...	...	...	...	...	...
54	...	...	...	...	...	...	...
55	...	...	...	...	...	...	...
56	...	...	...	...	...	...	...
57	...	...	...	...	...	...	...
58	...	...	...	...	...	...	...
59	...	...	...	...	...	...	...
60	...	...	...	...	...	...	...
61	...	...	...	...	...	...	...
62	...	...	...	...	...	...	...
63	...	...	...	...	...	...	...
64	...	...	...	...	...	...	...
65	...	...	...	...	...	...	...
66	...	...	...	...	...	...	...
67	...	...	...	...	...	...	...
68	...	...	...	...	...	...	...
69	...	...	...	...	...	...	...
70	...	...	...	...	...	...	...
71	...	...	...	...	...	...	...
72	...	...	...	...	...	...	...
73	...	...	...	...	...	...	...
74	...	...	...	...	...	...	...
75	...	...	...	...	...	...	...
76	...	...	...	...	...	...	...
77	...	...	...	...	...	...	...
78	...	...	...	...	...	...	...
79	...	...	...	...	...	...	...
80	...	...	...	...	...	...	...
81	...	...	...	...	...	...	...
82	...	...	...	...	...	...	...
83	...	...	...	...	...	...	...
84	...	...	...	...	...	...	...
85	...	...	...	...	...	...	...
86	...	...	...	...	...	...	...
87	...	...	...	...	...	...	...
88	...	...	...	...	...	...	...
89	...	...	...	...	...	...	...
90	...	...	...	...	...	...	...
91	...	...	...	...	...	...	...
92	...	...	...	...	...	...	...
93	...	...	...	...	...	...	...
94	...	...	...	...	...	...	...
95	...	...	...	...	...	...	...
96	...	...	...	...	...	...	...
97	...	...	...	...	...	...	...
98	...	...	...	...	...	...	...
99	...	...	...	...	...	...	...
100	...	...	...	...	...	...	...

619

...

...

...

...

0

॥ श्रीगणेशाय नमः ॥

0

क्र.सं.	विवरण	१	२	३	४	५	६	७	८	९	१०
१	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
२	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
३	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
४	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
५	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
६	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
७	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
८	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
९	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
१०	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

॥ श्रीगणेशाय नमः ॥

Table of Contents

	1	2	3	4	5	6	7	8
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0	16.0
30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0

1.000  
 7.00  
 30.0  
 1.000  
 16.0  
 30.0  
 6.0

D









STATISTICAL DATA

Category	Value 1	Value 2
Group 1	10,000	10,000
Group 2	10,000	10,000
Group 3	10,000	10,000
Group 4	10,000	10,000
Group 5	10,000	10,000
Group 6	10,000	10,000
Group 7	10,000	10,000
Group 8	10,000	10,000
Group 9	10,000	10,000
Group 10	10,000	10,000
Group 11	10,000	10,000
Group 12	10,000	10,000
Group 13	10,000	10,000
Group 14	10,000	10,000
Group 15	10,000	10,000
Group 16	10,000	10,000
Group 17	10,000	10,000
Group 18	10,000	10,000
Group 19	10,000	10,000
Group 20	10,000	10,000

STATISTICAL DATA

Category	Value 1	Value 2
Group 1	10,000	10,000
Group 2	10,000	10,000
Group 3	10,000	10,000
Group 4	10,000	10,000
Group 5	10,000	10,000
Group 6	10,000	10,000
Group 7	10,000	10,000
Group 8	10,000	10,000
Group 9	10,000	10,000
Group 10	10,000	10,000
Group 11	10,000	10,000
Group 12	10,000	10,000
Group 13	10,000	10,000
Group 14	10,000	10,000
Group 15	10,000	10,000
Group 16	10,000	10,000
Group 17	10,000	10,000
Group 18	10,000	10,000
Group 19	10,000	10,000
Group 20	10,000	10,000

TABLE 2

656

ANALYTICAL DATA

Element	Found	Calcd.	Found
C, %	61.8	67.8	61.0
H, %	4.9	4.8	4.8
N, %	1.7	1.6	1.6
O, %	28.6	25.8	28.6
S, %	0.0	0.0	0.0
Cl, %	0.0	0.0	0.0
Br, %	0.0	0.0	0.0
Asch. A.C.	0.0	0.0	0.0
Moisture	0.0	0.0	0.0
Volatility	0.0	0.0	0.0
Residue	0.0	0.0	0.0

TABLE 3

ANALYTICAL DATA

ANALYTICAL DATA

Element	Found	Calcd.
C, %	61.8	67.8
H, %	4.9	4.8
N, %	1.7	1.6
O, %	28.6	25.8
S, %	0.0	0.0
Cl, %	0.0	0.0
Br, %	0.0	0.0
Asch. A.C.	0.0	0.0
Moisture	0.0	0.0
Volatility	0.0	0.0
Residue	0.0	0.0

657

10	-	1111	1
11	-	1111	1
12	-	1111	1
13	-	1111	1
14	-	1111	1
15	-	1111	1
16	-	1111	1
17	-	1111	1
18	-	1111	1
19	-	1111	1
20	-	1111	1

1111

11

21.11.12  
 ... ..

Blatt Nr.	1	2	3
...	20,9	...	...
...	20,9	...	...
...	48,0	...	...
...	12,0	...	...
...	8,9	...	...
...	9,9	...	...
...	8,7	...	...
...	8,0	...	...

21.11.12  
 ... ..

Blatt Nr.	1	2	3
...	12	...	...
...	20	...	...
...	...	...	...
...	9	...	...
...	20	...	...

21.11.12  
 ... ..

Blatt Nr.	1	2	3	4
...	8,30	8,30	8,30	...
...	...	...	...	...
...	...	...	...	...
...	...	0,0015	...	...
...	...	...	...	...

NOTE PAGE

1. Polymerization, copolymerization and grafting was carried out in the presence of (1) carbon tetrachloride, (2) carbon disulfide, (3) carbon monoxide and (4) carbon dioxide with  $W_2$  (B. H. Zimm).

Primo No. 659 + 664

114x

2. **Erklärung der Beteiligten über die Verhältnisse der Firma**  
(9. September 1911).

- 1) Die Firma **Erklärung der Beteiligten über die Verhältnisse der Firma** (9. September 1911) ist eine Gesellschaft mit beschränkter Haftung, die am 1. Oktober 1910 in Berlin gegründet wurde. Die Firma hat ihren Sitz in Berlin, Wilhelmstr. 10.
- 2) Die Firma **Erklärung der Beteiligten über die Verhältnisse der Firma** (9. September 1911) ist eine Gesellschaft mit beschränkter Haftung, die am 1. Oktober 1910 in Berlin gegründet wurde. Die Firma hat ihren Sitz in Berlin, Wilhelmstr. 10.
- 3) Die Firma **Erklärung der Beteiligten über die Verhältnisse der Firma** (9. September 1911) ist eine Gesellschaft mit beschränkter Haftung, die am 1. Oktober 1910 in Berlin gegründet wurde. Die Firma hat ihren Sitz in Berlin, Wilhelmstr. 10.
- 4) Die Firma **Erklärung der Beteiligten über die Verhältnisse der Firma** (9. September 1911) ist eine Gesellschaft mit beschränkter Haftung, die am 1. Oktober 1910 in Berlin gegründet wurde. Die Firma hat ihren Sitz in Berlin, Wilhelmstr. 10.

21462i



- 30. Das die ...
- 31. Das die ...

...  
 ...  
 ...

...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...
...	...	...

- 32. Das die ...

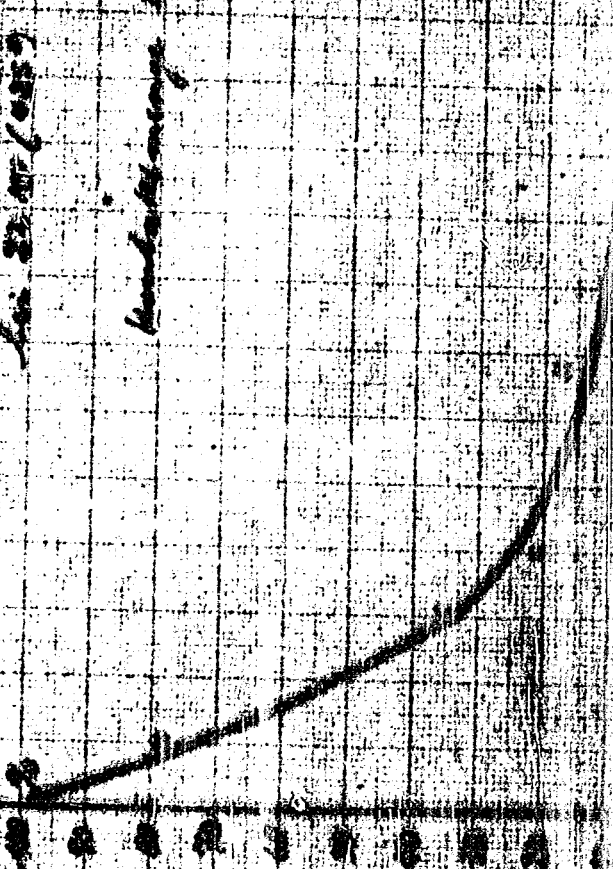
...

...





Aufstellung der ...  
 im Jahre ...  
 im Jahre ...  
 im Jahre ...



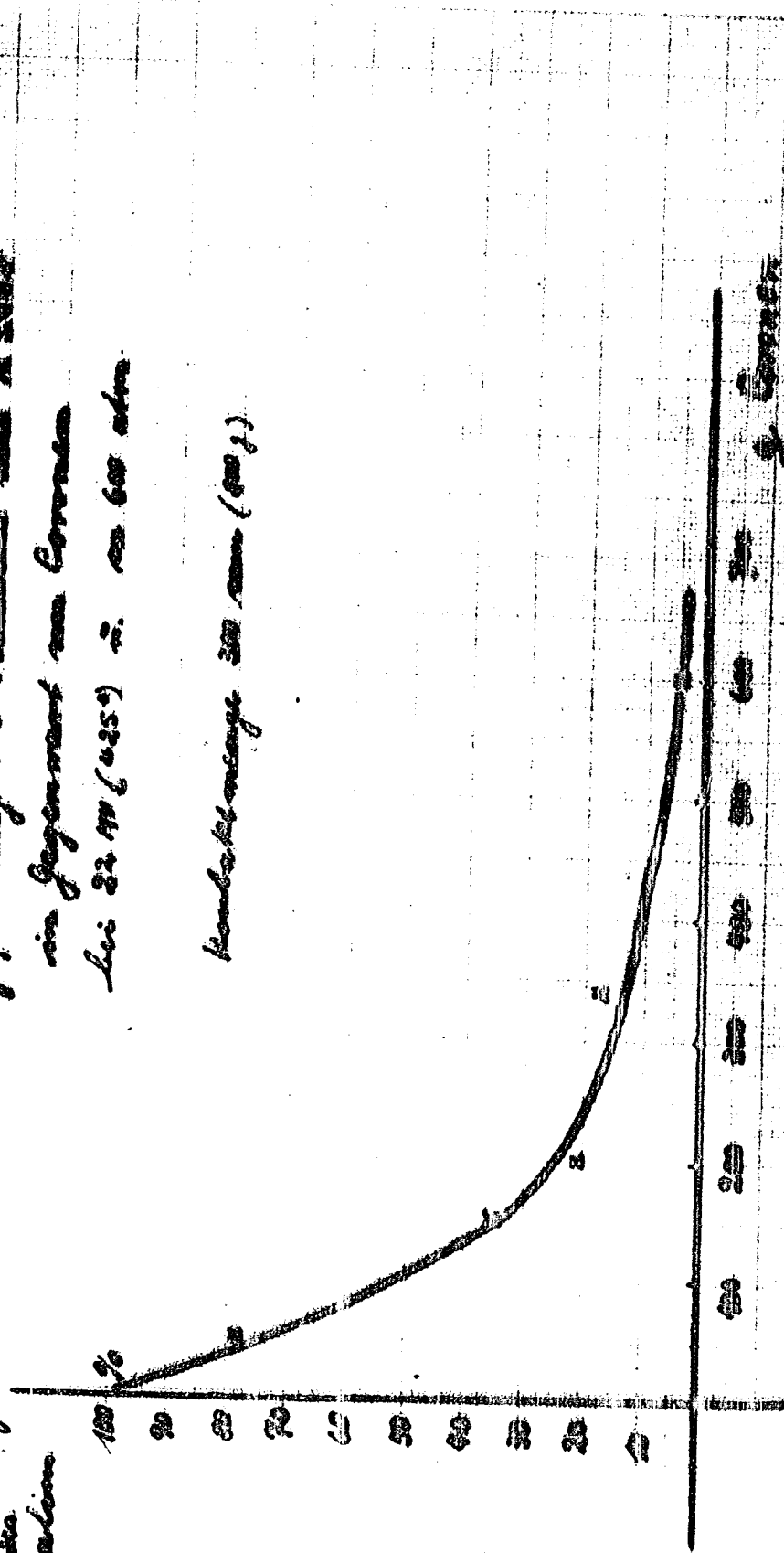
R. P. ...  
 Ludwigshafen a. Rhein.

Die ...

%  
 Aufspaltung  
 des  
 Decalins

Aufspaltung des Decalins mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 im Gegenwart von Carbonsäure  
 bei 82.110 (425°) in ca. 600 min.

Kombinationsmenge 300 mm (400 g)



600  
 500  
 400  
 300  
 200  
 100  
 0

0  
 100  
 200  
 300  
 400  
 500  
 600

TITLE PAGE

3. Zur Frage des Auftretens amorpher Zwischenstufen bei der Herstellung von  $WS_2$  Katalysator über das Ammoniumsulfocyanat.

The occurrence of intermediate amorphous stages during the production of  $WS_2$  catalyst via ammonium sulfo cyanate.

Frans 111a, 665 - 666

Handwritten text at top left, possibly a date or reference number.

Handwritten text at top right, possibly a date or reference number.

Handwritten title or header in the center of the page.

3

First line of the main body of text, appearing as a header or introductory sentence.

Second and third lines of the main body of text, consisting of several lines of dense, illegible handwriting.

Fourth line of the main body of text, appearing as a separate paragraph or section.

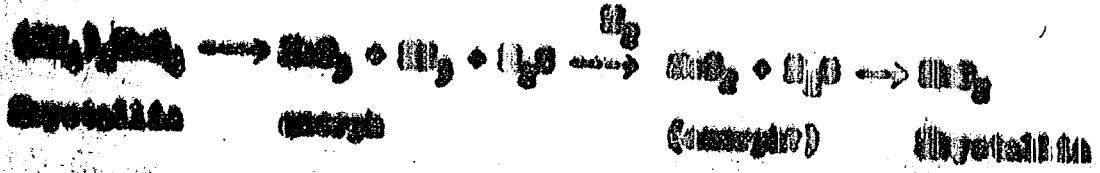
Fifth and sixth lines of the main body of text, consisting of several lines of dense, illegible handwriting.

Seventh line of the main body of text, appearing as a separate paragraph or section.

Eighth and ninth lines of the main body of text, consisting of several lines of dense, illegible handwriting.

1) Notwendig u. Vollst. Maß. Ges. Geln. Franco (4) Nr. 8.1710-11.

27462



The above reaction is a typical example of a chain reaction. The reaction starts with the initiation of a radical, which then propagates through a series of steps, eventually leading to the termination of the chain. The reaction is highly exothermic and can be very rapid under certain conditions.

END OF REPORT



**SECRET**

1. **Reference: [illegible] file [illegible]**  
**[illegible]**  
**[illegible] for [illegible] of [illegible]**  
**[illegible] of [illegible] [illegible]**

**Page No. 687**

667

(4)

Nr.	Name	Geburtsdatum	Geburtsort
1.	...	...	...
2.	...	...	...
3.	...	...	...
4.	...	...	...
5.	...	...	...
6.	...	...	...
7.	...	...	...
8.	...	...	...
9.	...	...	...
10.	...	...	...

Die im Anhang 20.10.1964 der ...  
 ...  
 ...

...

21466

**TITEL PAGE**

3. **Weg bei der geschlossenen Spaltung.  
wie durch die Abbildung without  
bezeichnet.**

**Frank Nos. 668 - 677**

NOV 18 1973

102

**THE UNIVERSITY OF CHICAGO**

115 East 58th St. Chicago 37, Illinois

**MEMORANDUM**

TO: [Illegible]

FROM: [Illegible]

SUBJECT: [Illegible]

[The following text is extremely faint and largely illegible due to the quality of the scan. It appears to be a memorandum detailing a meeting or discussion.]

(10)

Continued with Dr. [Illegible]

*Amri*

THE UNITED STATES OF AMERICA  
DEPARTMENT OF THE INTERIOR  
BUREAU OF LAND MANAGEMENT

WATER RESOURCES DIVISION

REPORT OF THE DIRECTOR  
ON THE PROGRESS OF THE WORK

FOR THE YEAR ENDING  
MARCH 31, 1914

BY  
J. W. GARDNER, DIRECTOR

WASHINGTON, D. C.  
1914

Published by the Government Printing Office  
under authority of Act of October 3, 1917  
Act No. 295, 40 Stat. 2634

For sale by the Superintendent of Documents  
Washington, D. C.

Price, 10 cents

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
------------	------------	------------	------------

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

2013 S (Date 3. 2 2003)  
 6.0 S ( " 4. 1 " )  
 7.0 S ( " 5. 2003 )  
 87.2 S ( " 6. 2003 )

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

[The text in this section is extremely faint and illegible due to the high contrast and grain of the scan. It appears to be a list or a series of entries, possibly organized in columns or rows, but the specific content cannot be discerned.]

[This section contains a large block of text that is also illegible due to the same quality issues as the section above. It appears to be a continuation of the list or a separate set of entries.]





0

TABLE 2

Summary of the results of the tests

Test No.	Material	Temperature (°C)	Time (min)	Displacement (mm)	Load (kg)	Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	Remarks
1	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
2	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
3	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
4	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
5	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
6	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
7	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
8	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
9	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	
10	Concrete	20	10	0.5	1000	20000	

0





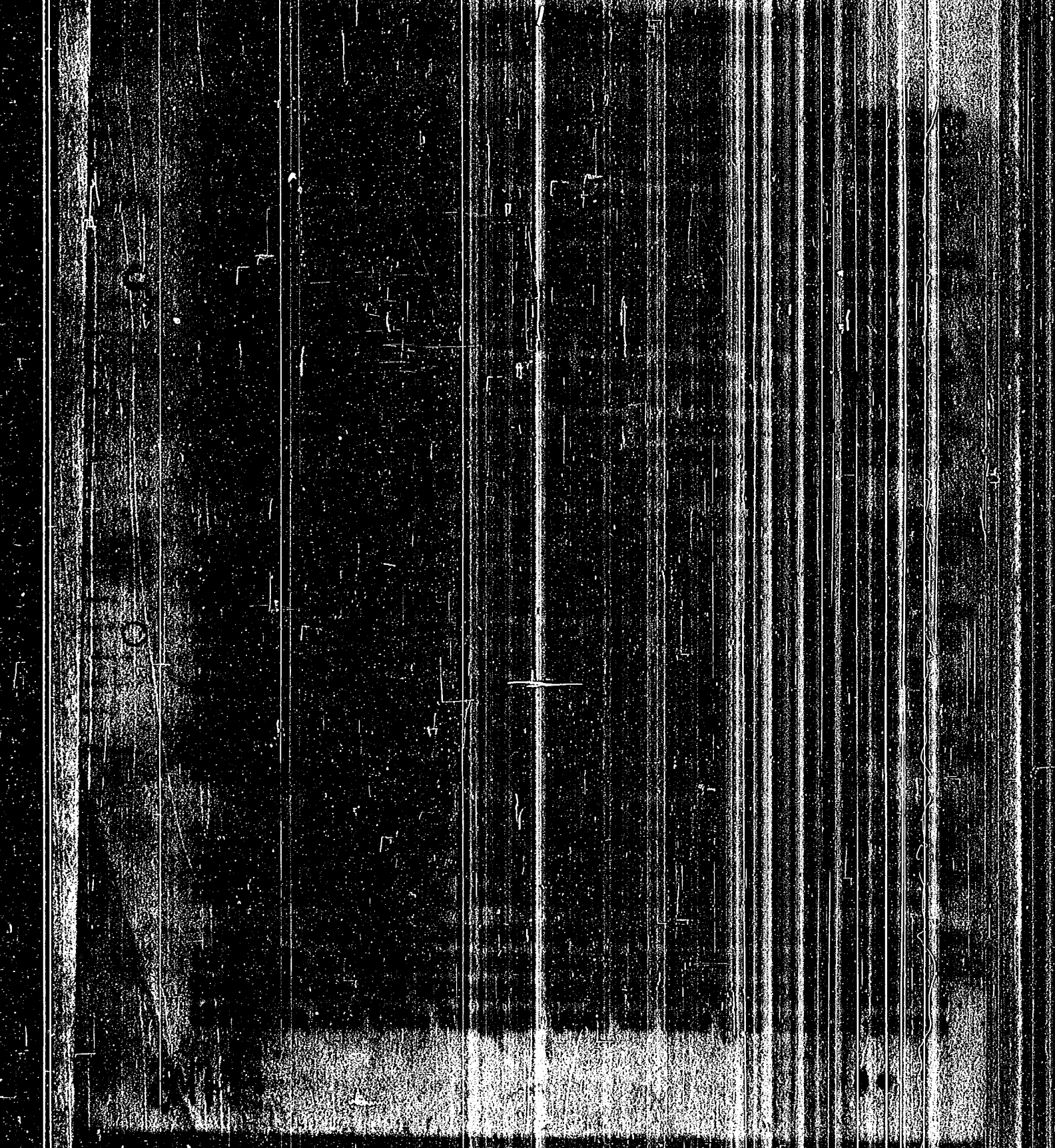


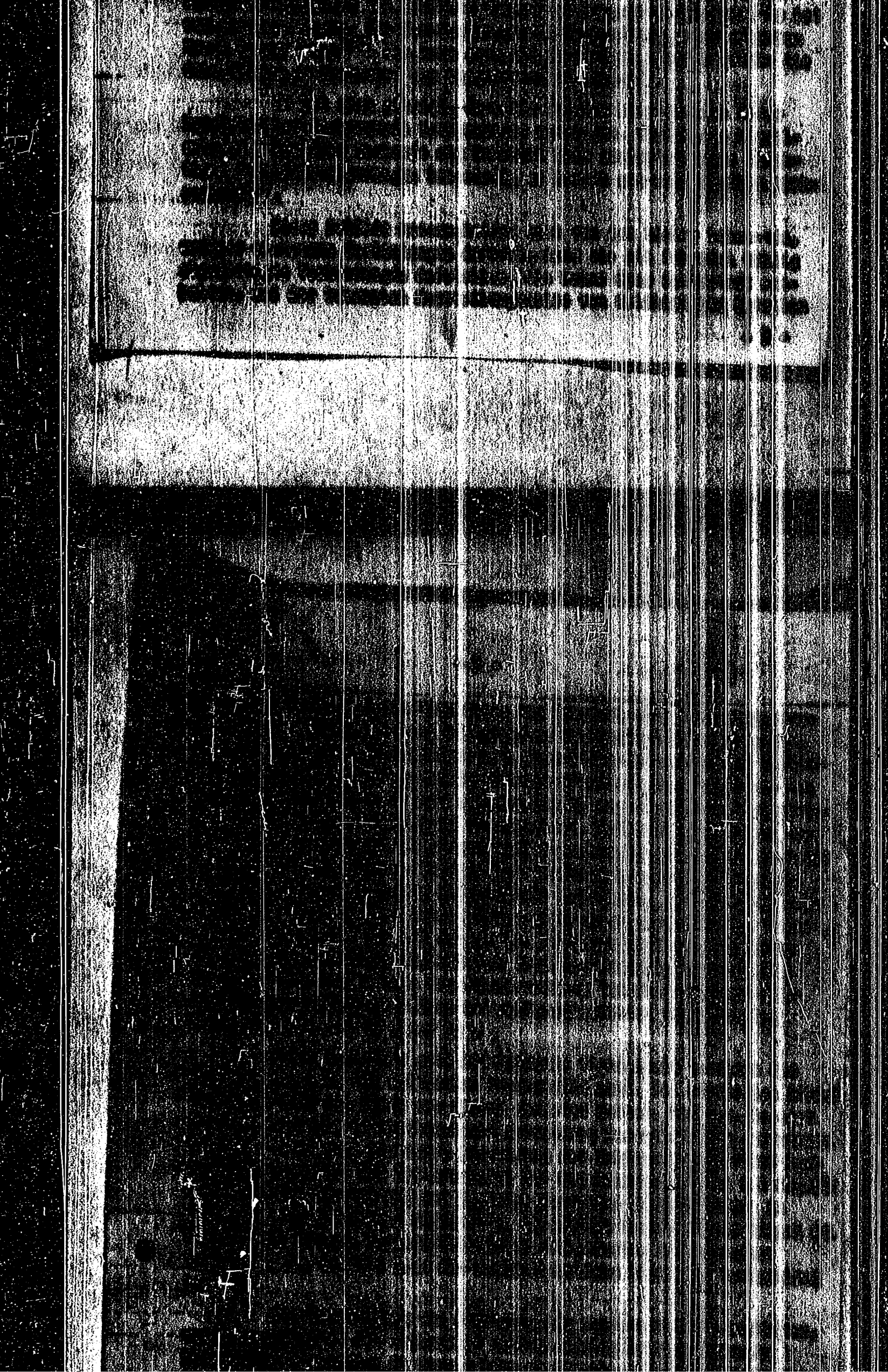


**STILL PAGE**

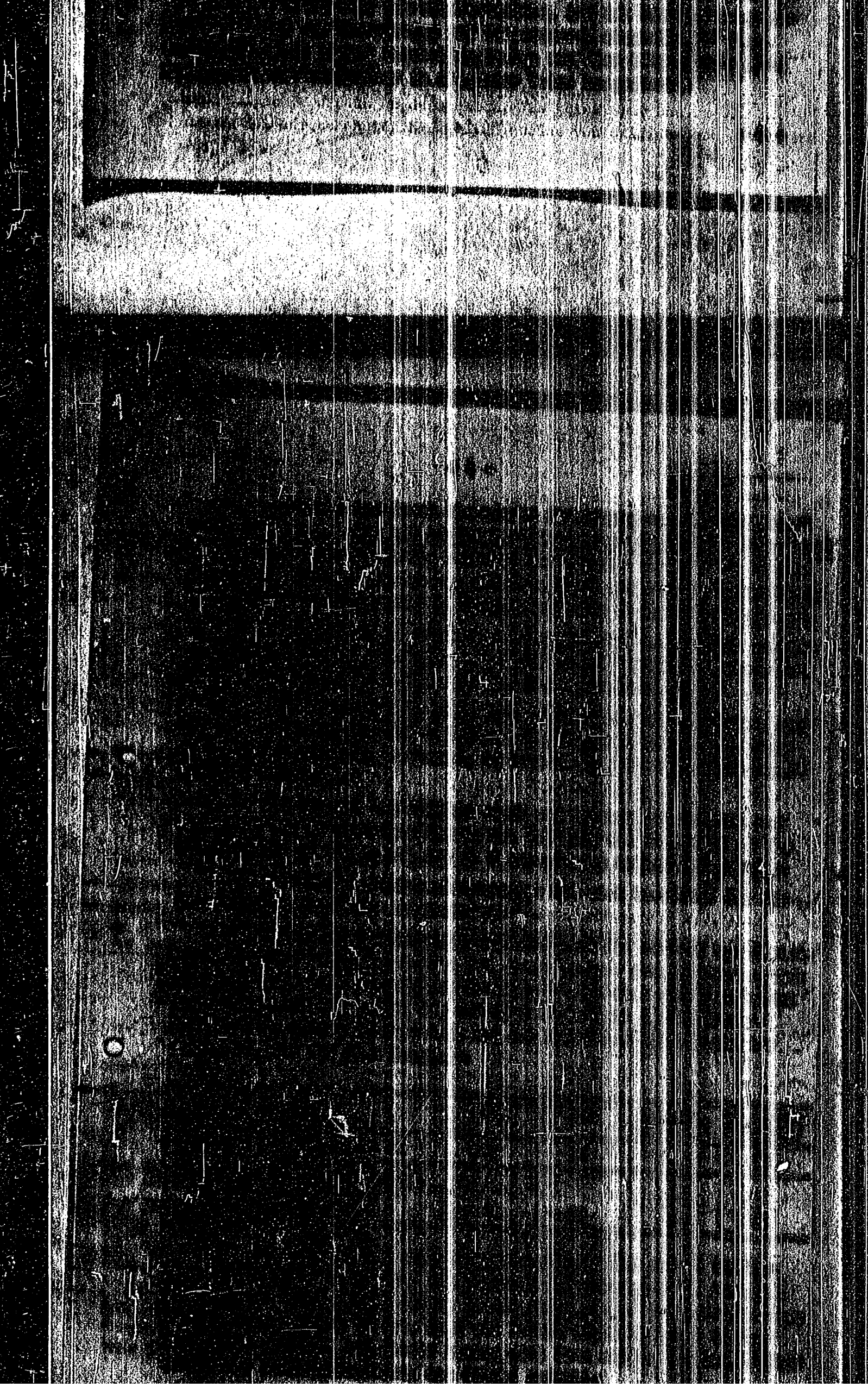
6. Das Verfahren von K. Schwaner und Wolf-  
schmidt zur Darstellung von 2,4-Dinitro-  
phenol.  
In der 1. Reihe sind die besten  
Ergebnisse für die Darstellung von  
2,4-Dinitrophenol.

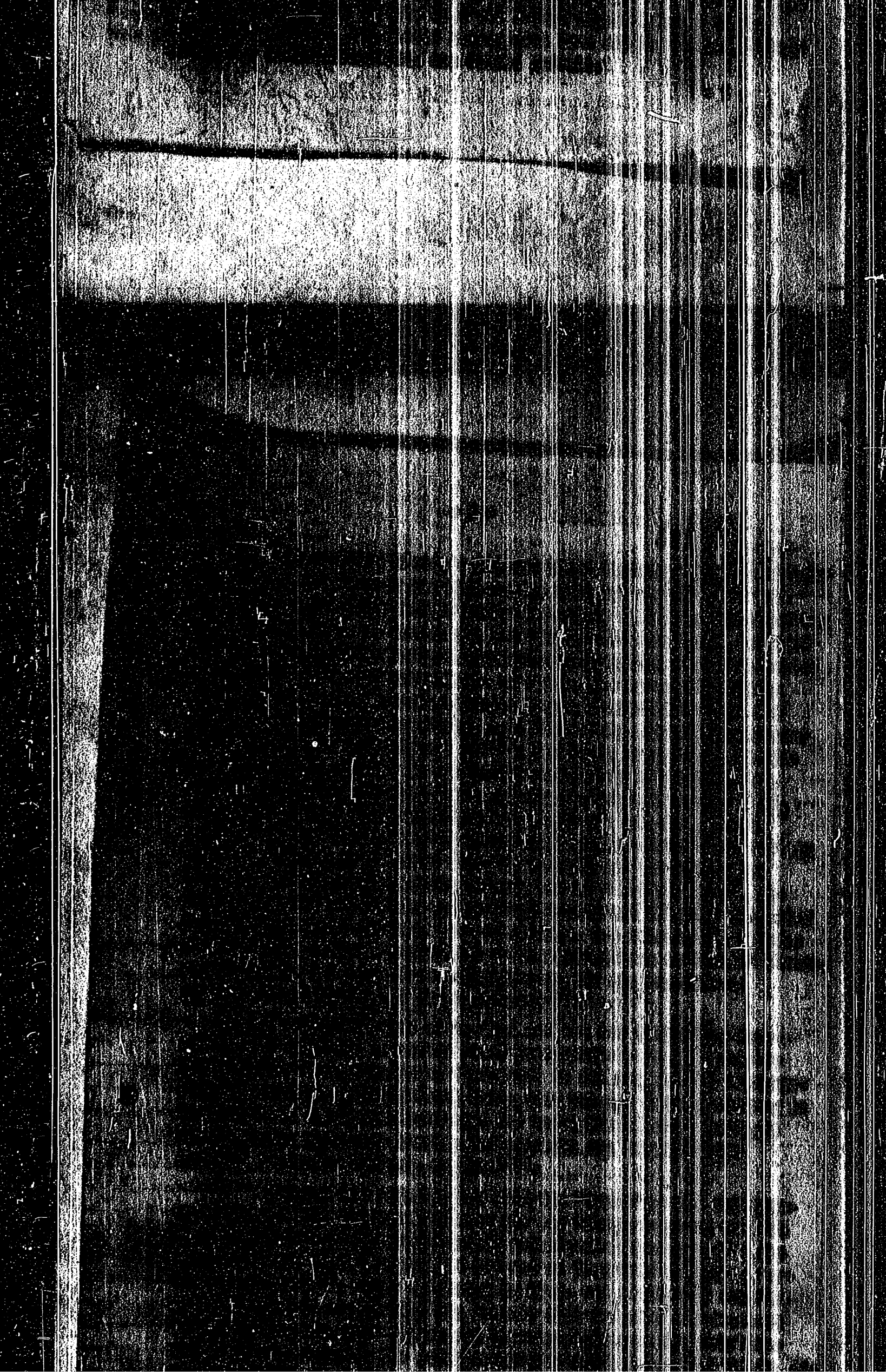
Reihe No. 671 - 688

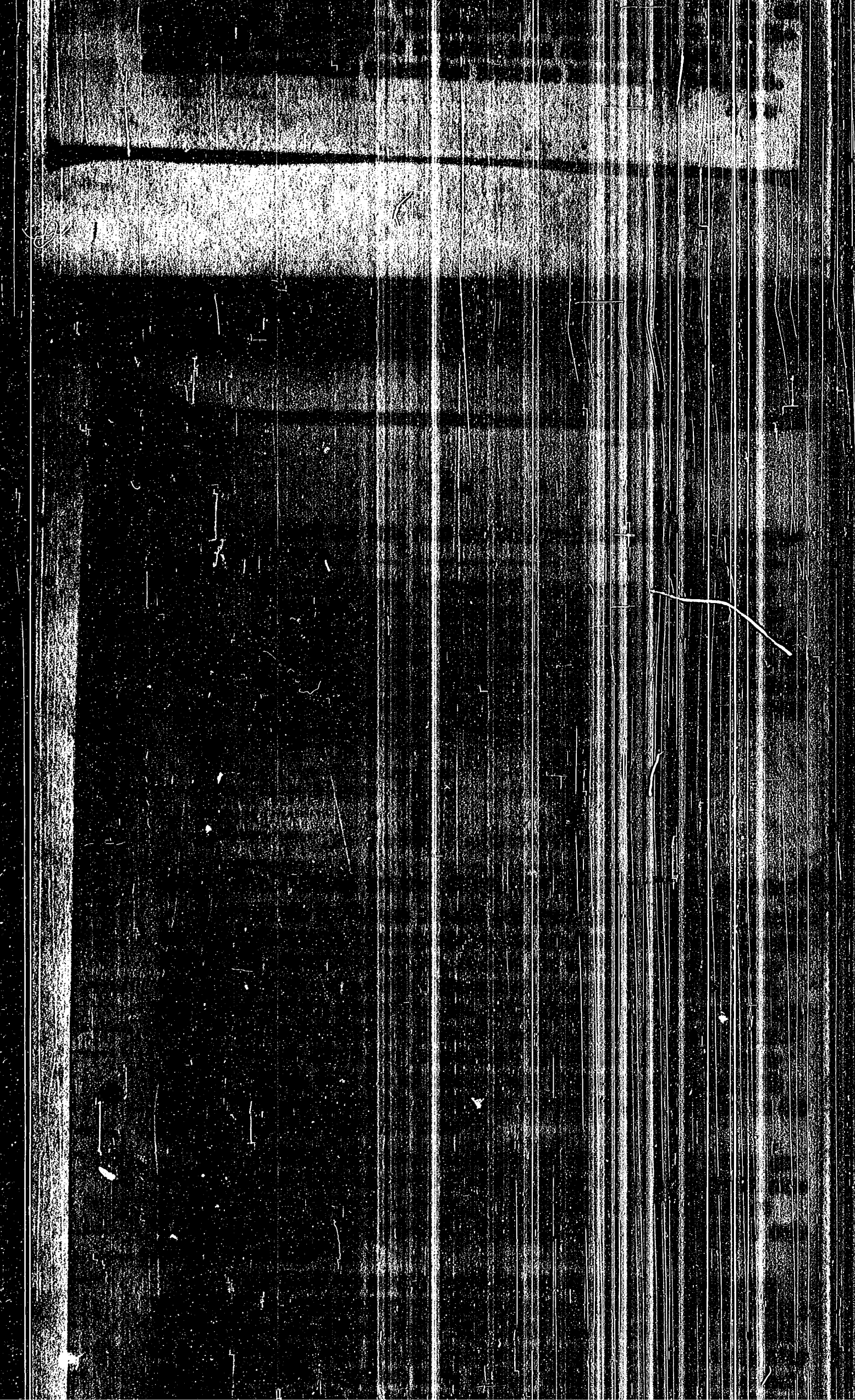


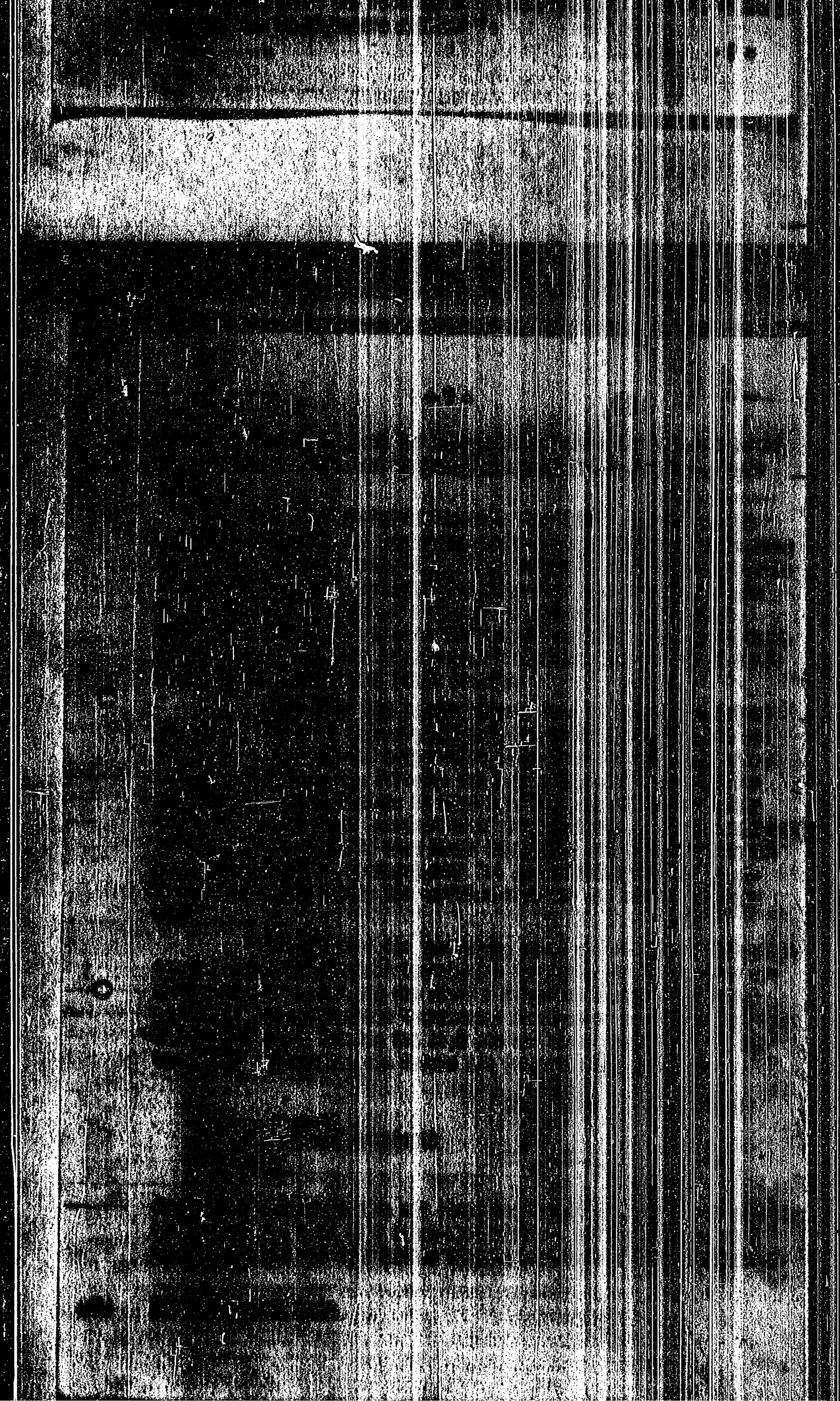










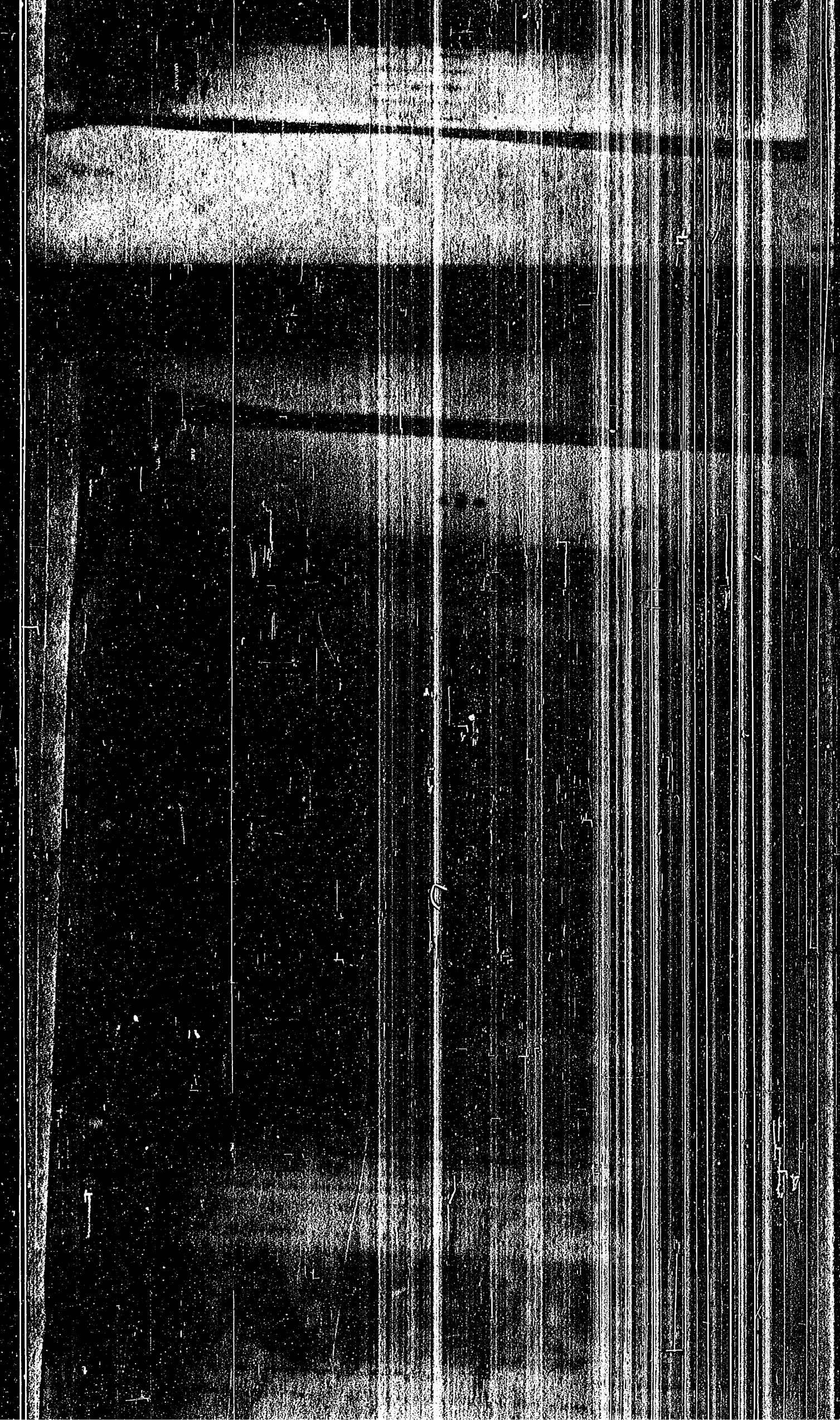


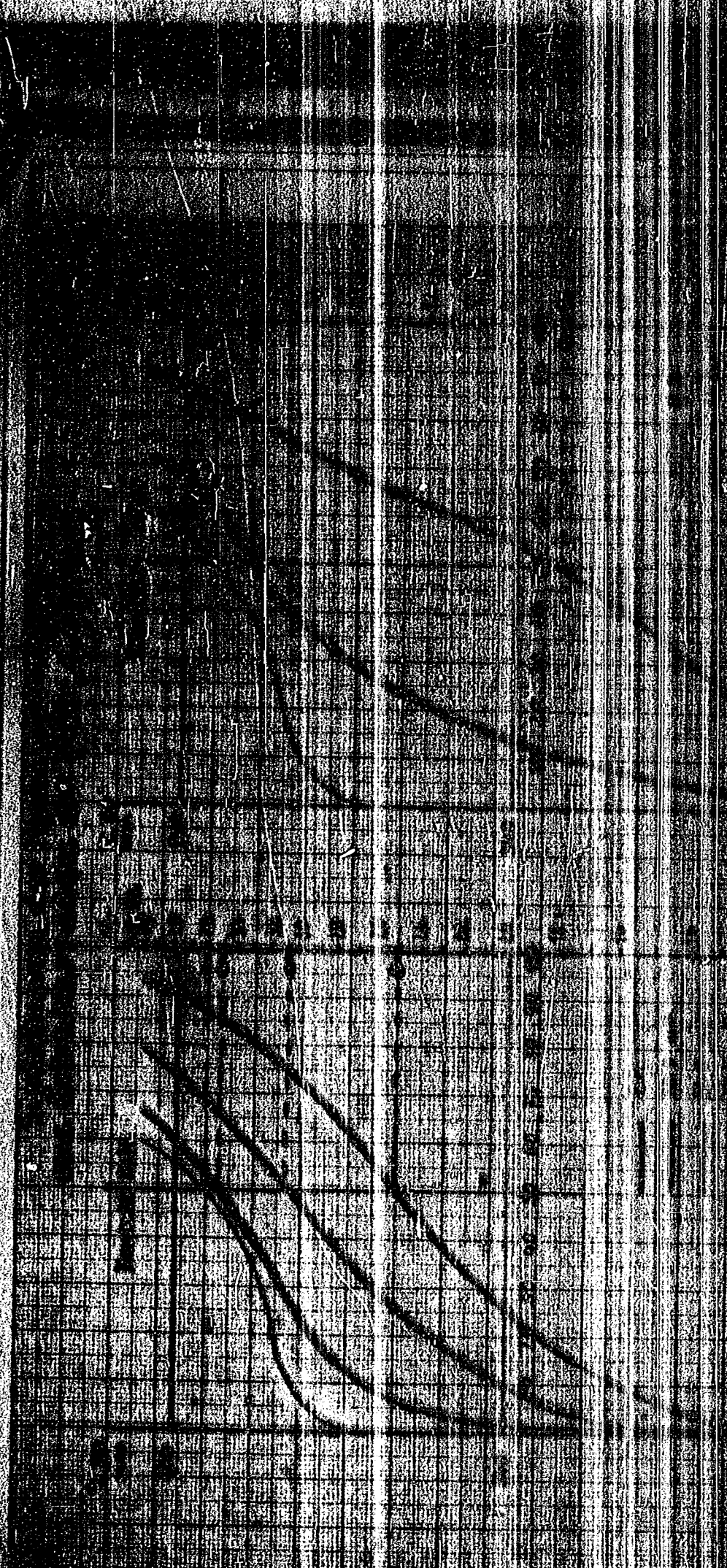


RECEIVED

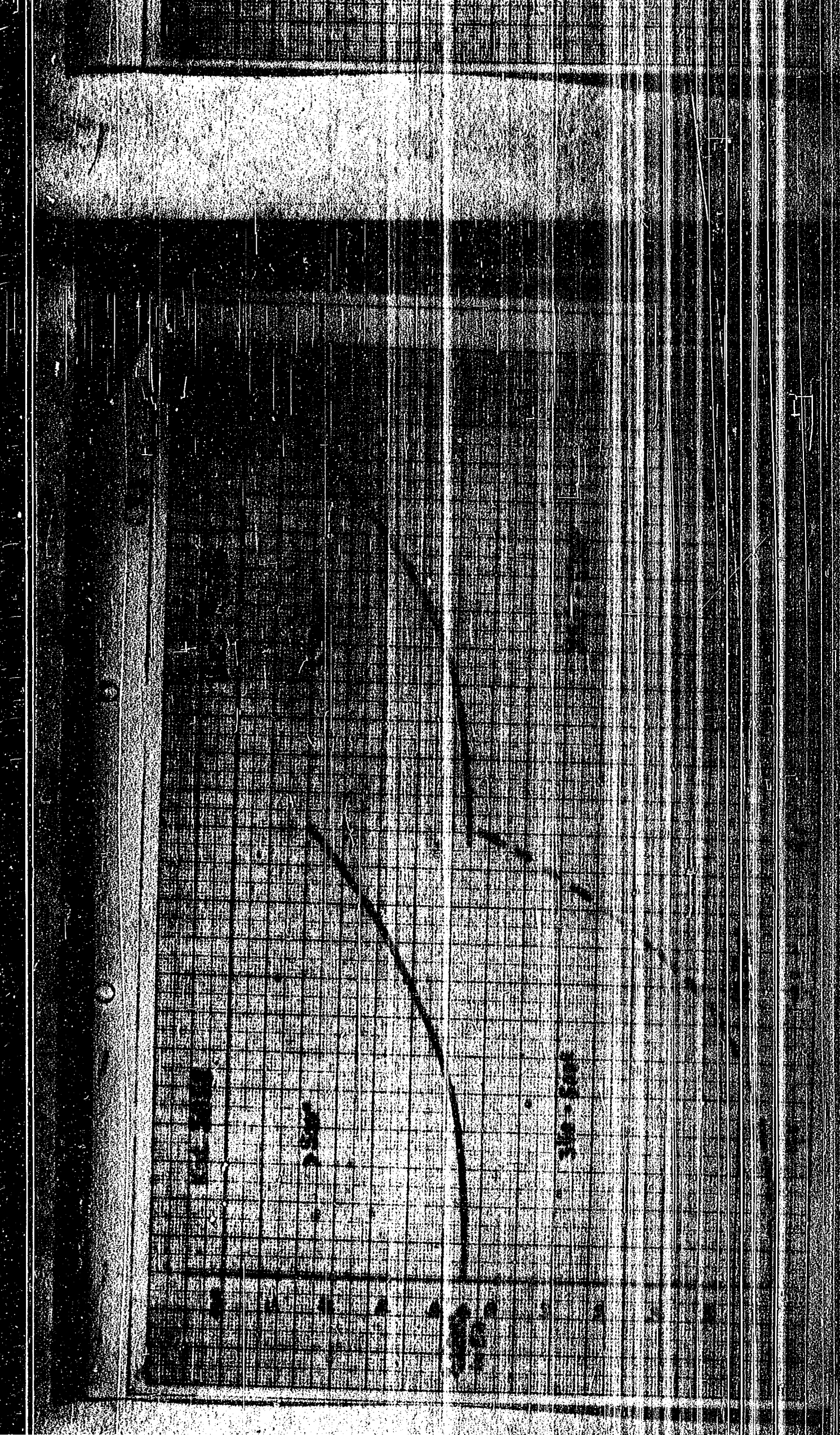
U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR  
BUREAU OF LAND MANAGEMENT  
WASHINGTON, D.C. 20250

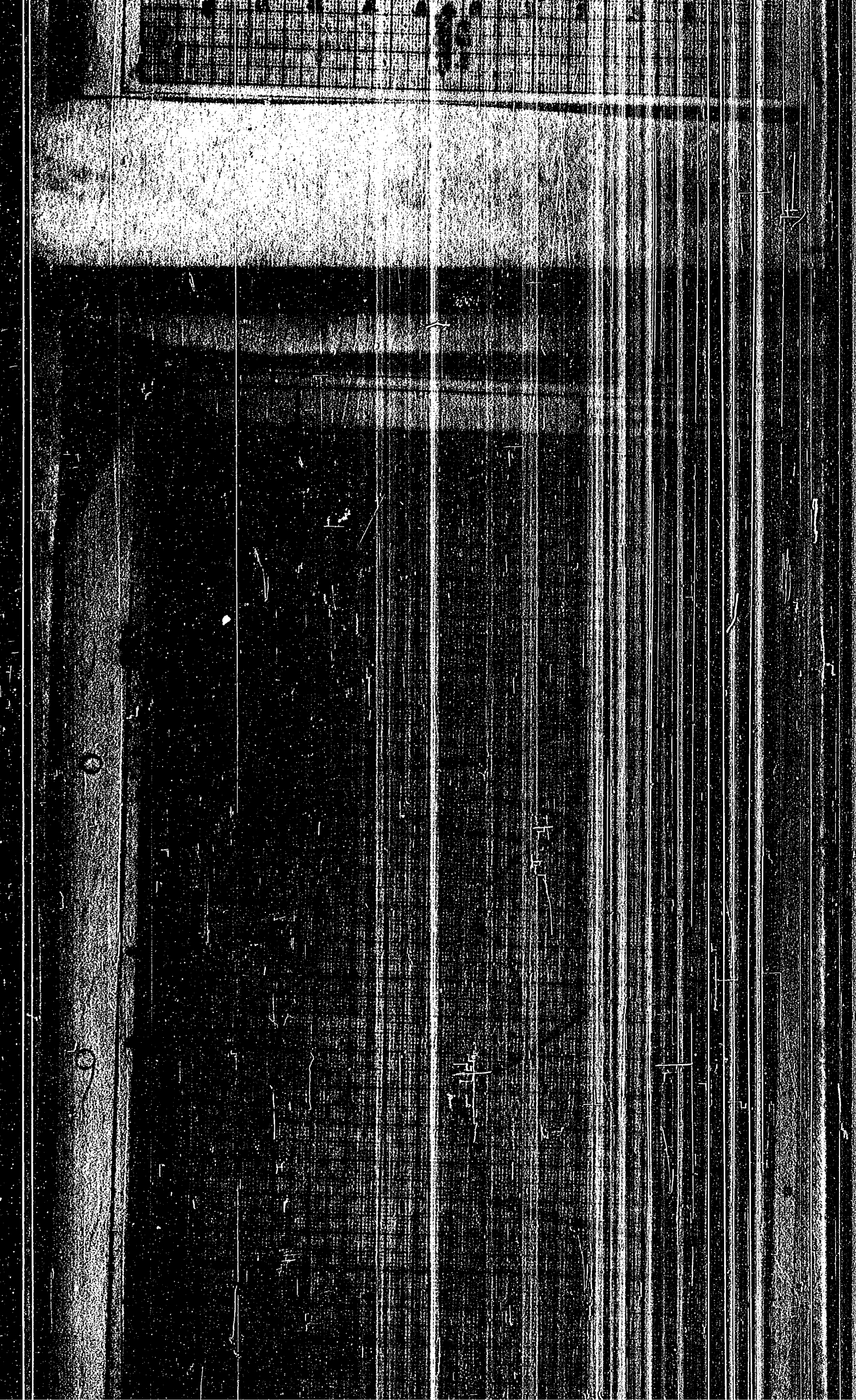
Form No. 107 - 6/51











1951

6. ~~Abstracts of papers presented at the~~  
~~International Conference on~~

Pages Nos. 692 - 695

2

• Hochdruckversuche  
Lu 550

22. Mai 1945 Pd/Kl

Beiträge Vorträge Frankfurt  
Aromaten - Naphthalen - Gleichgewicht

693

Herr Dr. v. HUFFLING hat vor einigen Jahren die Gleichgewichte für Benzol-Cyclohexan und Toluol-Methyloxylohexan berechnet und in einem Kurvenblatt (1) RM 5731-15 graphisch dargestellt.

Das Material ist in den beiliegenden Kurvenblättern 2 und 3 in anderer Form graphisch dargestellt.

a.) In Kurvenblatt 2 um die Abhängigkeit der Aromatenkonzentration vom Wasserstoffpartialdruck in den verschiedenen Temperaturgebieten besser zu veranschaulichen.

b.) In Kurvenblatt 3 um zu verdeutlichen, welche Drücke und Temperaturen einander zuzurechnen sind, um die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung bestimmter Aromatenkonzentrationen zu erzielen.

gez. Peters

97491

Ludwigshafen a. Rhein.

Druck-Formel A 27 (1910 & 1917 mod.)

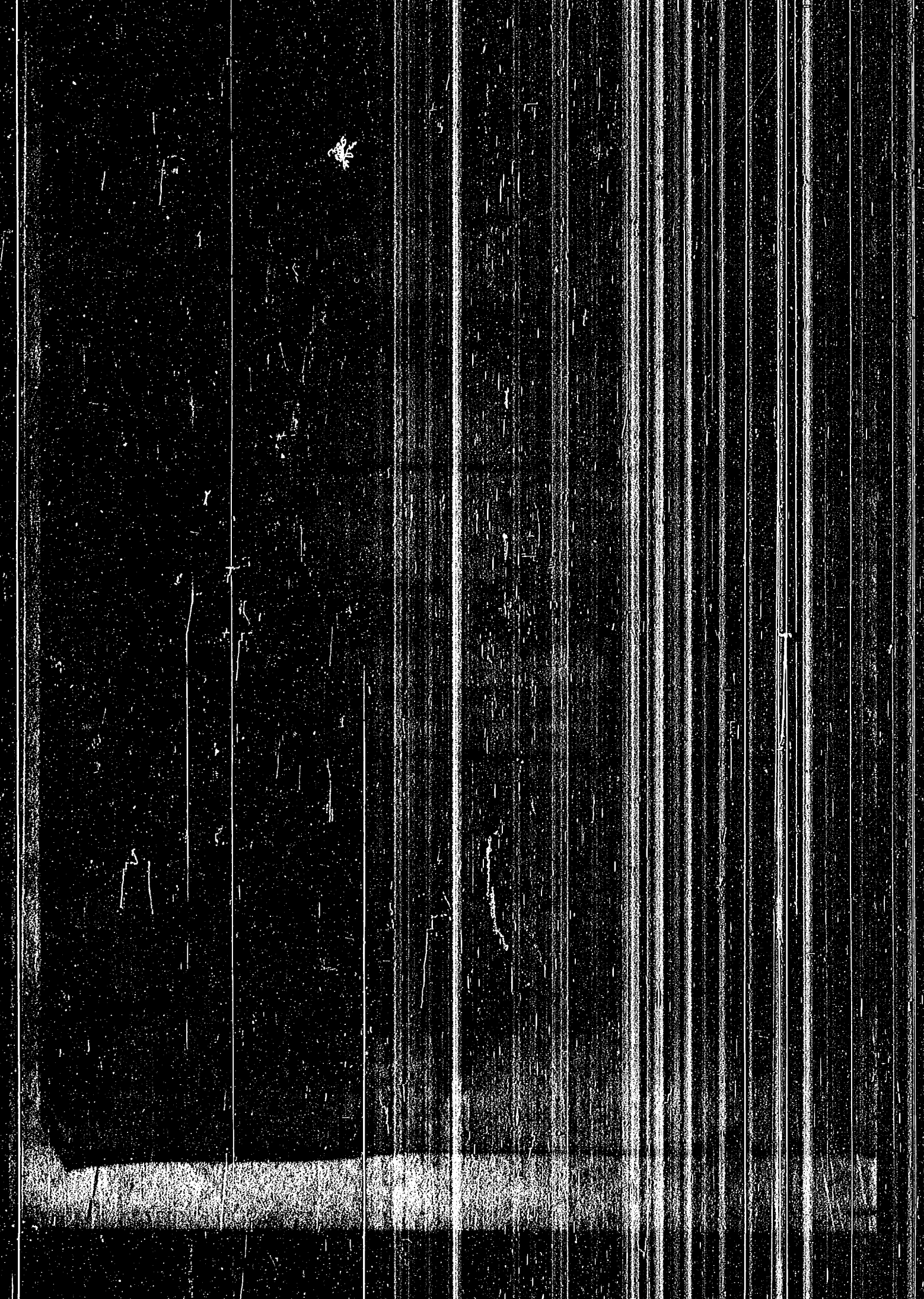
J.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.  
DIN Form 4 17 (10/1934 aus)

75.97

**RECHENBILDER**

Die hierin enthaltenen Rechenbilder sind  
als Muster für die Darstellung der  
Rechenarbeiten zu verwenden.  
Die Rechenarbeiten sind in  
den Rechenbüchern zu führen.

Form No. 498



DECLASSIFICATION

10. Marked for Release  
Authority: 25 CFR 163.10  
Date: 07-03-08

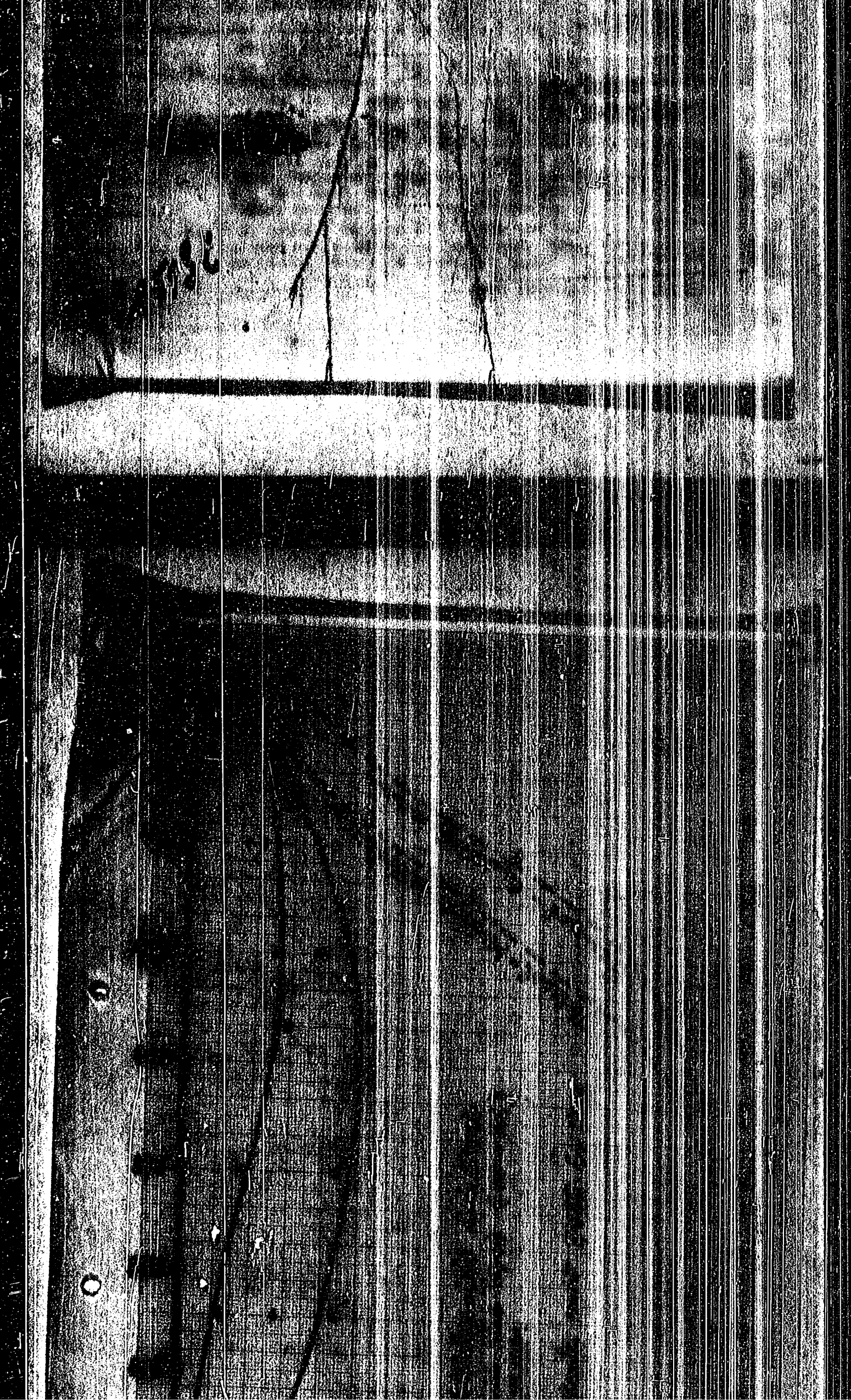




**ALTE BASE**

1. Verzeichnis zur Herstellung des Archiven-  
Nachschreibegerätes am Volkswirtschafts-  
ministerium 1958.  
Verzeichnis zur Herstellung  
des Archiven-  
Nachschreibegerätes  
am Volkswirtschafts-  
ministerium 1958.

Frank Nos. 599 - 700

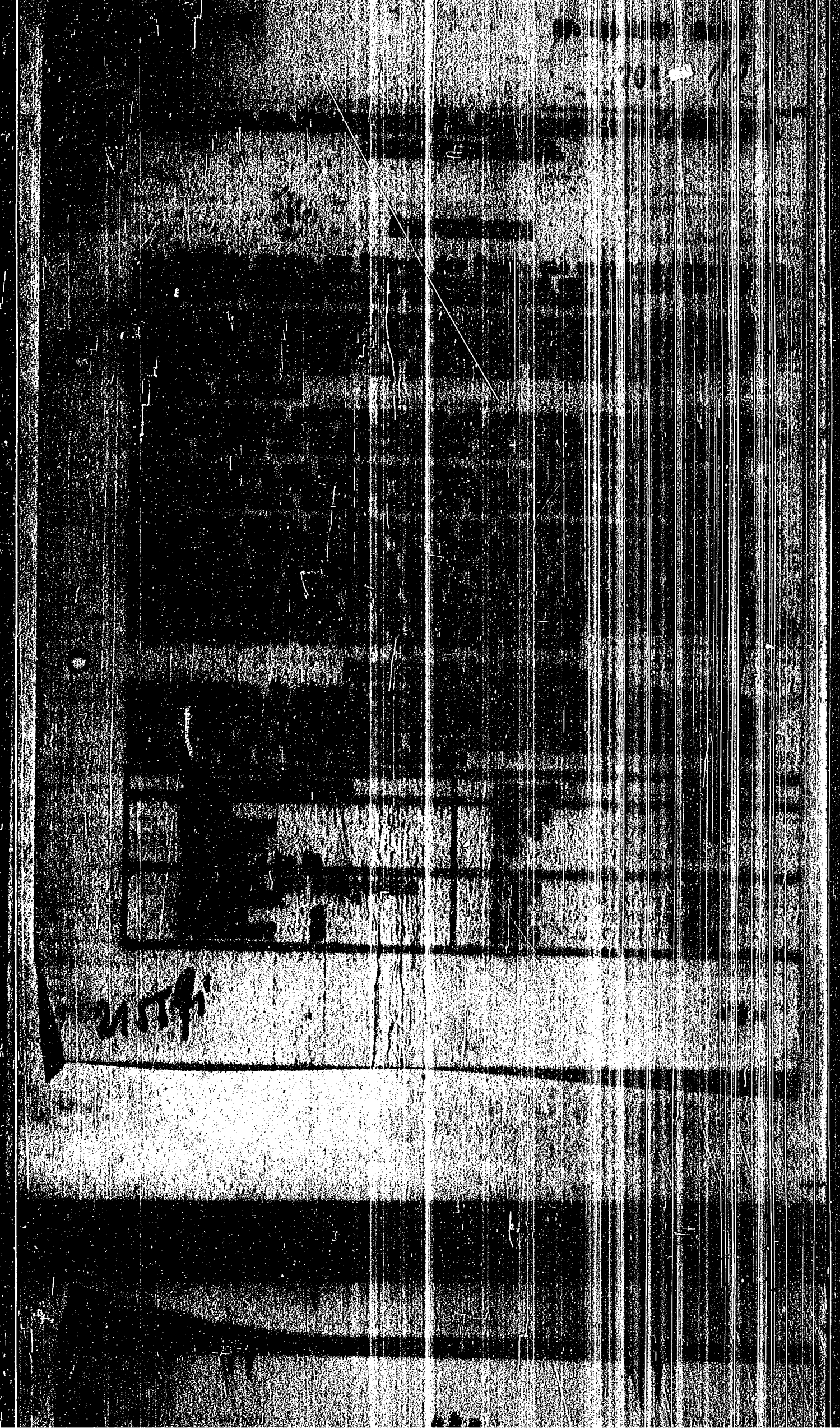


Verzeichnis der Aufnahmen  
Ludwigshafen a. Rhein.  
(1911-1912)

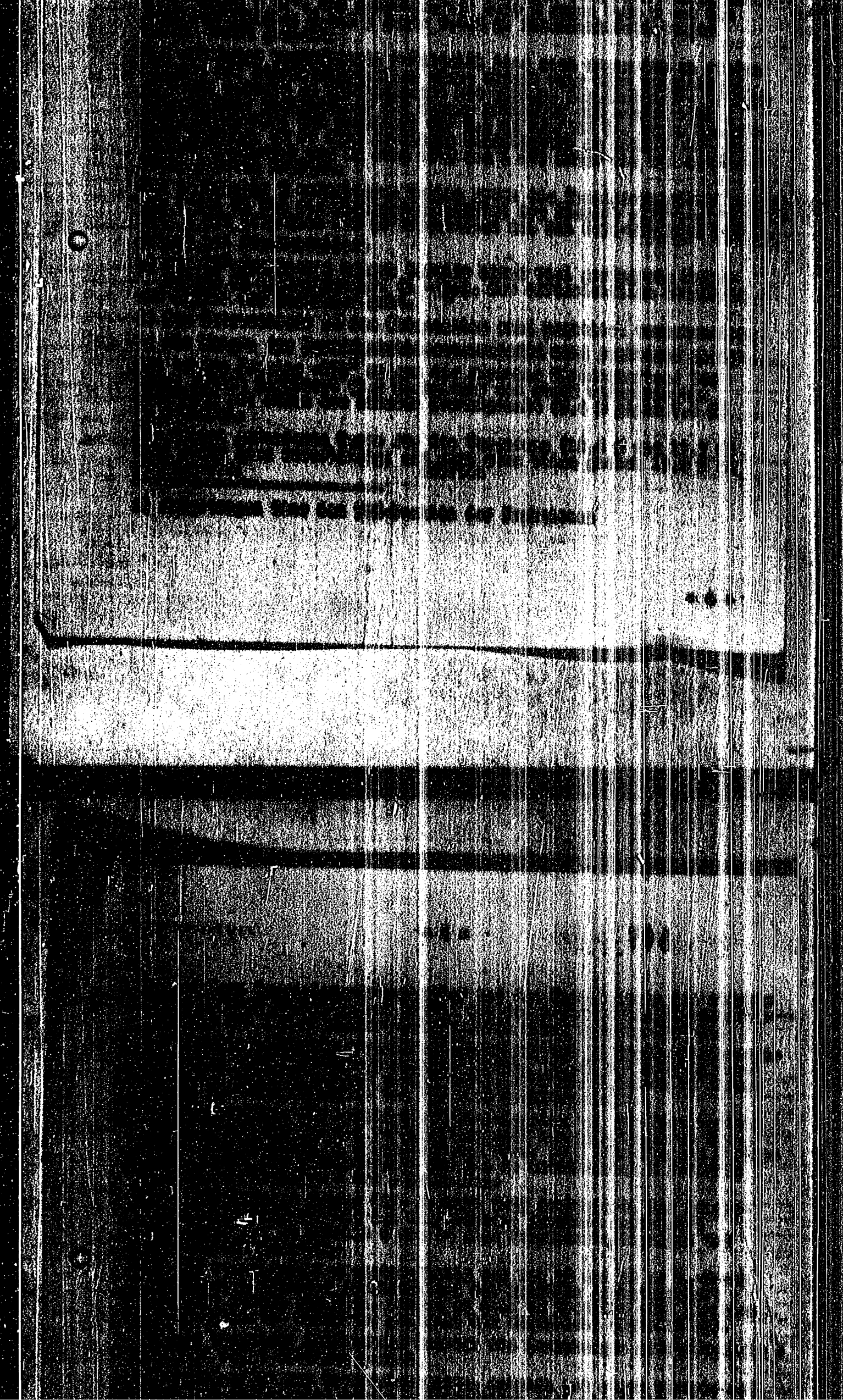
**DEUTSCHLAND**

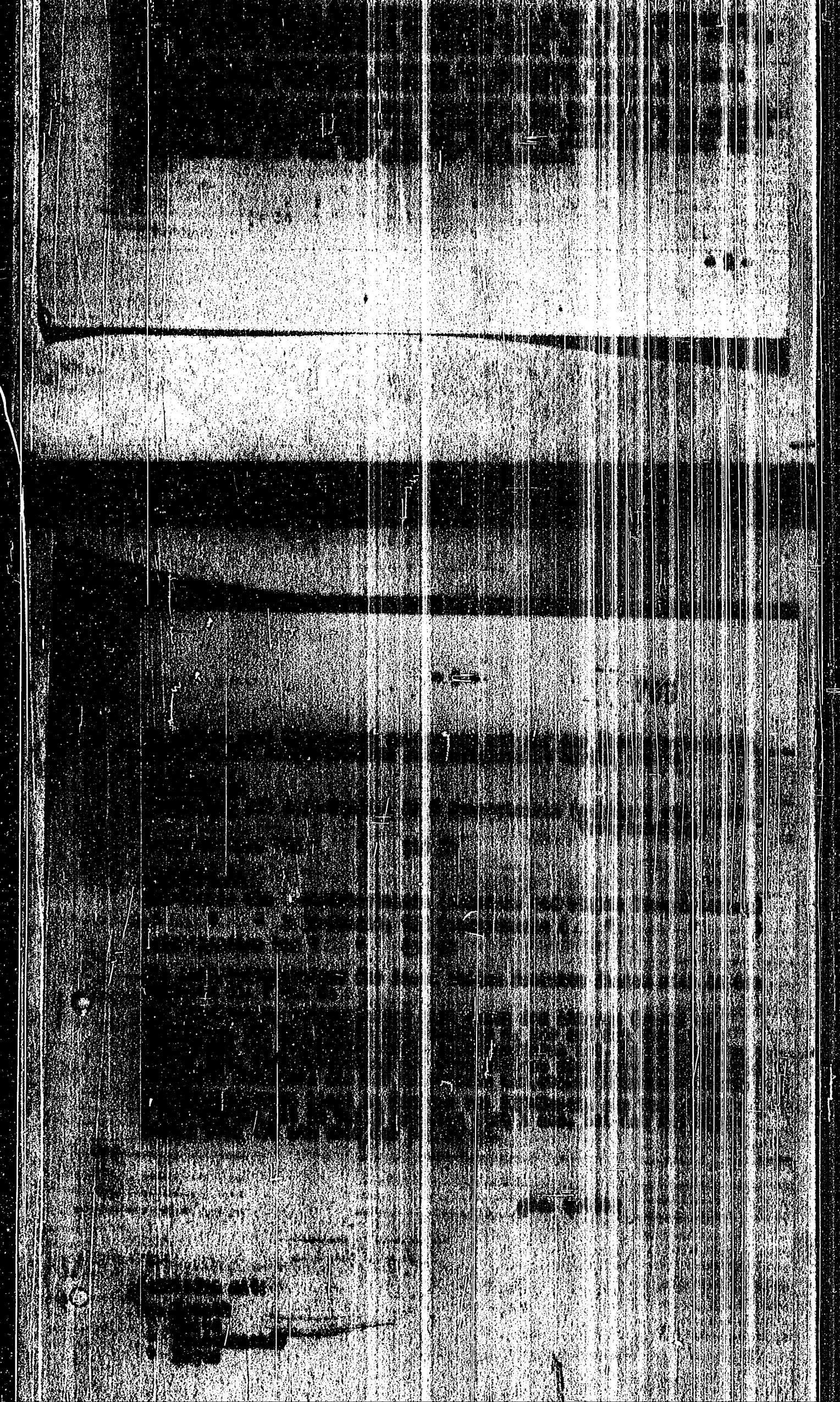
12. Verzeichnung von Stadtmittelpunkt  
von Ludwigshafen/745 v. 230.  
Benennung des MID.  
Verzeichnung von Stadtmittelpunkt  
von Ludwigshafen/745 v. 230.  
Benennung des MID.

From Nos. 701 - 718

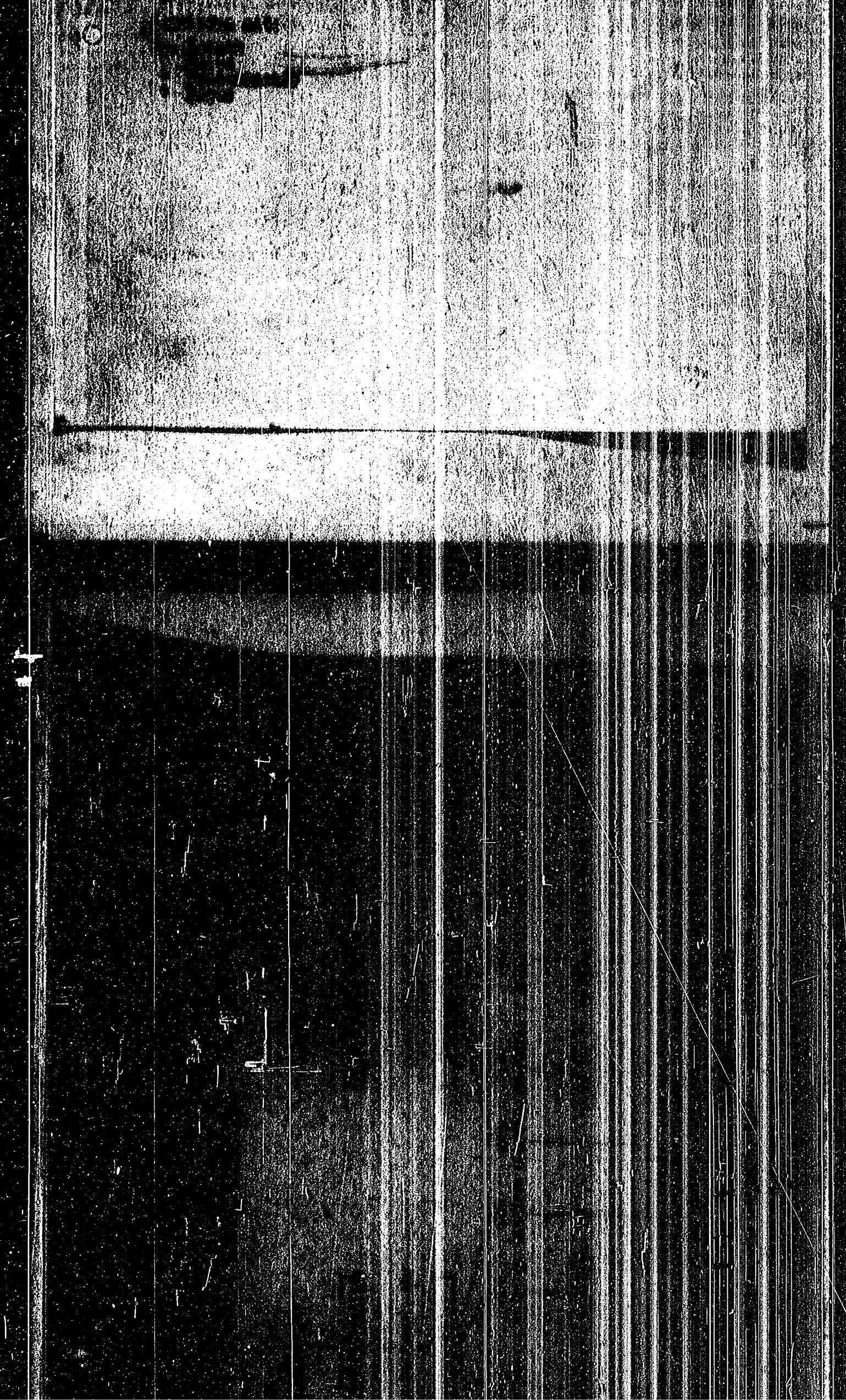


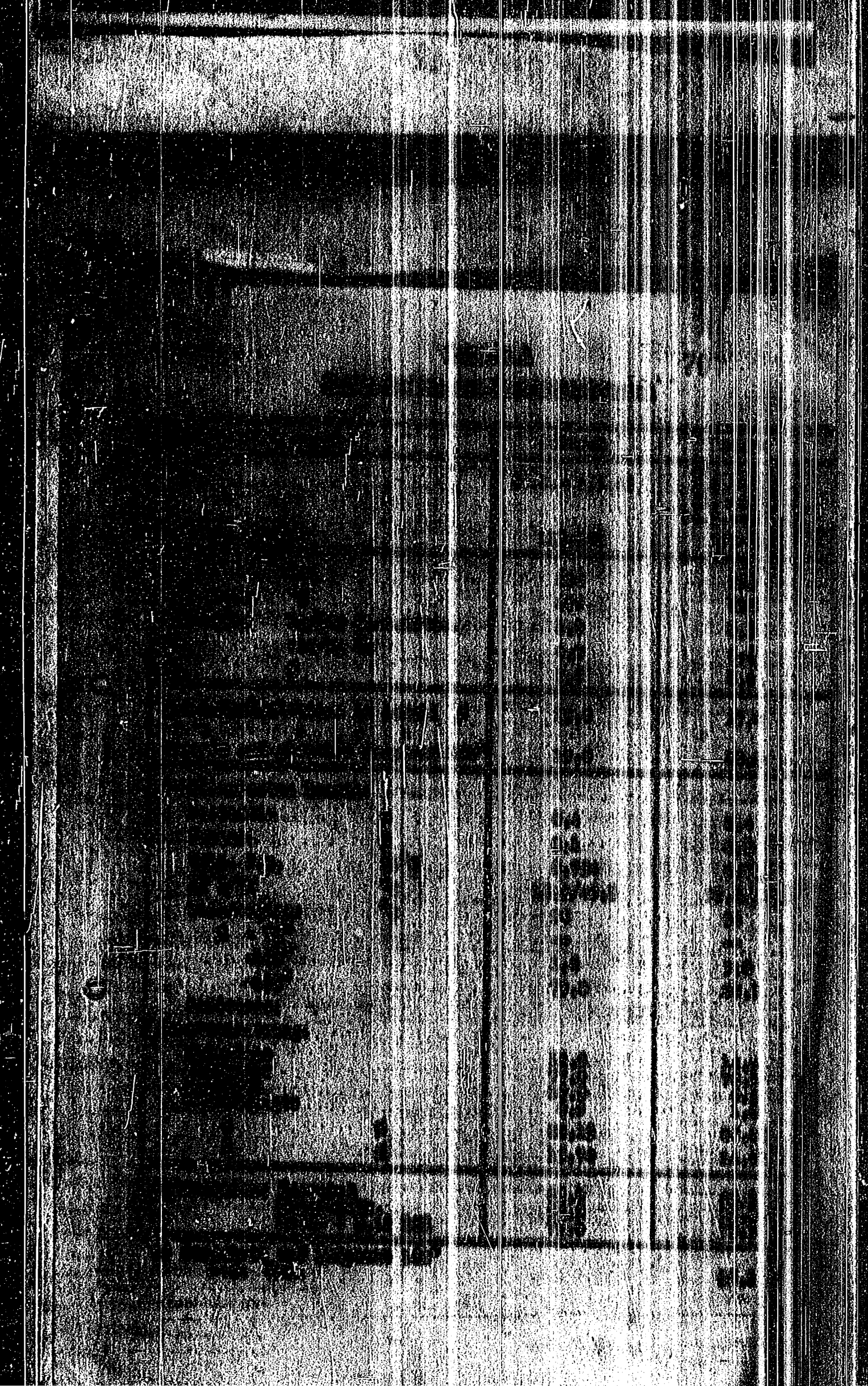
1870  
1871  
1872  
1873  
1874  
1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880  
1881  
1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900

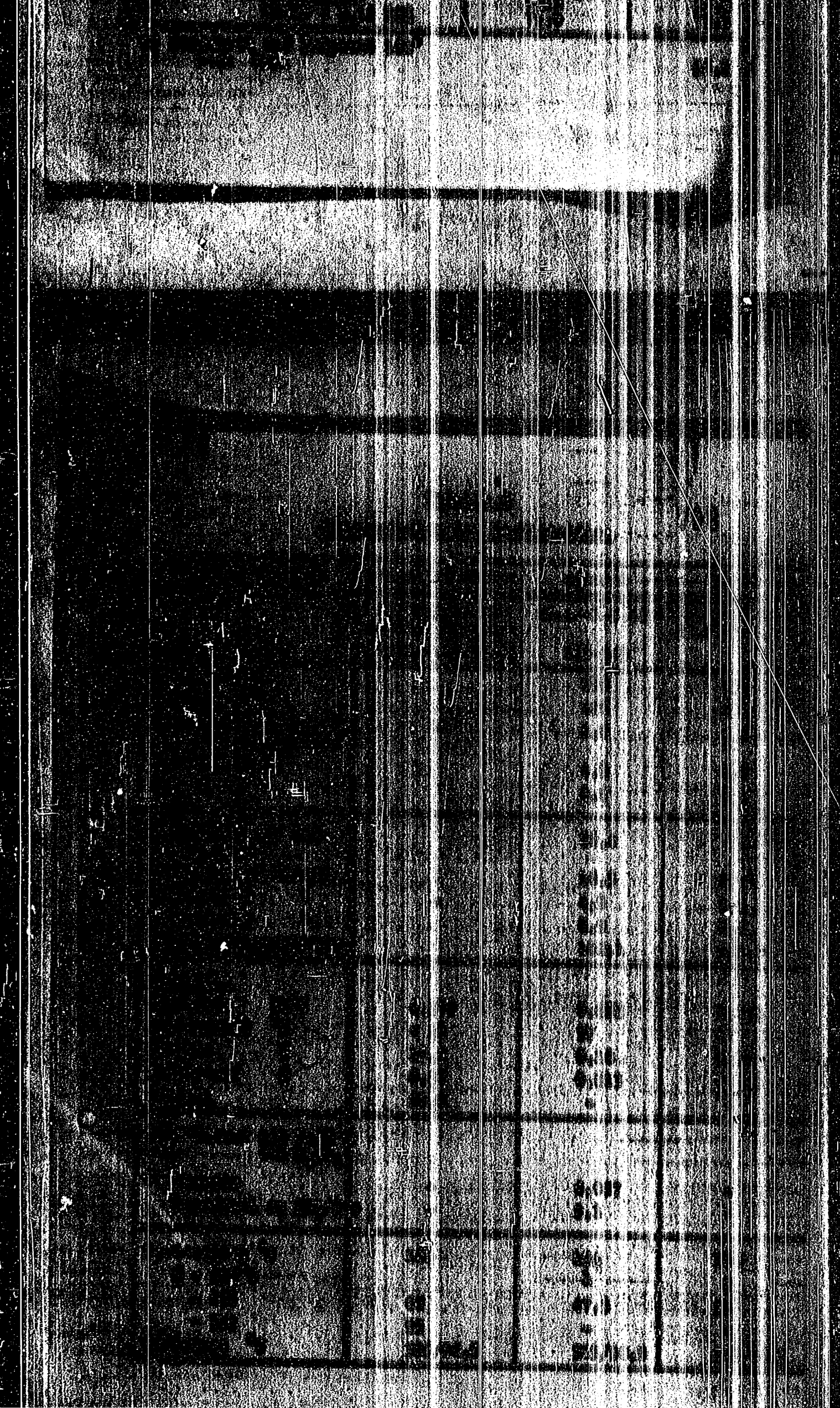


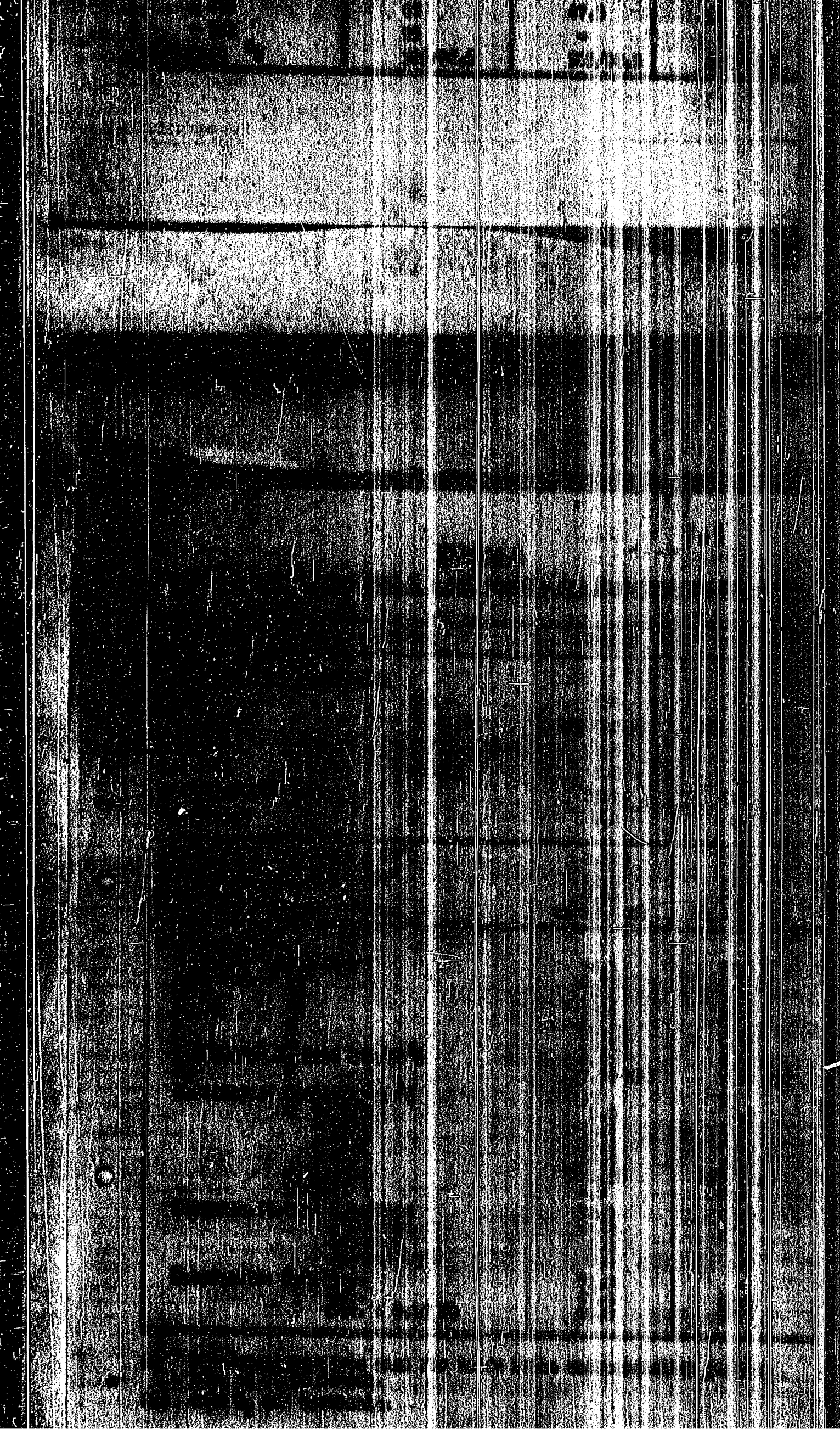










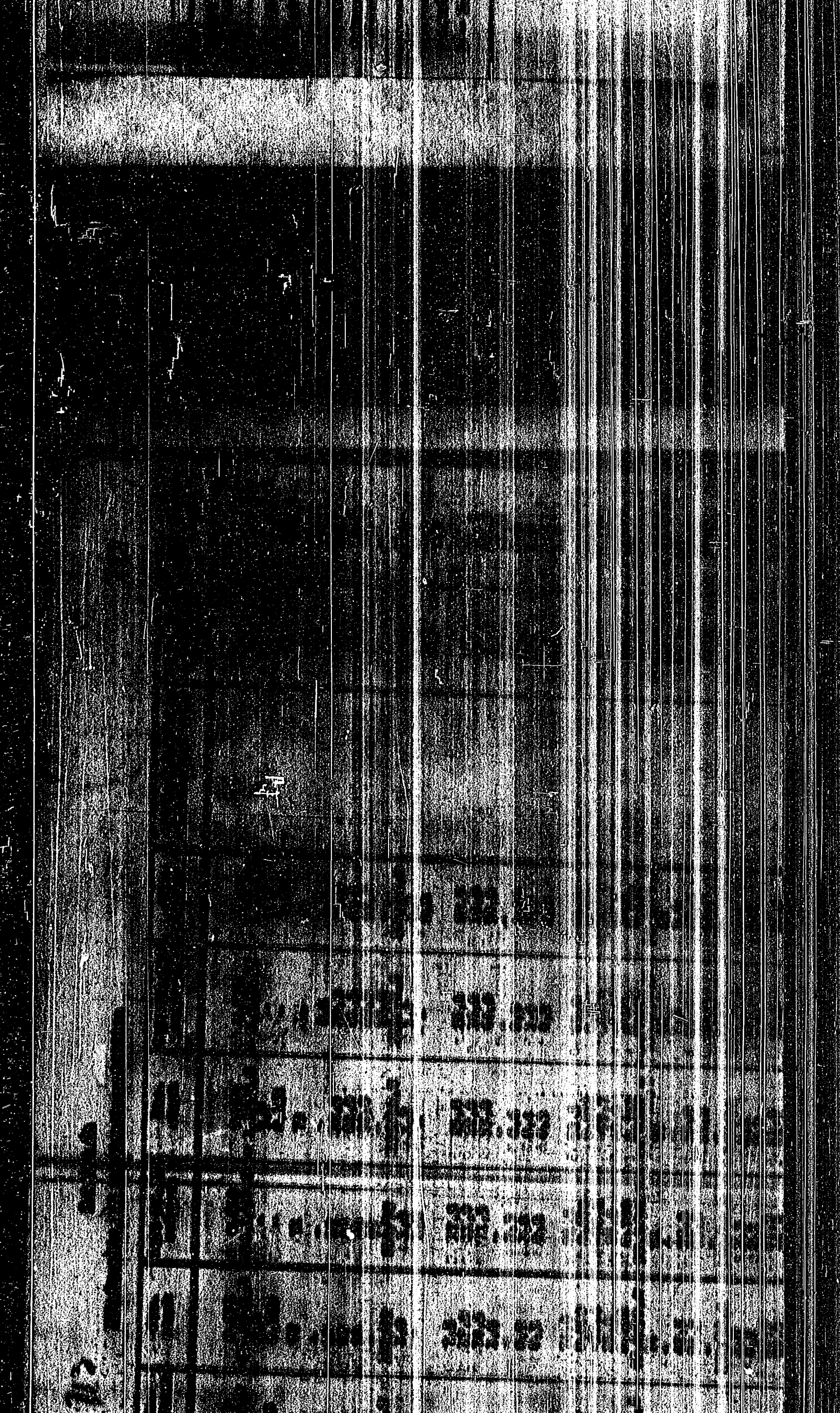




No.	Name	Rank	Grade	Pay	Status	Remarks
1	...	...	...	...	...	...
2	...	...	...	...	...	...
3	...	...	...	...	...	...
4	...	...	...	...	...	...
5	...	...	...	...	...	...
6	...	...	...	...	...	...
7	...	...	...	...	...	...
8	...	...	...	...	...	...
9	...	...	...	...	...	...
10	...	...	...	...	...	...
11	...	...	...	...	...	...
12	...	...	...	...	...	...
13	...	...	...	...	...	...
14	...	...	...	...	...	...
15	...	...	...	...	...	...
16	...	...	...	...	...	...
17	...	...	...	...	...	...
18	...	...	...	...	...	...
19	...	...	...	...	...	...
20	...	...	...	...	...	...
21	...	...	...	...	...	...
22	...	...	...	...	...	...
23	...	...	...	...	...	...
24	...	...	...	...	...	...
25	...	...	...	...	...	...
26	...	...	...	...	...	...
27	...	...	...	...	...	...
28	...	...	...	...	...	...
29	...	...	...	...	...	...
30	...	...	...	...	...	...
31	...	...	...	...	...	...
32	...	...	...	...	...	...
33	...	...	...	...	...	...
34	...	...	...	...	...	...
35	...	...	...	...	...	...
36	...	...	...	...	...	...
37	...	...	...	...	...	...
38	...	...	...	...	...	...
39	...	...	...	...	...	...
40	...	...	...	...	...	...
41	...	...	...	...	...	...
42	...	...	...	...	...	...
43	...	...	...	...	...	...
44	...	...	...	...	...	...
45	...	...	...	...	...	...
46	...	...	...	...	...	...
47	...	...	...	...	...	...
48	...	...	...	...	...	...
49	...	...	...	...	...	...
50	...	...	...	...	...	...

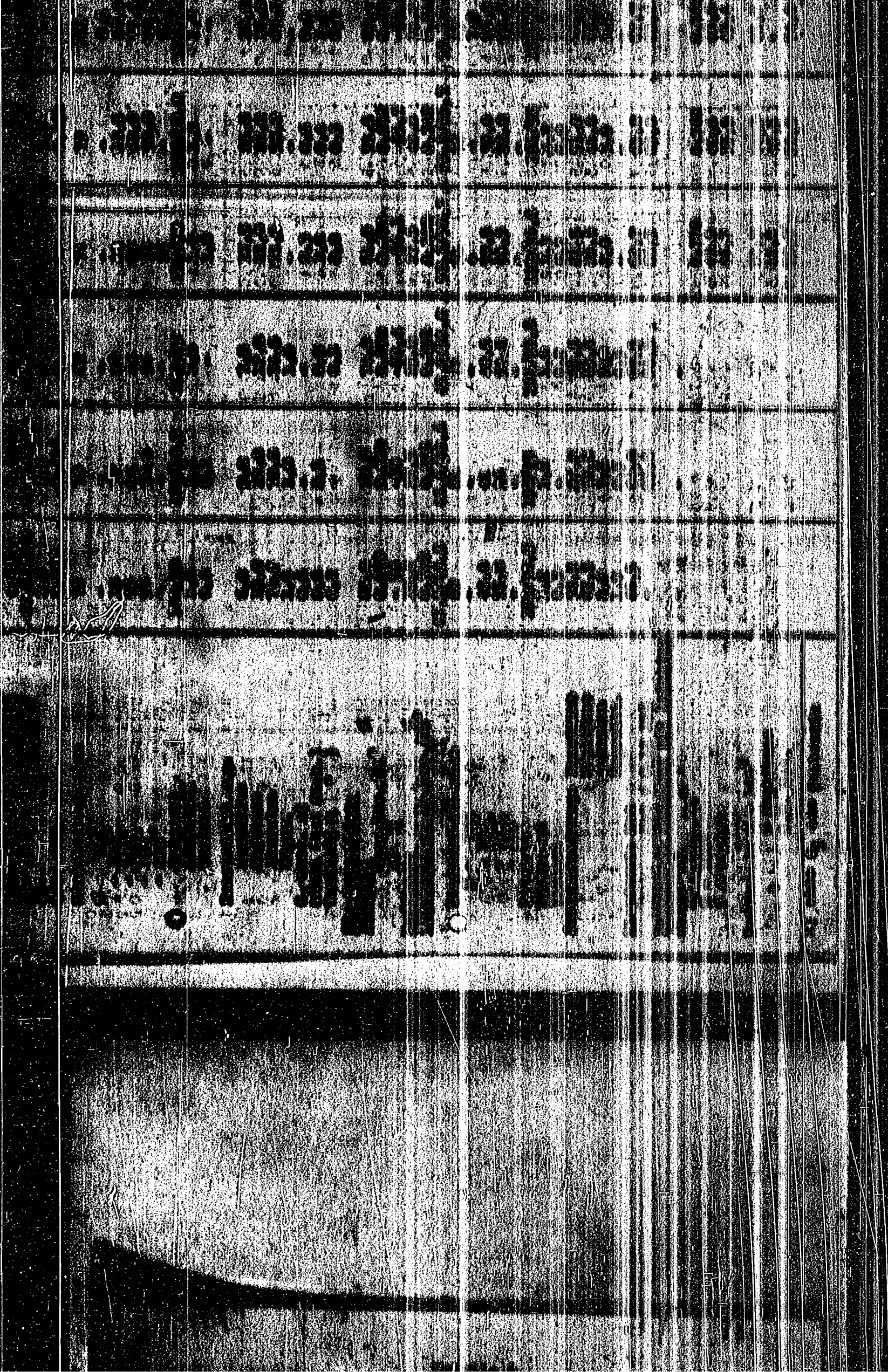
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----

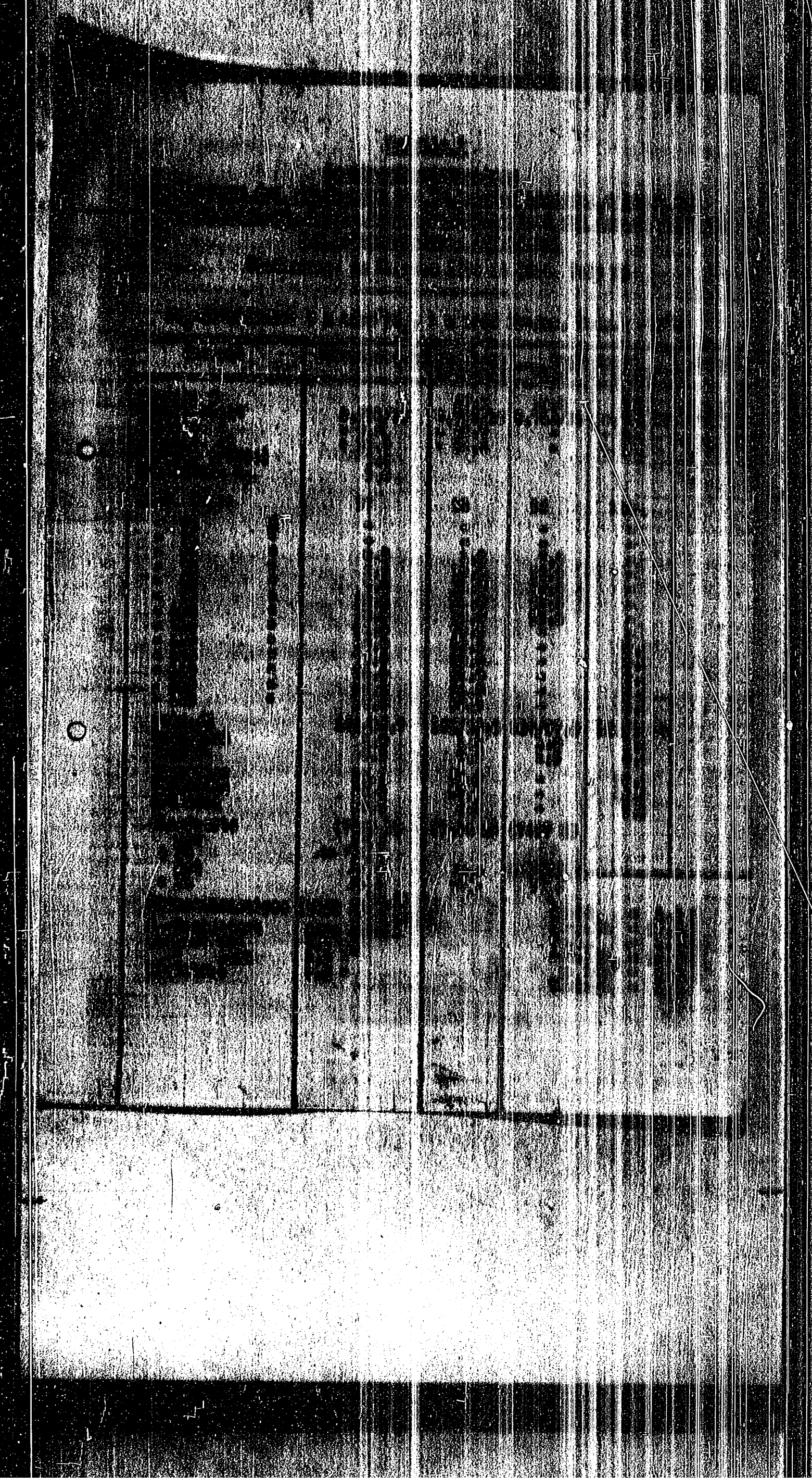
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

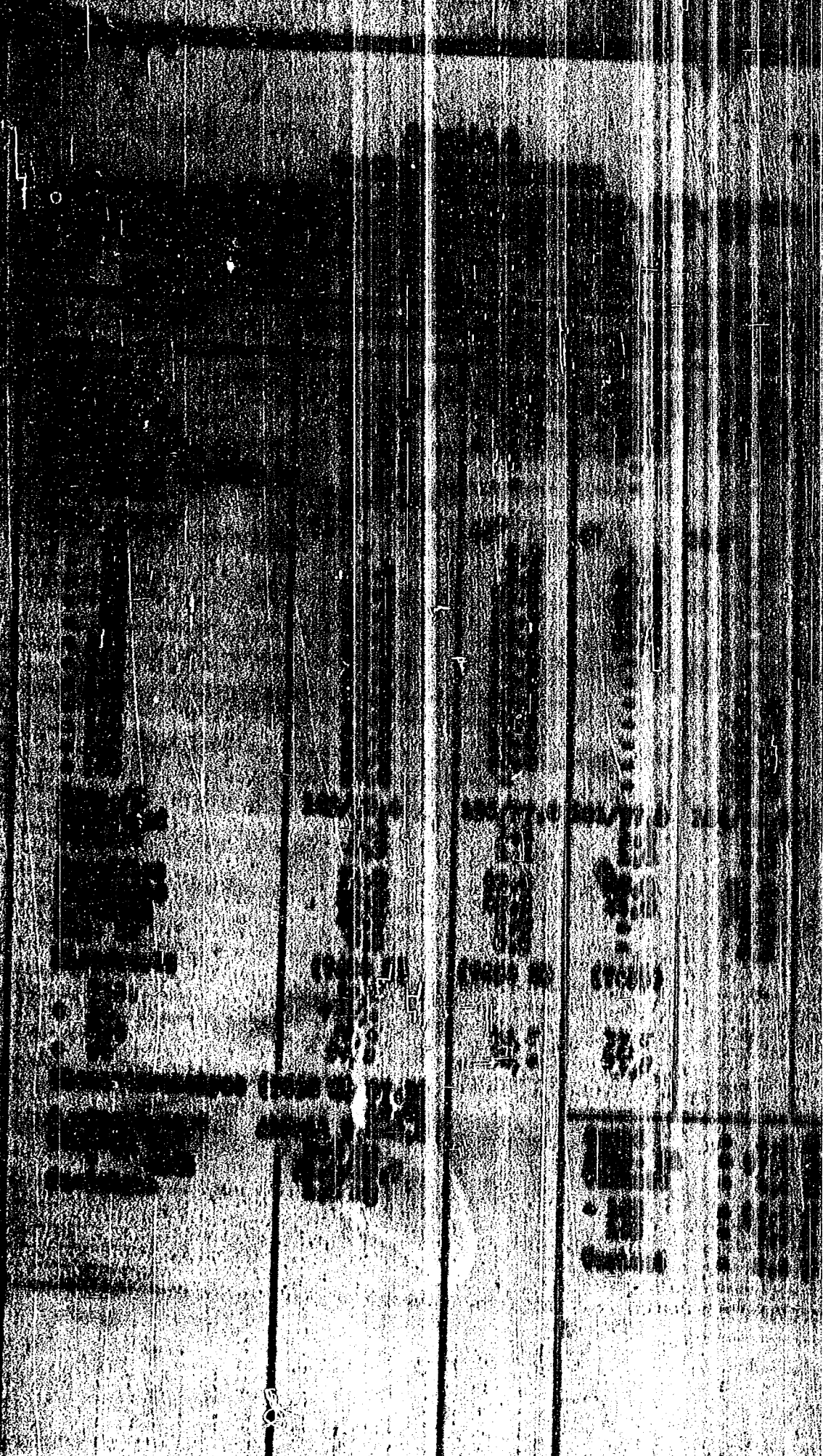












This image shows a page from a ledger or account book, characterized by a grid of small squares. The page is oriented vertically and contains several columns of data. The grid is composed of approximately 10 columns and many rows. The content within the grid is illegible due to the high level of noise and contrast in the scan. There are several prominent vertical lines that divide the page into distinct sections, likely representing different categories or sub-sections of the ledger. The overall appearance is that of an old, worn document that has been scanned with significant digital noise.

25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

Temp. 1

Wet Bulb

%

Humidity

Wind

Dir.

Sp. Ht.

Bar.

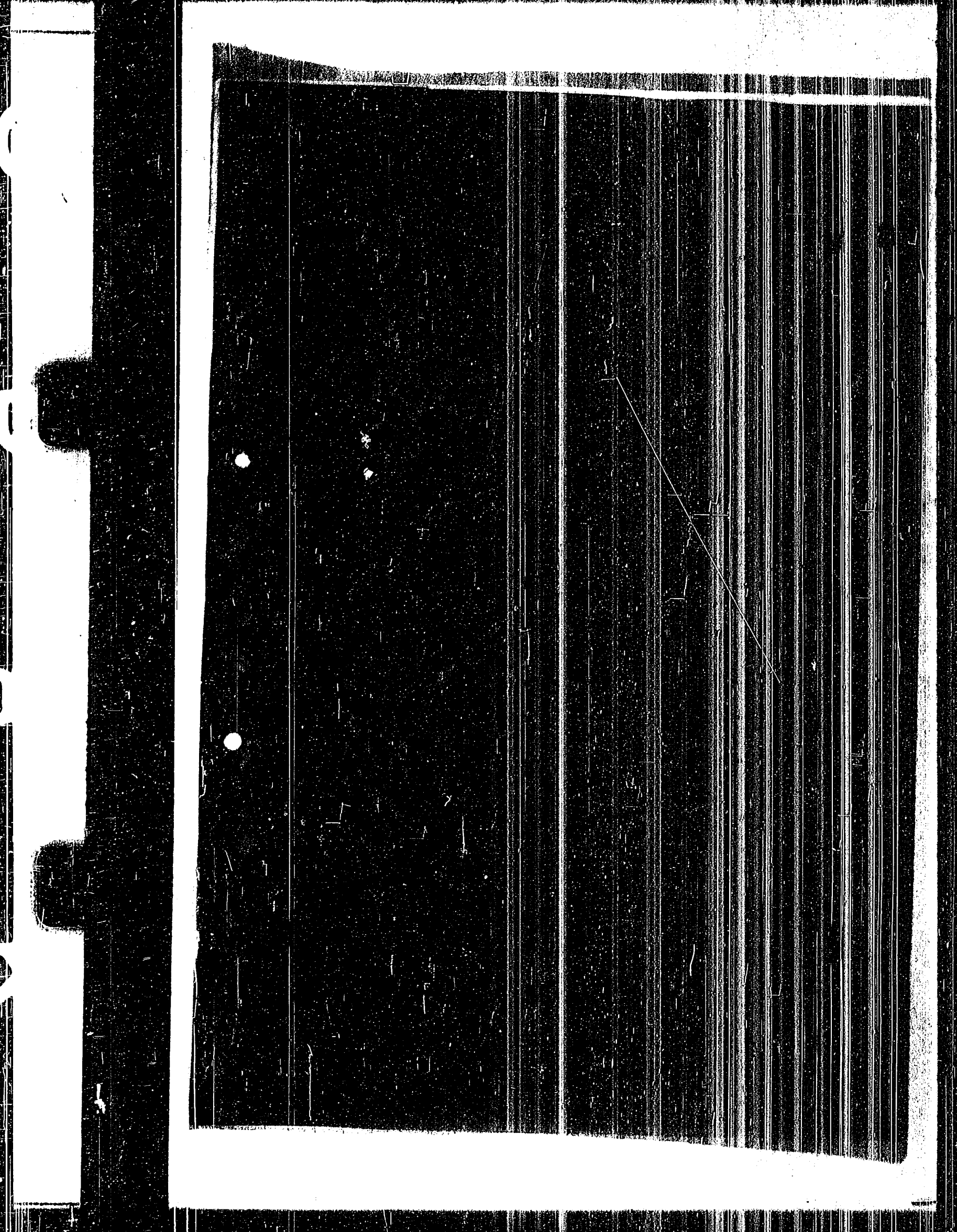
Time

Date

Verlag des Antiquarischen  
L. Neumann & Sohn

Verlag des  
L. Neumann & Sohn

1911











THE BOARD OF DIRECTORS  
 OF THE  
 FEDERAL RESERVE SYSTEM  
 WASHINGTON, D. C.  
 FEDERAL RESERVE BANK OF NEW YORK  
 60 WALL STREET  
 NEW YORK, N. Y.

FEDERAL RESERVE BANK OF NEW YORK  
 NEW YORK, N. Y.



[The text in this section is extremely faint and illegible due to the high contrast and noise of the scan. It appears to be a multi-column layout, possibly a table or a list of entries.]

[The text in this section is extremely faint and illegible due to the high contrast and grain of the scan. It appears to be organized into a table with approximately 4 columns and 10 rows.]

[Faint text at the bottom of the page, possibly a signature or a date, which is illegible.]





101

0.123

21  
21  
21

22.1  
22.1  
22.1

12.1  
12.1  
12.1

2.1  
2.1  
2.1

0.123

21  
21  
21

22.1  
22.1  
22.1

12.1  
12.1  
12.1

2.1  
2.1  
2.1

0.123

21  
21  
21

22.1  
22.1  
22.1

12.1  
12.1  
12.1

2.1  
2.1  
2.1

0.123

21  
21  
21

22.1  
22.1  
22.1

12.1  
12.1  
12.1

2.1  
2.1  
2.1

0.123

21  
21  
21

22.1  
22.1  
22.1

12.1  
12.1  
12.1

2.1  
2.1  
2.1

0.123

21  
21  
21

22.1  
22.1  
22.1

12.1  
12.1  
12.1

2.1  
2.1  
2.1

102

0.123 0.123 0.123

0.123  
0.123  
0.123

0.123

21  
21  
21

22.1  
22.1  
22.1

12.1  
12.1  
12.1

2.1  
2.1  
2.1

0.123  
0.123  
0.123

2.1  
2.1  
2.1

0.123  
0.123  
0.123

0.123  
0.123  
0.123

21  
21  
21

22.1  
22.1  
22.1

12.1  
12.1  
12.1

2.1  
2.1  
2.1



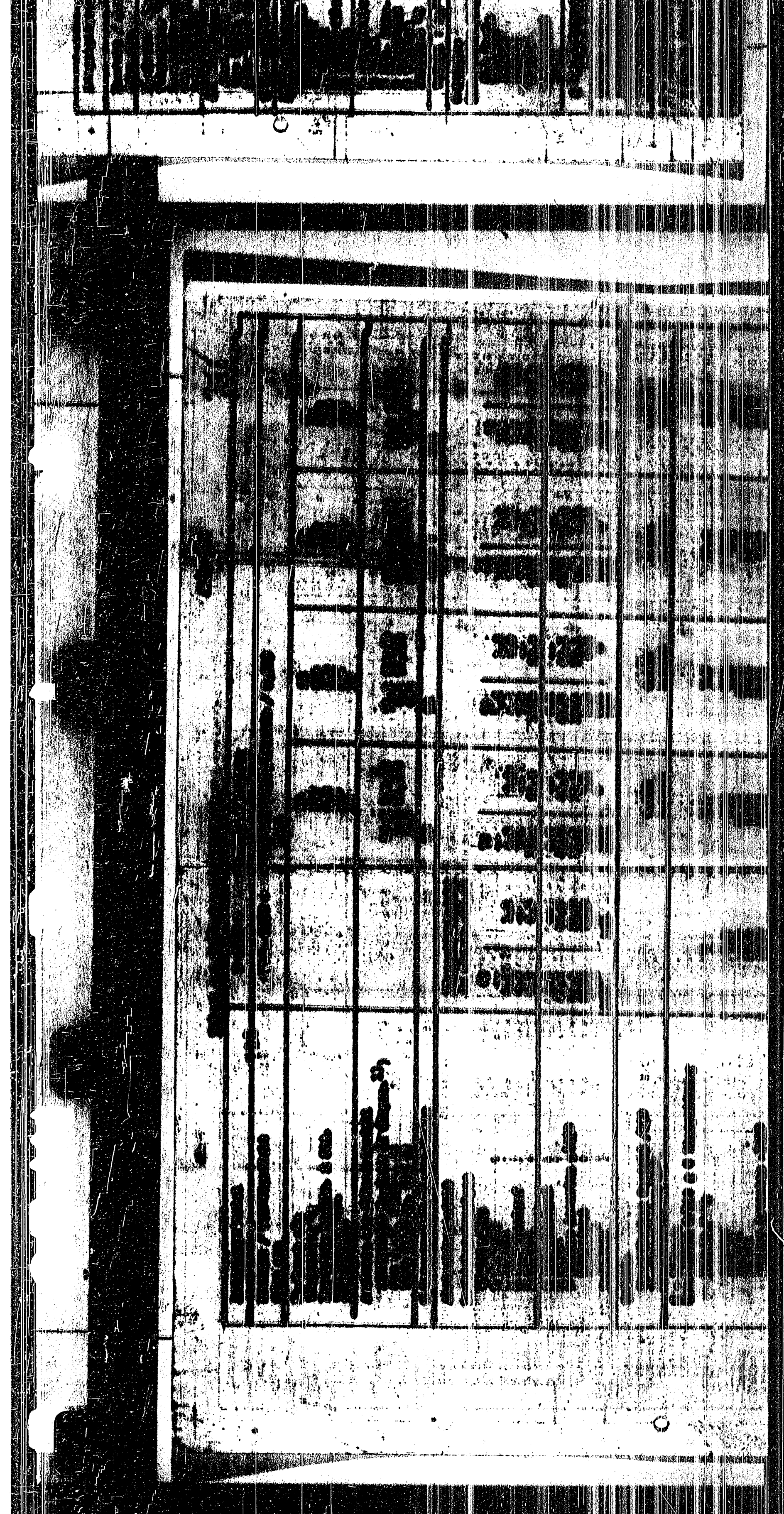
127

127

[The text in this block is extremely faint and illegible due to the quality of the scan. It appears to be a list or a series of entries, possibly containing names and dates, but the characters are too light to transcribe accurately.]









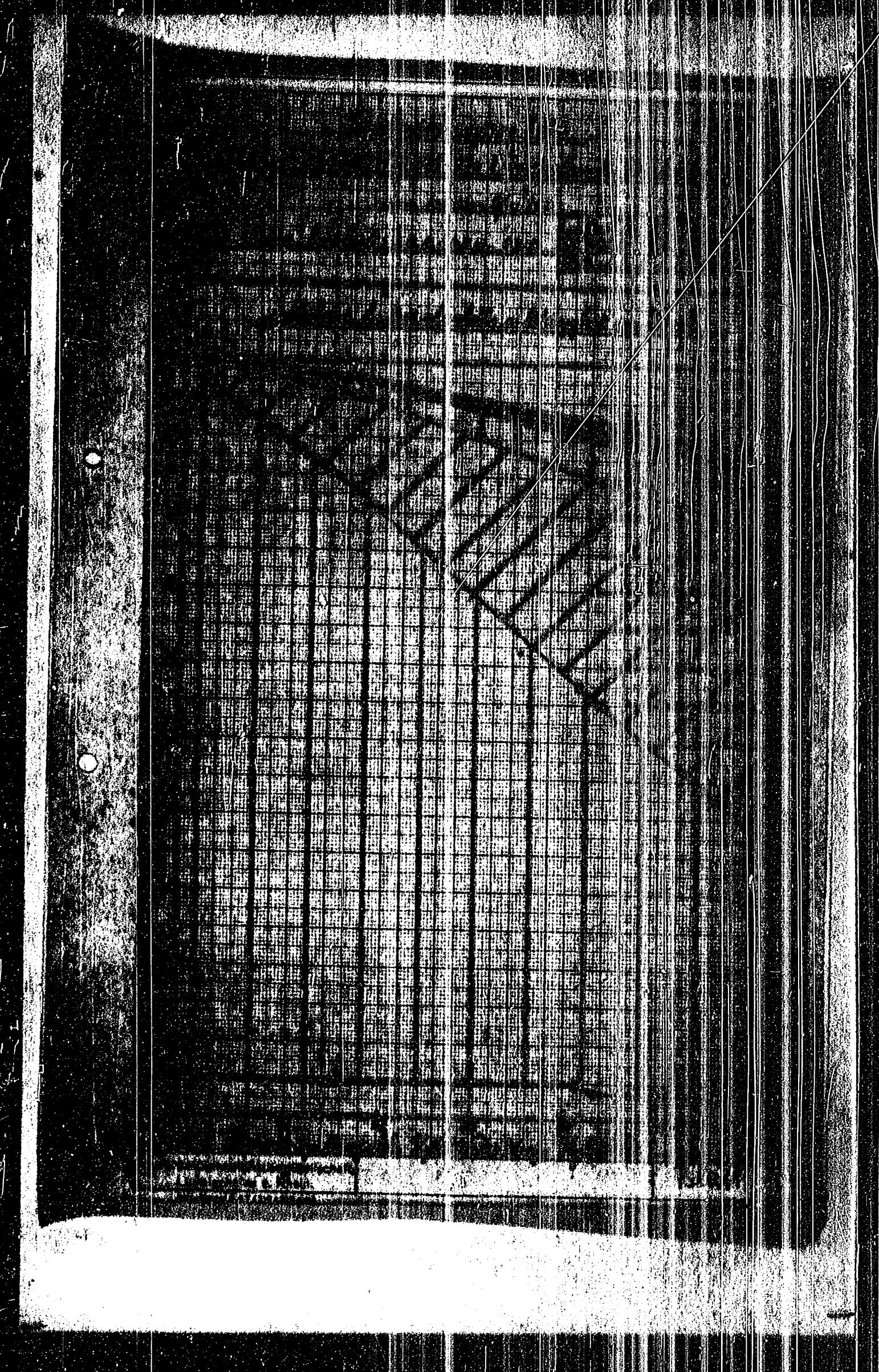
1948  
 1949  
 1950  
 1951  
 1952  
 1953  
 1954  
 1955  
 1956  
 1957  
 1958  
 1959  
 1960  
 1961  
 1962  
 1963  
 1964  
 1965  
 1966  
 1967  
 1968  
 1969  
 1970  
 1971  
 1972  
 1973  
 1974  
 1975  
 1976  
 1977  
 1978  
 1979  
 1980  
 1981  
 1982  
 1983  
 1984  
 1985  
 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

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

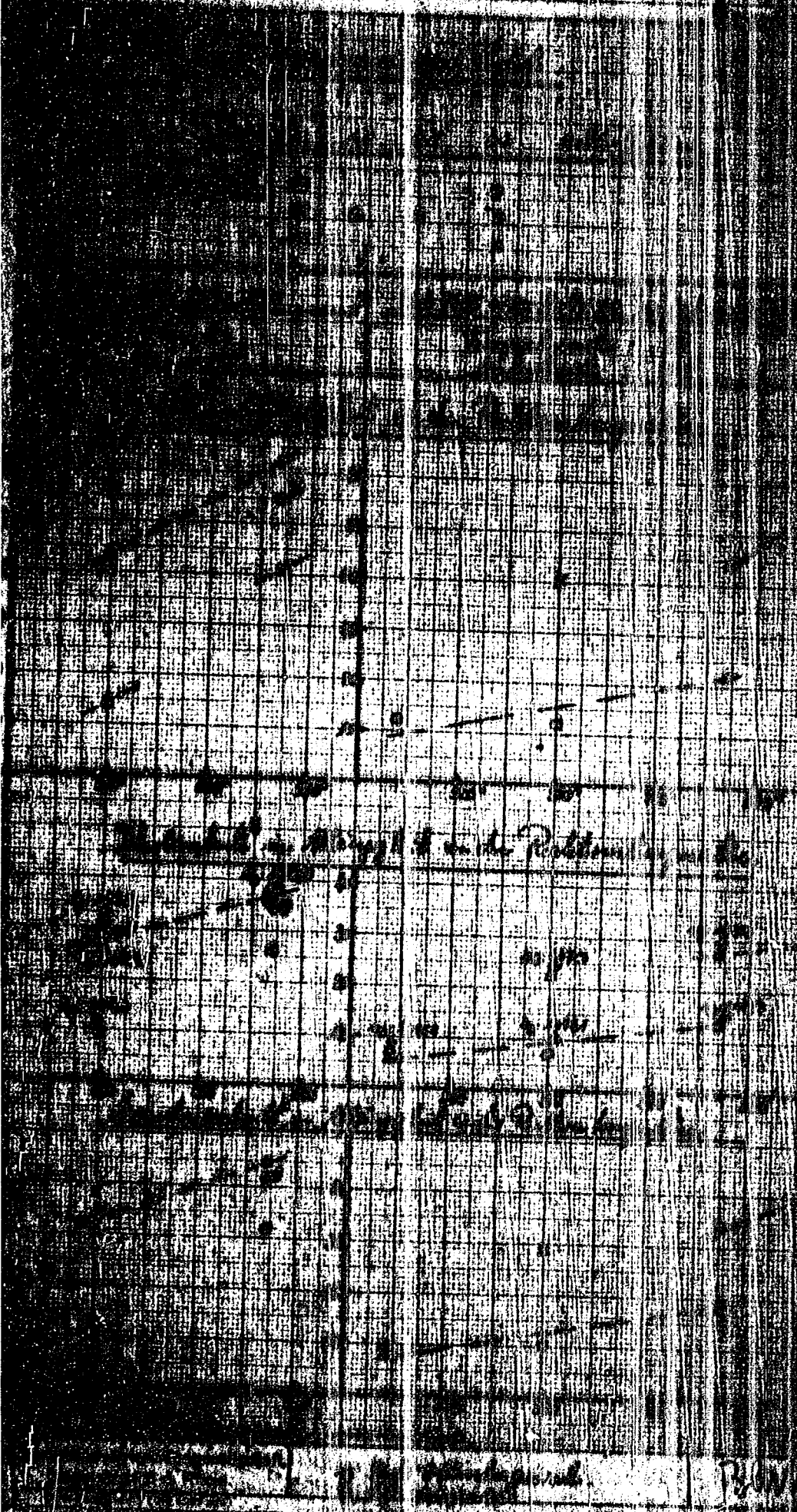
- 1948 -	
1948	1948
1949	1949
1950	1950
1951	1951
1952	1952
1953	1953
1954	1954
1955	1955
1956	1956
1957	1957
1958	1958
1959	1959
1960	1960
1961	1961
1962	1962
1963	1963
1964	1964
1965	1965
1966	1966
1967	1967
1968	1968
1969	1969
1970	1970
1971	1971
1972	1972
1973	1973
1974	1974
1975	1975
1976	1976
1977	1977
1978	1978
1979	1979
1980	1980
1981	1981
1982	1982
1983	1983
1984	1984
1985	1985
1986	1986
1987	1987
1988	1988
1989	1989
1990	1990
1991	1991
1992	1992
1993	1993
1994	1994
1995	1995
1996	1996
1997	1997
1998	1998
1999	1999
2000	2000
2001	2001
2002	2002
2003	2003
2004	2004
2005	2005
2006	2006
2007	2007
2008	2008
2009	2009
2010	2010
2011	2011
2012	2012
2013	2013
2014	2014
2015	2015
2016	2016
2017	2017
2018	2018
2019	2019
2020	2020
2021	2021
2022	2022
2023	2023
2024	2024
2025	2025
2026	2026
2027	2027
2028	2028
2029	2029
2030	2030
2031	2031
2032	2032
2033	2033
2034	2034
2035	2035
2036	2036
2037	2037
2038	2038
2039	2039
2040	2040
2041	2041
2042	2042
2043	2043
2044	2044
2045	2045
2046	2046
2047	2047
2048	2048
2049	2049
2050	2050

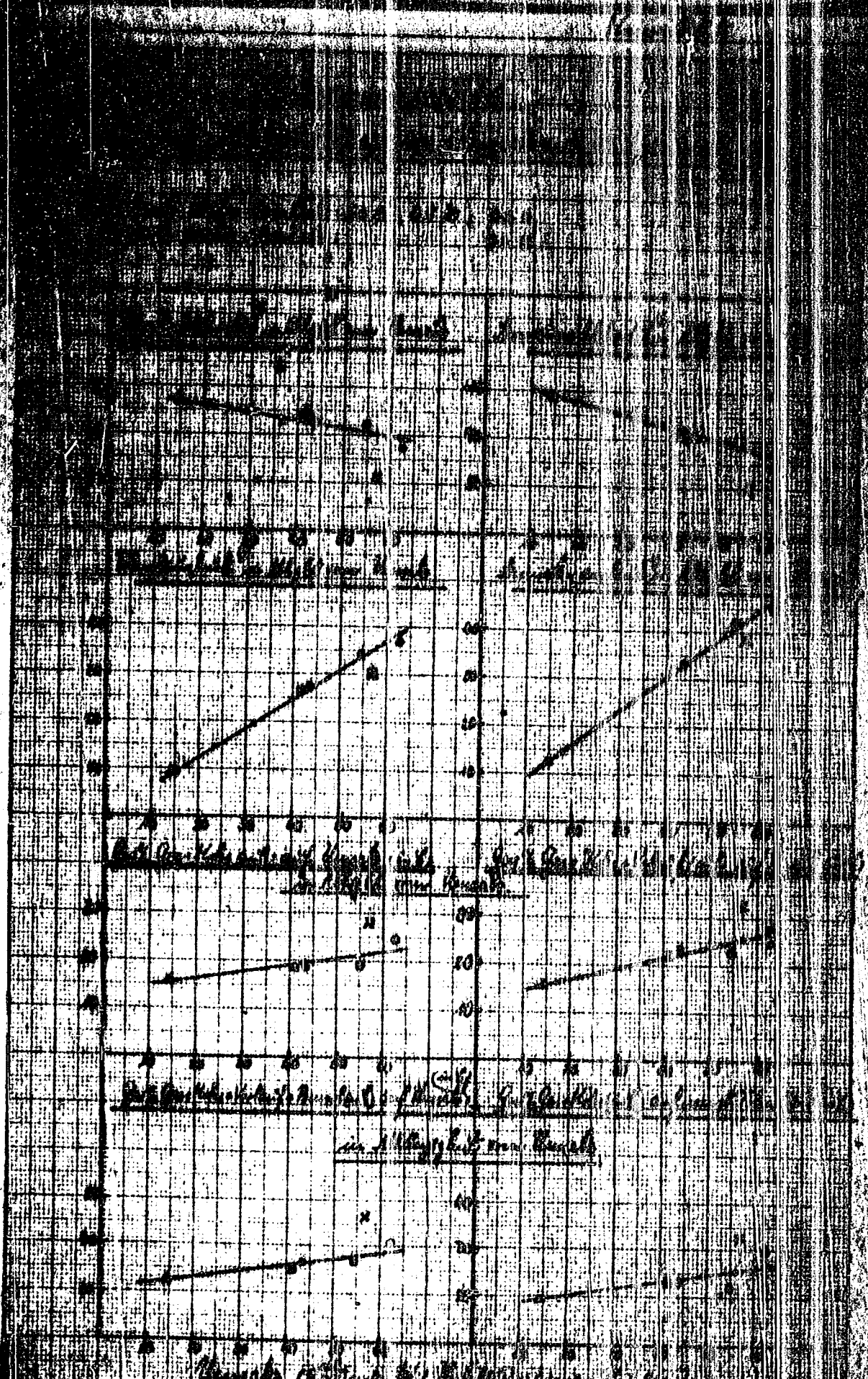
1948  
 1949  
 1950  
 1951  
 1952  
 1953  
 1954  
 1955  
 1956  
 1957  
 1958  
 1959  
 1960  
 1961  
 1962  
 1963  
 1964  
 1965  
 1966  
 1967  
 1968  
 1969  
 1970  
 1971  
 1972  
 1973  
 1974  
 1975  
 1976  
 1977  
 1978  
 1979  
 1980  
 1981  
 1982  
 1983  
 1984  
 1985  
 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





The image shows a document page with a prominent grid structure. The grid consists of numerous small squares, typical of a ledger or a data table. A large, dark, irregular shape is superimposed over the center of the grid, possibly representing a stamp or a heavily shadowed area. The overall image is very grainy and has a high level of contrast, making details difficult to discern. The page is framed by a dark border, and there are some faint markings and artifacts throughout the image.

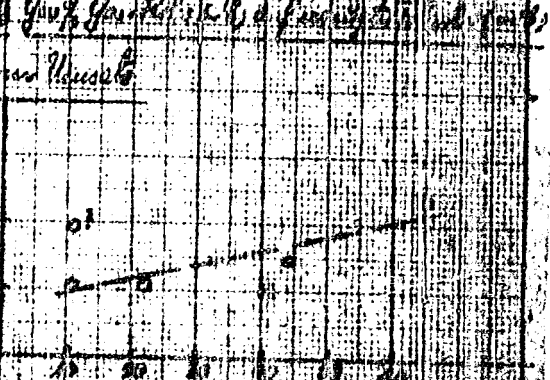
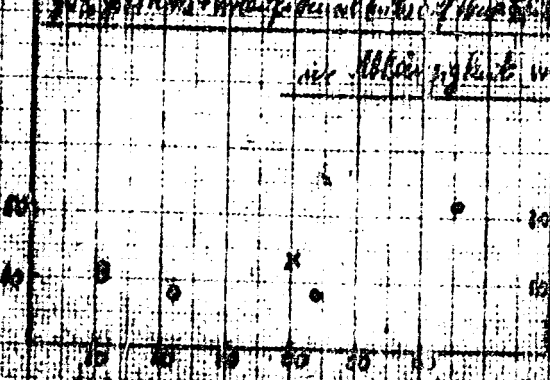
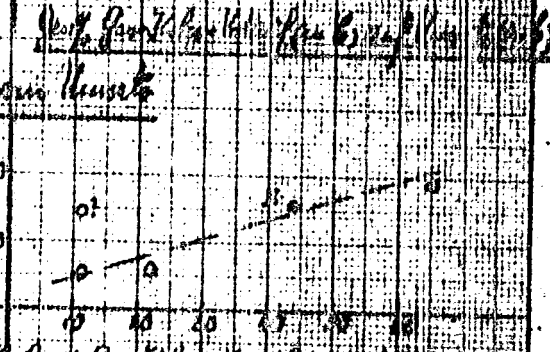
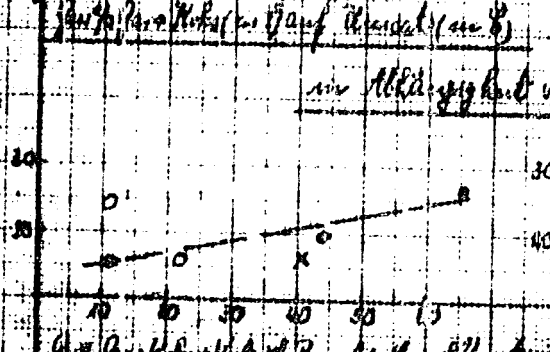
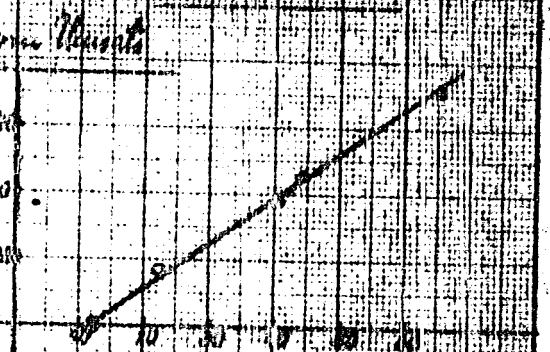
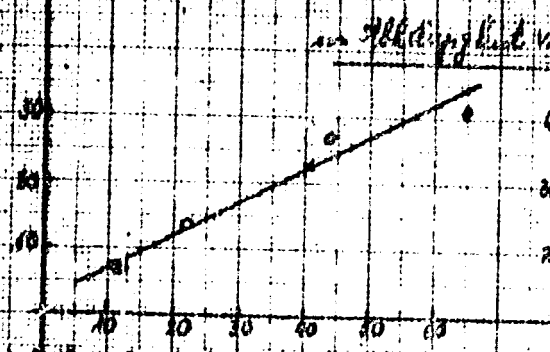
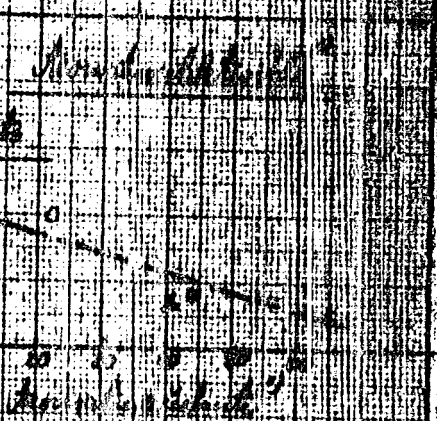
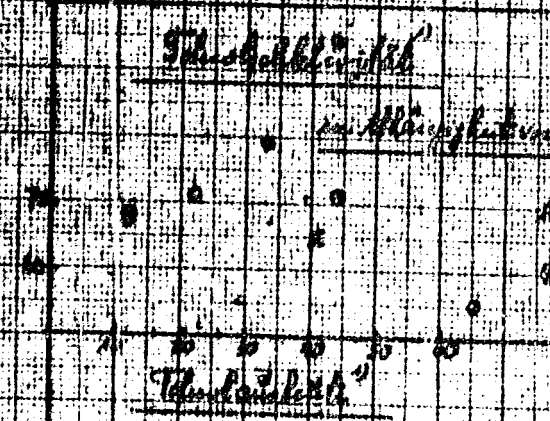




Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüder  
 Farb-Industrie-Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.

# Die Abhängigkeit von Umsatz

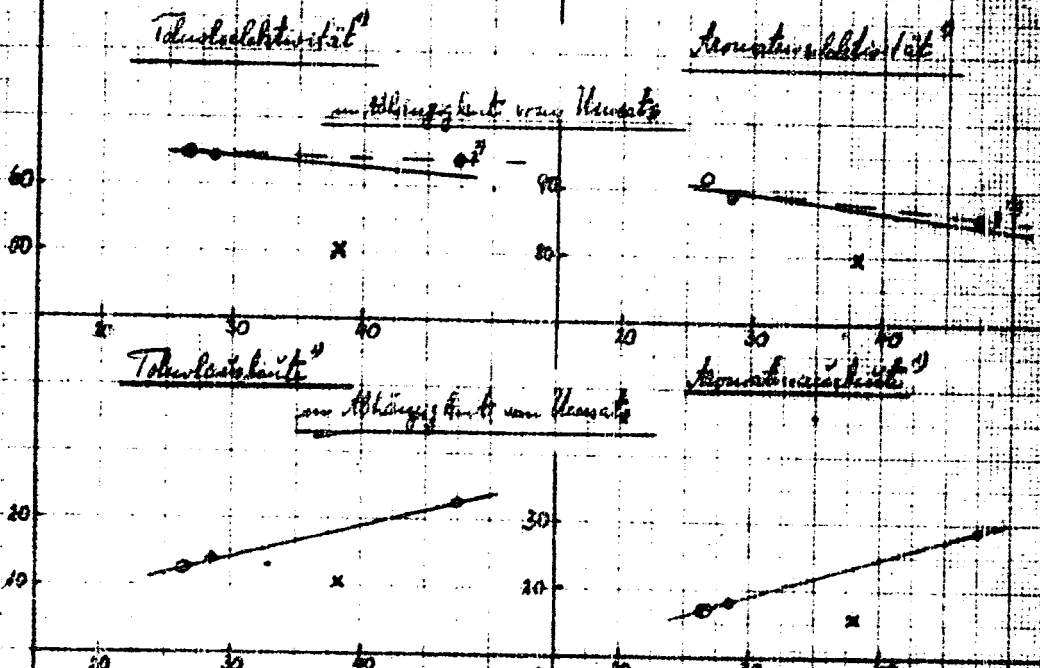
Umsatz, abgesehen vom Preis



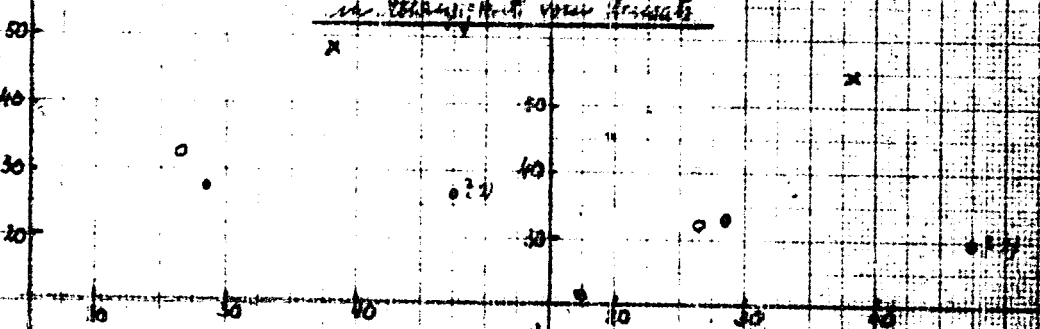
Tobaksgewinnung aus Kuba-Luzerne-Rückland 735

Versuchs mit Kist 7435 auf gepflanzter Treppe (Temperaturwerte 89, Luftfeuchte 88)

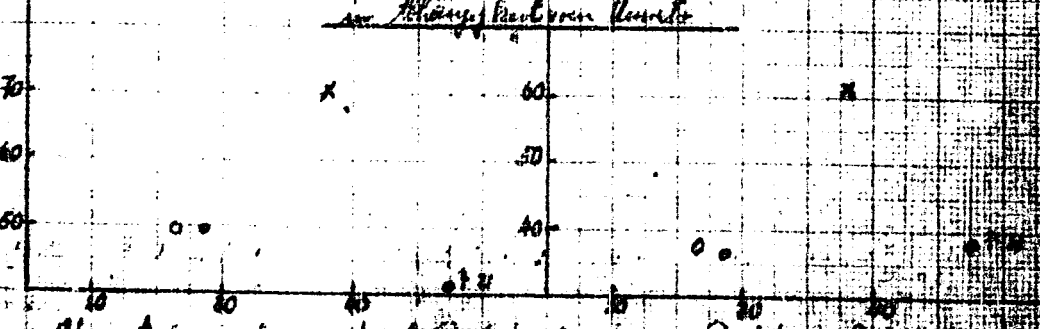
Dunkel: Originaldunkel 100% O  
 5% " ●  
 50% " x



Grad der Feuchtigkeit auf dem gesamten Rückland (a) Grad der Kuba-Wirtschaft auf dem gesamten Rückland (b)



Grad der Feuchtigkeit auf dem gesamten Rückland (a) Grad der Kuba-Wirtschaft auf dem gesamten Rückland (b)



Wassergehalt (pro Tonne) durchschnittlicher Rückland auf 100% Rückland (a) Rückland (b)

9/1/74

I.G. Fa. per...  
 + siehe Anlage 4  
 21.11.1974 B. W. Die Auswertung wurde durchgeführt...

SUBJECT INDEX

14. Unterschiede verschiedener Steinkohle-  
Veredlungverfahren.  
Differences between various raffina-  
tion methods for bituminous coal.

Frame Nos. 736 - 738

Berlin, den 27.5.43

14

### Unterschiede verschiedener Stahleisen-Veredlungsverfahren.

Die Bewertung der verschiedenen Veredlungsverfahren nach dem wirtschaftlichen Aufwands an Eisen und Kohle ist wegen der Verschiedenartigkeit der erzielten Produkte und Produktqualitäten nicht möglich.

Im vorliegenden Schaubild sind für 5 charakteristische Veredlungsverfahren der Kohleindustrie, die verschiedenen Verfahren nach dem Aufwandsverhältnis dargestellt. Dabei wurden die verschiedenen Verfahren so gewählt, da hier die Voraussetzungen für die Wirtschaftlichkeit wegen des Mangels an veredelter Kohle besonders günstig liegen.

Fall 1 und 2 stellen die Hochdruckhydrierung dar, wie die heute üblicherweise durchgeführt wird, gekennzeichnet durch ihre Anpassung an die verschiedenen Rohstoffe und die verschiedenen Leistungs- und Qualitätsanforderungen. Je nach den Rohstoffpreisen liegt sich die Anlage auf Flugel, Anthracit, Koks oder auch auf Steinkohle.

Fall 4 und 5 sind die Stahleisenhydrierung und Hochdruckhydrierung dargestellt. Bei diesen Verfahren stellt der Koks den Hauptbestandteil der Kohleveredlung dar, während der Anteil an flüchtigen Kohlenstoffen verhältnismäßig gering ist.

Fall 3 ist eine Kombination der Schwelung mit der Hochdruckhydrierung, wobei der Schwelker in hochwertige Produkte überführt wird. Hierbei der größte Teil des Kohles der Kohlewirtschaft erhalten bleibt.

Bei der Hochdruckhydrierung (Fall 1 und 2) wurden die Unterschiede in den verschiedenen Veredlungsverfahren bzw. in den befindlichen Rohstoffen hervorgehoben. Bei der Hydrierung stellen hochqualifizierte Kohlenstoffe die einzigen Produkte dar, die aus der Kohle gewonnen werden. In Fall 1 ist eine reine Flugelanzanlage dargestellt, während in Fall 2 Koks und Flugel im Verhältnis 1 : 1 erzeugt werden. Koks, Flugel und Koksöl, entsprechen in ihrer Qualität den Anforderungen von der Luftwaffe und der Marine gestellten Anforderungen. In Fall 4 wird hauptsächlich Anthracit, Braunkohle, Bitter, usw. als Rohstoffe verwendet, bei denen der Hauptbestandteil aus Anthracit besteht. Bei der Erzeugung von Produkten und synthetischen Schmelzen ist die Kohle für Hochdruckhydrierung und Schmelzstoff unentbehrlich.

Vergleicht man das Anbringen an Mineralisprodukten in Fall 1 und 2, so sieht man, dass bei der Koksflüchtigung etwa 10 % mehr Mineralien entstehen. Entsprechend dem kleineren Arbeitsaufwand bei der Hydrierung von Koksöl ist auch der Eisenbedarf dieser Anlage kleiner.

Die in den Hydrierwerken gewonnenen Phenole stammen aus dem Abwasser; die Phenolgewinnung ließe sich auf Kosten der Flugelhydrierung noch erheblich steigern.

21/174



Vergleicht man den Fall 3 der kombinierten Steinkohlenschmelzung und Verkohlung mit der reinen Kohlehydratierung (Fall 1), so sieht man, dass die Mineralölproduktion, bei gleicher Kohleerzeugung, auf 7) zurückgeht, dass aber eine große Menge Koks entsteht. Ein kleiner Teil des Schmelzkokes (2%) wird für die Verkohlung bei der Verkohlung verwendet. Die Hauptmenge des Kokes kann als Rohmaterial oder Rohkoks für die Erzeugung der Verkohlung gestellt werden oder dient zur energetischen industriellen Verwendung, z.B. zur Schmelzung des erforderlichen Rohmaterials für weitere Hydrationsanlagen. So wurde auch die Steinkohlenschmelzung in Kombination mit der Hydratierung in Blockanlagen notwendig, da in Österreichischen verarbeitete Kohlen nicht in ausreichender Menge vorhanden sind. 1)

Der eigentliche Kohleverbrauch für den Prozess in Fall 3 ergibt sich aus der Differenz zwischen der verarbeiteten Kohlenmenge und dem der Kohlewirtschaft wieder zugeführten Schmelzkoks. Da bei der kombinierten Schmelzung neben dem Mineralölprodukt eine beträchtliche Menge Koks erzeugt wird, beträgt der Aufwand an Koks für den Bau einer Anlage zur Verarbeitung von 1 000 000 t Koks nur 7) von Fall 1.

Je 6 Mineralöl ist der eigentliche Kohleverbrauch wie der Eisenverbrauch bei der direkten Hydratierung etwa ebenso groß wie bei der kombinierten Schmelzung und Hydratierung, bei der daneben noch eine große Menge Koks erzeugt wird. Man sieht daraus wieder, dass die Anforderungen für Kohleprodukte gleicher Qualität bei den verschiedenen Verfahren in der gleichen Größenordnung liegen. Dies gilt aber nur für den so gerade gelegten Feergehalt der österreichischen Kohle von im Mittel 10%. Bei geringeren Feergehalten wird der Eisenverbrauch für die kombinierte Schmelzung steigen.

Der Fall 4 stellt eine Kombination der Steinkohlenschmelzung mit einer Destillation und extraktiver Aufarbeitung des Schmelzkokes dar. Hierbei wurde das für diese Kombination günstigste Schmelzverfahren, das Heißflüsschen-Verfahren (H<sub>2</sub>-Verfahren), herangezogen, das in einer Versuchsanlage in Betrieb ist. Für die Aufarbeitung des Teeres wurden die Kohlen des neu entwickelten Verfahrens von 10% Galden zu Grunde gelegt.

Man sieht aus dem Schaubild, dass der Schmelzkoks wieder das Hauptprodukt darstellt und die Aufarbeitung des Teeres Heißfl., Phenol, Anthracen und Pech liefert. Der Anteil an leichtem Treibstoff ist verhältnismäßig gering.

Der Schmelzheißfl. entspricht in seinen Qualitäten den Anforderungen der Marine, ist jedoch etwas geringwertiger als das Hochdruckheißfl. Von Bedeutung sind die gewinnbaren Phenole und das bei der Heißflüsschenschmelzung anfallende Schmelzgas, das auch wie das Kokereisgas als Brenngas verwendet werden kann.

1) Unter Verwendung eines bei der kombinierten Steinkohlenschmelzung und Hydratierung gleichzeitig gewinnbaren Briquetiermittels kann auch ein grossstückiger und harter Briquetkohle hergestellt werden. Dieser Koks lässt sich veranschaulicht als Hüttenkoks verwenden, wenn ein Grossversuch in Vorbereitung ist.

Da die Analogie zwischen Steinkohlenschweling und Hochtemperaturverkohlung einseitig dargelegt, wurde auch der Fall 5, Kohlerei mit anschließender Teerdestillation, dargestellt, wenn auch den Kosten von Kohlereien in oberösterreichischen Revier wegen des Mangels von Kohlezeiten Grenzen gesetzt sind.

Der Eisenertrag auf den Kohlendurchsatz bezogen liegt etwas niedriger als bei der Schmelzung. Während der Vorteil der Kohlerei in der Güte des Schmelzproduktes für die Verhüttung liegt und daneben in der größeren Kohlereienergie aber geringeren Teerzufuhr, zeigt sich die Überlegenheit der Steinkohlenschweling in dem dreimal so großen Ausbringen an flüssigen Produkten. Selbstverständlich wird man Kohle eher wegen des Bedarfes an Hüttenkohle in der Verhüttung und nicht verschweilen. Die Entwicklung der Schweling sollte dahin gehen aus schwelwürdigere Kohle auch Hüttenkohle zu erzeugen.

Die Darstellung hat die charakteristischen Unterschiede der verschiedenen Kohleveredlungsverfahren hervorgehoben und zeigt somit, dass ein direkter Vergleich zwischen Koksierung und Schweling nicht vorgenommen werden kann: Die Koksierung liefert Hochleistungstreibstoffe, während die Schweling hauptsächlich Koks erzeugt.

TITLE PAGE

15. Konzentrationsbestimmungen von Breien und Pasten mit dem Brabender Plastographen.  
Concentration-determinations of soft and hard pastes with the Brabender plastograph.

Frame Nos. 739 - 751

(15)  
**Konzentrationsbestimmungen von Breien und Festen mit dem  
Brebender Plastographen.**

Von der Betriebskontrolle wurde auf Veranlassung der KA. zwecks  
laufender Überwachung der von uns erzeugten Breie der "Brebender  
Plastograph" angeschafft.

**Zweck und Anwendung:** Bei diesem Apparat soll die Quasi-  
Viskosität eines abgewogenen Teilstromes des betreffenden Breies  
laufend gemessen und registriert werden.

Zwischen der Quasi-Viskosität und der Konzentration besteht  
unter gewissen Konstanten eine Zusammenhang dergestalt, daß  
der höheren Konzentration eine höhere Viskosität entspricht. Diese  
Voraussetzungen sind, auf unseren Fall zugeschnitten, folgende:

- 1) Die Viskosität muß, wie andere echte Viskositäten auch, bei  
stets derselben konstanten Temperatur gemessen werden.
- 2) Die Kornverteilung des auszumischenden Pulvers muß konstant  
sein.
- 3) Die Grundviskosität des als Apparatmittel dienenden Ols muß  
konstant sein.
- 4) Während der Messung darf keine Entmischung der Komponenten  
stattfinden.

Wie vorausgeschickt werden soll, waren bei den ersten Versuchen  
von den vier Voraussetzungen nur die drei letzten annähernd er-  
füllt. Die Festlegung der Temperaturkonstanz jedoch war aus Grün-  
den, die gleich erörtert werden sollen, trotzdem fehlgeschlagen. (Durch  
einen Thermostaten erfolgte, in keiner Weise gewährleistet.  
Die Temperaturkonstanz muß bei jeder Viskositätsbestimmung als  
Kardinalforderung angesehen werden, besonders bei Stoffen, wie  
es unsere Breie sind. Ein Brei von 50° n.B. ist viermal so visk.,  
wie der gleiche Brei bei 75°, d.h. also sehr geringe Temperaturschwankungen bringen ungeheure Änderungen der Viskosität hervor.  
Aus diesem Grunde mußte, ehe überhaupt an weitere Untersuchungen  
gedacht werden konnte, erst einmal dieser Fehler auf experimen-  
tellen Wege restlos beseitigt werden.

Besüglich der Nomenklatur ist noch zu sagen, daß die Bezeichnung  
"Plastograph" etwas irreführend ist; gemeint ist ein Werkzeug zur  
Messung von Viskositäten in höheren Breiarten.

**Beschreibung des Hochdruckbehälters (unvollständige Angaben).**

In einem Topf (Euster genannt) von ca. 2,9 x 15 cm, dreht sich inner halb des zu messenden Breites eine Welle mit der konstanten Geschwindigkeit von 80 Umdrehungen/Min. Zur Erzielung eines größeren Widerstandes (und damit größerer Hebelarmeffektivität) sind sowohl Innenfläche des Topfes als auch Außenfläche der Welle mit einer größeren Anzahl von Stacheln besetzt, die auf Längs stehen. In Betriebsverwendung soll der zu messende Brei den Topf durch zwei Ventile von unten nach oben durchströmen; für Laboratoriumsversuche sind diese durch Nippel verschlossen (Bild 1).

Die Beheizung erfolgt durch einen Thermostaten mit Ölfüllung nach Art des Hüppler-Systems.

Die Messung des Drehwiderstandes (der der Drehmoment proportional ist) erfolgt durch ein sogenanntes Elektrodynamometer, das mit dem Topf über zwei Kegelräder mit Hilfe einer Kuppelung (Bild 1, Nr. 6) verbunden ist.

Dieses besteht aus einem Synchrotron (1), der frei pendelnd (2) gelagert ist. Jeder Widerstand, den die Stifte des Motors in den zu untersuchenden Kreis erfahren, äußert sich als Reaktionskraft im Gehäuse des Motors, die dieses in einer der Drehrichtung des Ankers entgegengesetzten Richtung zu drehen bestrebt ist. Diese Drehmomente werden durch ein Nabelsystem (3), dessen Bewegung durch einen Öl-dämpfer (4) gedämpft werden, auf die Messorgane (5, 6) übertragen. Mehrere verschieden große Gewichte (7), die als Vorbelastung dienen, gestatten es, den Meßbereich auf das Vielfache auszuweiten.

Während das sehr elegante und genaue eigentliche Elektrodynamometer in den wesentlichen Teilen von uns nicht geändert zu werden brauchte, zwangen die übermäßigen Unzulänglichkeiten des Motors zu einem durchgreifenden Umbau desselben. Es zeigte sich, daß die Umlaufwerte wild schwankten, sowie ein Luftzug erzeugt wurde. Der Grund ist in folgenden physikalischen Tatsachen zu sehen: Die aus dem Kreis hervorragenden starken, gut leitenden Metallteile "saugen" unter den wechselnden Außenbedingungen wechselnde Mengen Wärme aus dem Kreis ab, in allen Fällen jedenfalls mehr, als die Thermostatbeheizung über den hohen Wärme Widerstand des Kreises rasch nachzuliefern in Stande ist. Es entsteht also innerhalb des Kreises ein Temperaturgefälle. Hieran werden die den Metallteilen, insbesondere der Stachelwaise, anliegenden Schichten, die ja gerade für die Viskosität maßgebend sind, in wechselndem Maße betroffen.

Man könnte eine konstante Einstellung des Vierdekkwertes erzwingen, indem man den ganzen Apparat seigerweise in einem Thermostaten setzt, also etwa einen Glaskasten mit Luftbeheizung. Aus naheliegenden Gründen müßte die gewählte Außentemperatur in den meisten Fällen weit unter der Thermostaten-Temperatur liegen. Das Temperaturgleichgewicht wäre dann kein statisches, sondern ein dynamisches, d.h., das Temperaturgefälle als solches bliebe, nur wäre es konstant. Das bedeutet, das es außerordentlich schwer ist, eine Durchschnittstemperatur des Breies zu errechnen, und damit einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Temperatur und Zähigkeit festzulegen, besonders wenn man beabsichtigt, diese in absoluten Maßsystem auszuwerten.

Eine weitere Fehlerquelle war die Anbringung der Ein- und Ausflusstutzen für den Umlauf des Thermostaten; diese waren in der in Fig. 1 gezeigten Form, wie man sie häufig an Apparaten findet, angebracht. Wie man an einem hitzempfindlichen Lack erkennen konnte, war die Lücke unterhalb der S-förmigen punktierten Linie praktisch unbedeckt, da das Öl sich einfach den kürzesten Weg suchte.

Zinotograph (nach Kowalew).  
(Bild 3)

Es wurde daher eine Schaltung gemäß Bild 5 entwickelt (siehe auch die große Zeichnung 6): Der Thermostat hat 3 Hin- und Ausläufe stehen. Davon arbeiten zwei auf zwei in Topfposition angeordnete Stützen. Von diesen verteilt sich das Öl über den hohlen Boden symmetrisch über die hohle Seitenwand nach sechs in Abstand von  $4\frac{1}{2}$  cm.

Über dem Umfang verteilten Ausflusstutzen, von hier über 6 Schläuche zu einem gläsernen Sammelstück, das sechs Zirkuläre und zwei Ausläufe hat. Der dritte Thermostatenanschluss wird dann ausgenutzt, um eine hohle Metallscheibe, die über dem Kreis lagert, mit Öl durchfließen zu lassen. Auf diese Weise wird die einzige noch freie Oberfläche des Breies fast völlig von einer "Überheizung" bedeckt.

Zur Ableitung des Heißöls wurde ein Schlauch aus Porbama/Penduranserschnitt gewählt. Dieser ist gegen Öl beständig und verträgt Feuererhitzung bis  $150^{\circ}\text{C}$ . Er wurde uns liebenswürdigerweise von der I.G. Farbenindustrie, Leverkusen, Kautschuk-Zentrallabor, zur Verfügung gestellt.

In diesen Abänderungen tritt als hauptsächlichste die Hineinrichtung von Wärmedämmstoffen zwischen Kaster und Halteplatte sowie zwischen Stachelwalze und Kraftübertragung. Für die erste Aufgabe wurde der Pressstoff "Nyclex" (AGB/Henningsdorf) aus Bleibrotglaspulver und Glimmerpulver gewählt, der Feuererwärmung bis über  $300^{\circ}$  verträgt (da er rein anorganischer Zusammensetzung ist) und der sich bei der Bearbeitung weitgehend wie Metall verhält. Für die Achse der Stachelwalze wurde ein Rohr aus V150-Stahl (Krupp Essen) von 1 cm Nennstärke, dessen Masse außerdem noch durch eine große Zahl von Löchern weitgehend vermindert wurde, gewählt. (Eine andere Achse aus Sinter-tonerde mit Metallstücken ist in Vorbereitung). V150 hat eine 5 mal so geringe Wärmeleitfähigkeit, wie Gusstahl. Die wärmedämmenden Teile sind in der Zeichnung Bild 4 genau gezeichnet.

Die Summe dieser thermischen Maßnahmen bewirkt, daß eine Ableitung mit nachfolgender Abstrahlung der Wärme weitgehend verhindert wird, so daß jeder Punkt des Breies die gleiche mit der Überheizung übereinstimmende Temperatur besitzt.

Für Laboratoriumszwecke wurde außerdem ein beheizter Umgang an dem Kaster angebaut. Dieser erzeugt mit Hilfe einer Förderschnecke eine langsame, dem Schneerfeld entgegengesetzte Umrückung und verhindert dadurch ein Absinken von Feststoffen bzw. Schlamm des Breies.

Der gesamte Kaster, soweit er aus Metall besteht, ist außerdem von einem Holzkasten umschlossen, der mit glaswollgestopften Kisten



eingefüllt ist. Die Öl- und Abführungsschläuche sind zu Bündeln vereinigt und mit Asbestfäden umwickelt.

**Thermische Verformung.** Der Erfolg dieser mühevollen Arbeit war durchschlagend. Es zeigte sich tatsächlich, daß eine Abhängigkeit von der Ansetztemperatur nicht mehr besteht und daß der Kreis weitgehend die Temperatur des Ölbades annimmt. Nächstehende Kohlen wurden in vergleichenden Versuchen mit der alten und neuen Anordnung gewonnen:

Alte Anordnung.

Öl	67,5	72,5	76,1	82,2	87,0	93,5	97,5	102,5	108,0	113,5 <sup>0</sup>
Kreis	62,5	66,0	69,0	72,1	75,0	81,0	85,0	92,0	96,0	100,0 <sup>0</sup>
d	-5,5	-6,5	-7,1	-10,1	-9,0	-10,5	-9,5	-10,5	-12,0	-12,0 <sup>0</sup>

Neue Anordnung.

Öl	72,0	77,0	82,0	87,7	94,5	99,0	103,5	108,1	113,5 <sup>0</sup>
Kreis	72,2	77,4	82,2	87,0	93,5	97,8	102,5	106,9	112,0 <sup>0</sup>
d	+0,2	+0,4	+0,2	-0,7	-1,0	-1,2	-1,2	-1,2	-1,5 <sup>0</sup>

Bei zwei vergleichbaren Sorten zeigt sich also, daß bei der alten Anordnung eine Temperaturdifferenz zwischen Kreis und Öl von ca. 5<sup>0</sup> bei der neuen Anordnung von -1,5<sup>0</sup>, besteht. Auch diese geringfügige Differenz dürfte bei der Sinterkerendachse größtenteils verschwinden.

Es ist erstaunlich, wie wenig diese thermischen Fehlerquellen von anderen Stellen erkannt wurden sind. So leidet ein von einer führenden Apparatebau-firma in Serien-fabrikation erzeugter und unter erheblichen Propagandaaufwand vertriebener Zähigkeitmesser an derselben grundsätzlichen Unzulänglichkeit.

**Anzahl von absoluten Messungen.** Die Messkala des Plastographen zeigt 0 - 1000 g (bei Verbelastung evtl. höhere Werte), entsprechend der Widerstandskraft, die an Umfang der Stachelwale wirkt. Diese Zahlen müssen in Zähigkeitwerte des absoluten Messsystems umgerechnet werden. Zu diesem Zweck wurden hochviskose, durchsichtige synthetische Öle, die freundlicherweise von der I.G. La zur Verfügung gestellt wurden, in einem Satz Ubbelohde-Viskosimeter, die eine direkte Messung im absoluten Messsystem gestatten, gemessen und diese Nichteile in den Koster eingefüllt. Die erhaltenen Messpunkte ergeben eine Eichkurve (Brebender-Skalenteile gegen Centistokes).

**Messung von Braun.** Bei der Zähigkeitsmessung von Kohlebreien zeigte sich, wenn diese durch Umstellen der Konzentration an einem laufenden System in kurzer Frist gewonnen wurden, eine enorme Abhängig-

zeit von der Kohlenkonzentration. Es ist dagegen nicht so, <sup>745</sup> das einer bestimmten Zähigkeit eine bestimmte Konzentration entspricht. Das kann auch garnicht sein, da nach jahrelangen Beobachtungen die Mählfähigkeit, gemessen am Durchgang durch 10000er Sieb (0,06 mm), sehr stark schwankt, wenigstens, wenn man einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden betrachtet. Der Grund hierfür dürfte in einer wechselnden Beschaffenheit der Kohle liegen. Ferner ist die Forderung Nr. 5 die konstante Grundfähigkeit des Anreibehäls, nicht vollkommen gewährleistet, da schon dessen Gehalt an Feststoffen und Asphalten Schwankungen unterworfen ist.

Gleichwohl dürfte die Messung der Zähigkeit von betrieblichen Interesse sein, da die zu beobachtenden Fehler hauptsächlich grober Natur sind und unvermittelt auftreten, während die Änderung der Mählfähigkeit und der Anreibefähigkeit "schleichend" vor sich geht.

In der Praxis hätte man es also mit langsam ansteigenden oder abfallenden Zähigkeitskurven zu tun, die an einzelnen Stellen durch Unstetigkeiten unterbrochen wären. Diese lenken dann die Aufmerksamkeit der Betriebsleitung auf irgendwelche Unregelmäßigkeiten in der Kohle- und Gasaufuhr.

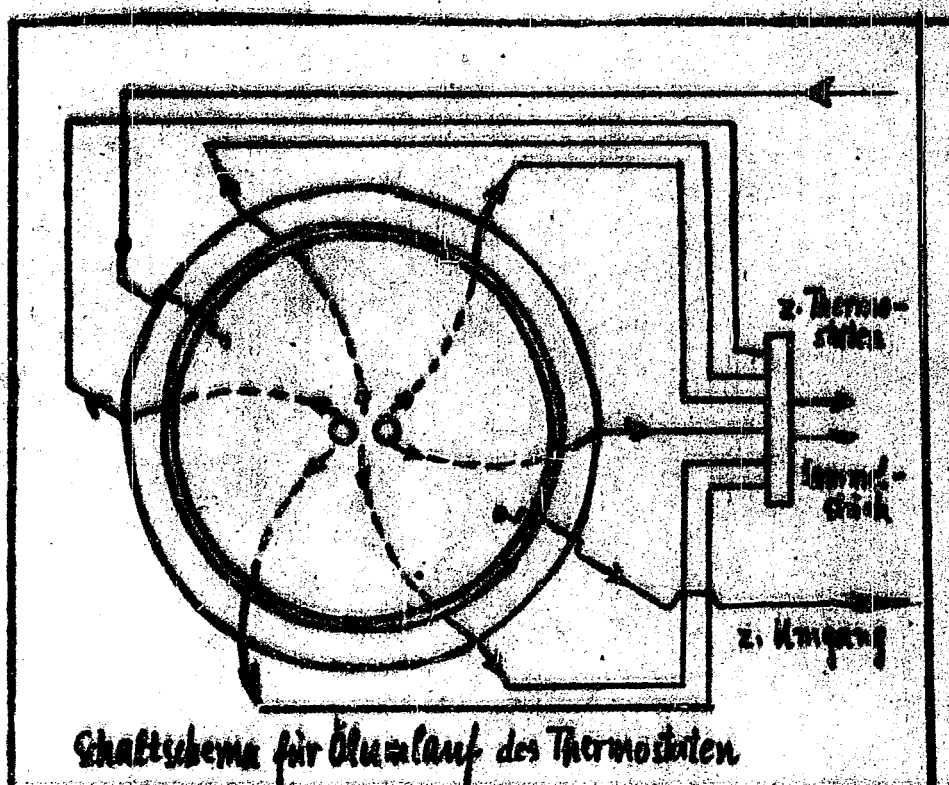
Noch günstiger liegen die Verhältnisse bei den Soda- und Salzsäurepasten, da die Mählfähigkeit infolge gleichmäßiger angelieferter Materials nicht so schwankt.

Haltezeitmessungen. Vergleicht man Viskositätskurven von Gelsenbergkohlebrei und Schelvenor Kohlebrei, so fällt der enorme Abfall der Schelvenor Kurve im Bereich zwischen 50-70° auf, welches Verhalten Gelsenbergbrei nicht zeigt. Der Unterschied dürfte durch den stärkeren Gehalt an Asphalten im Schelvenbrei bedingt sein. Es ist möglich, das bei genauerer Durchforschung hier noch interessante Zusammenhänge aufzudecken sind.

Zusammenfassung. Der Bräbender-Plastograph wird im Knoterteil durchentwickelt, sodass er thermisch einwandfrei ist. Erst durch Beseitigung der thermischen Fehler wird dieses Meßinstrument a) betrieblich brauchbar, b) bietet es Aussicht, für feinere Laboratoriumsmessungen eingesetzt werden zu können.-

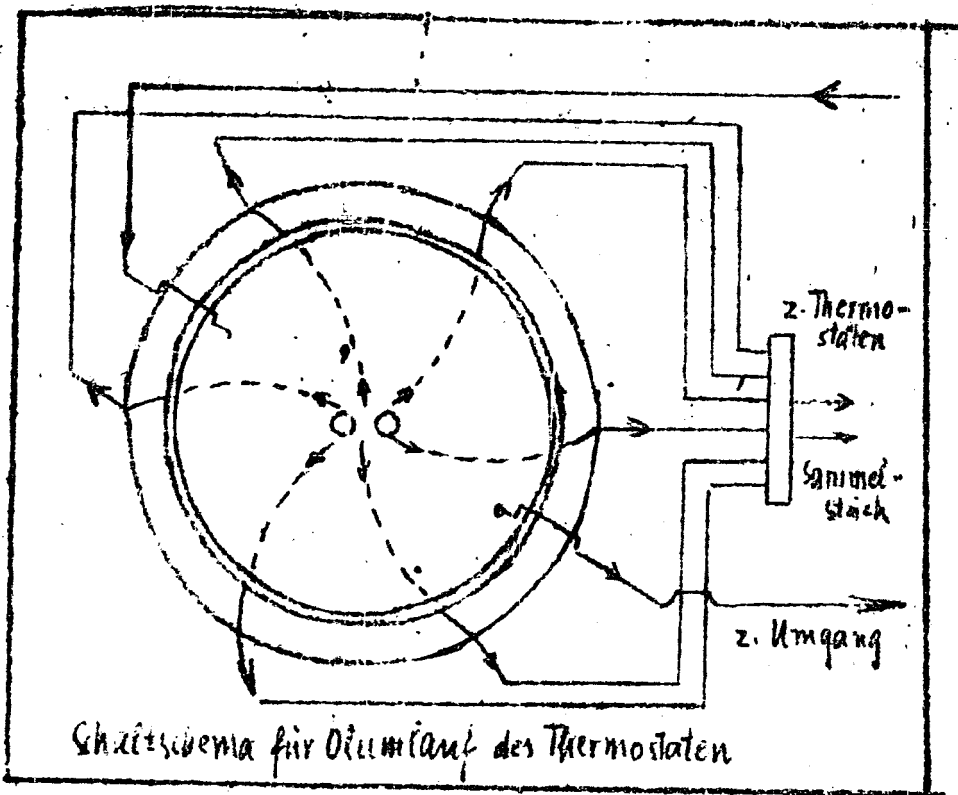
ges. Tiedemann

Buer-Schelven, den 15. Mai 1945 Pa.



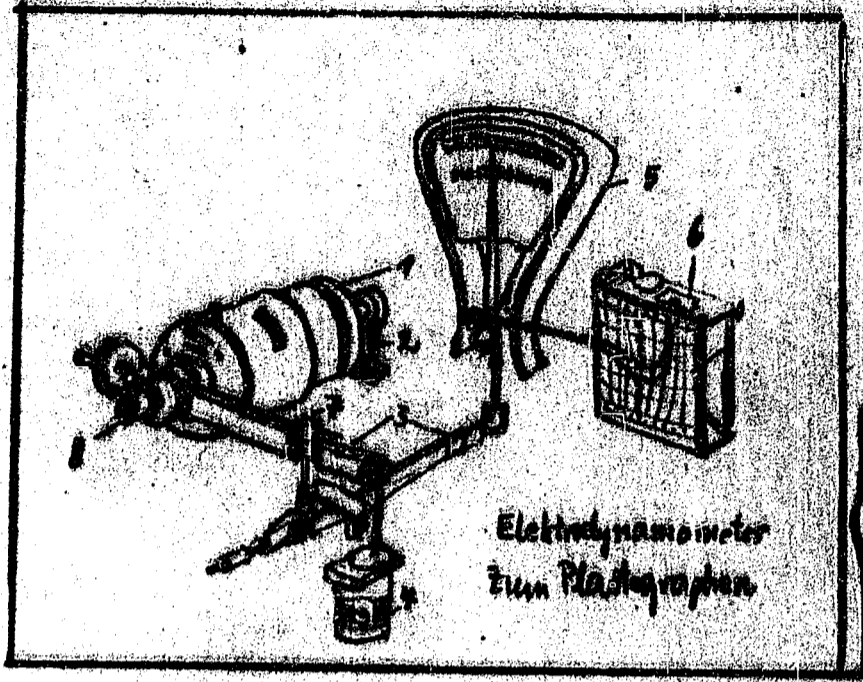
Schaltbild für Blutlauf des Thermostaten

747

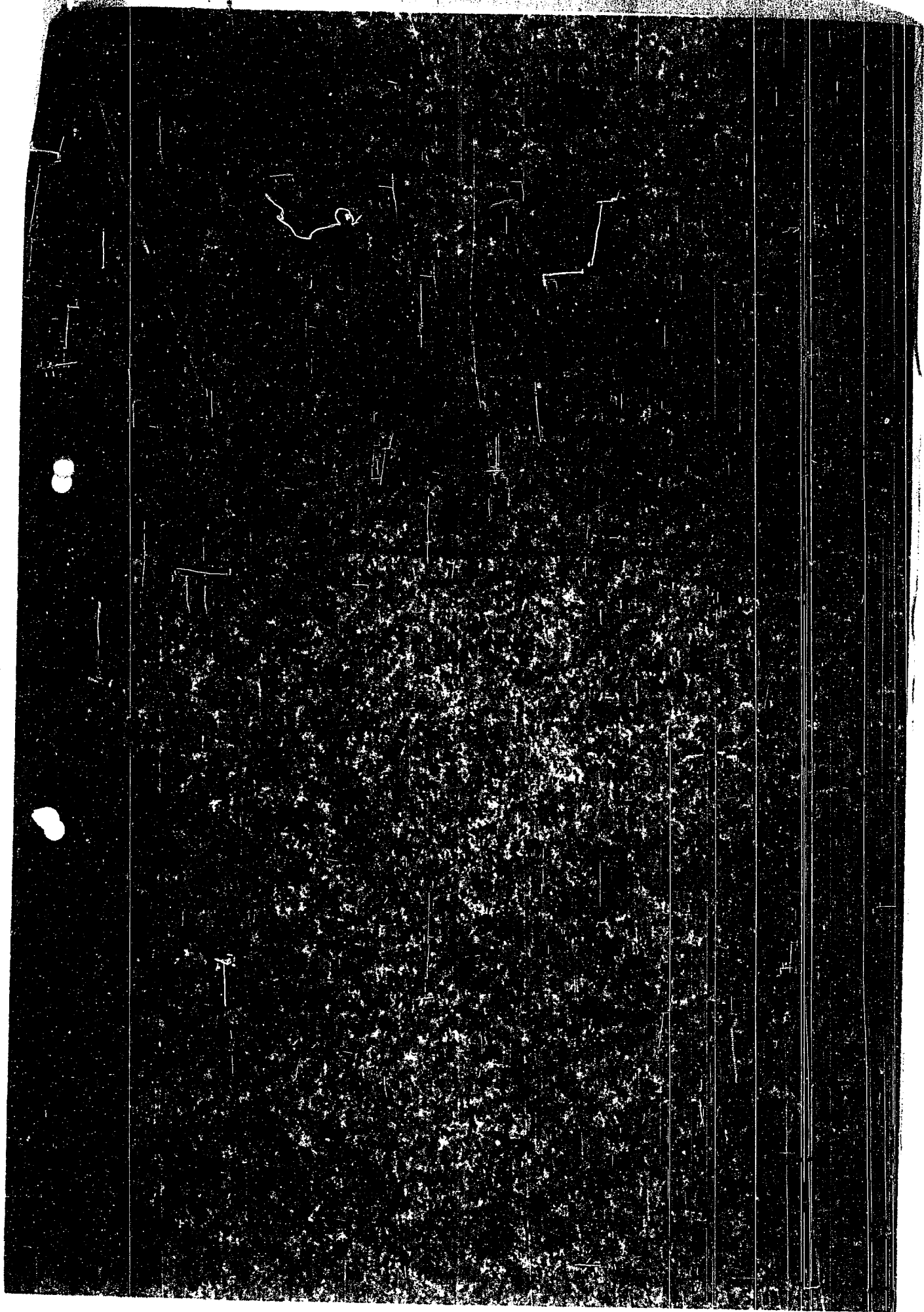


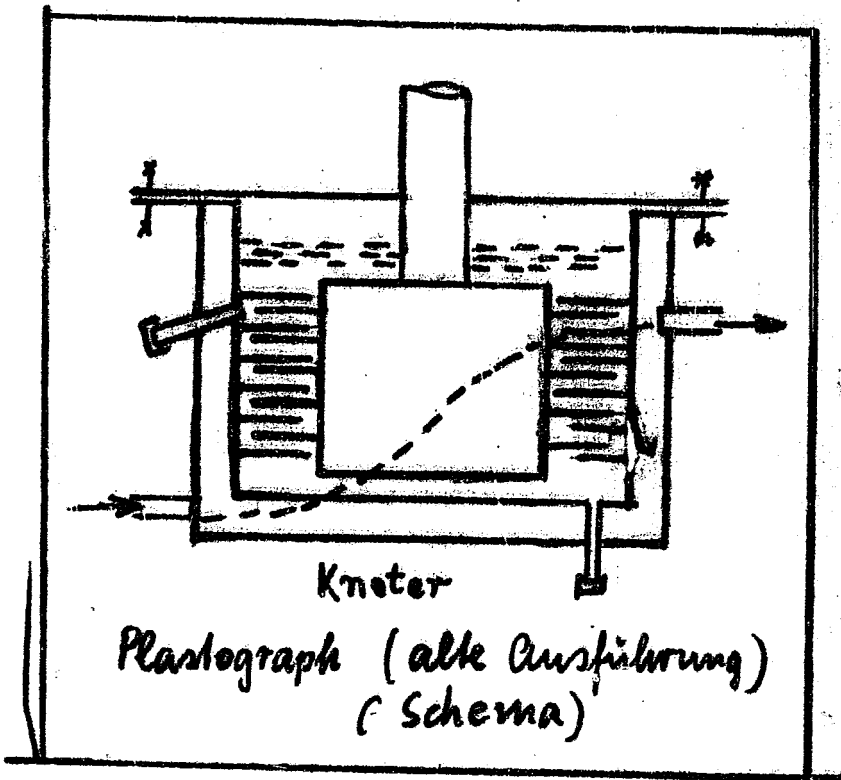
Schaltischema für Ölumlauf des Thermostaten

748



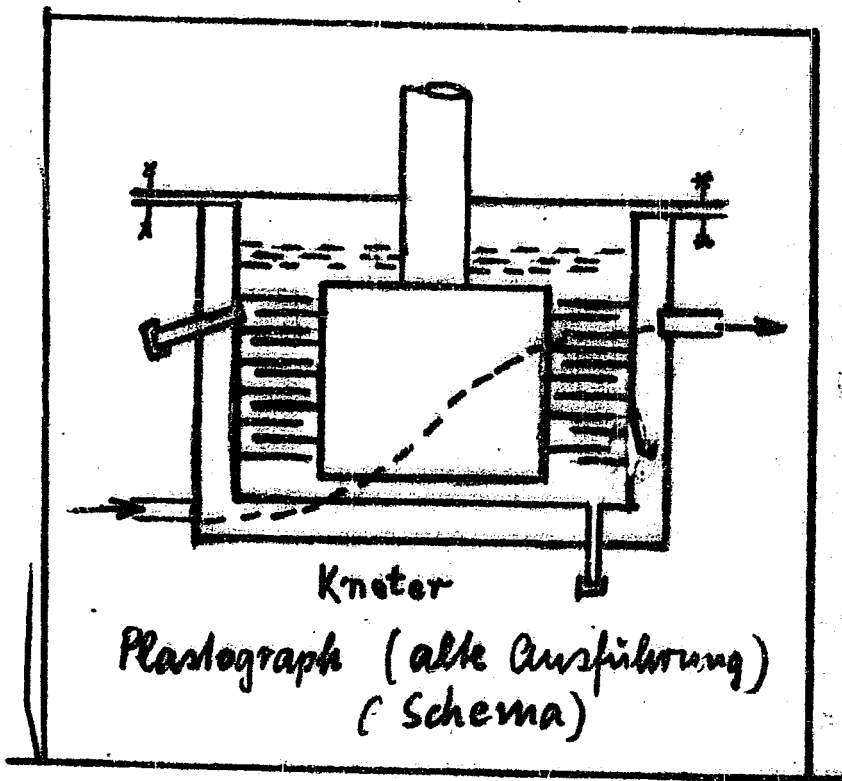
Elektrodynamometer  
zum Plaktographen



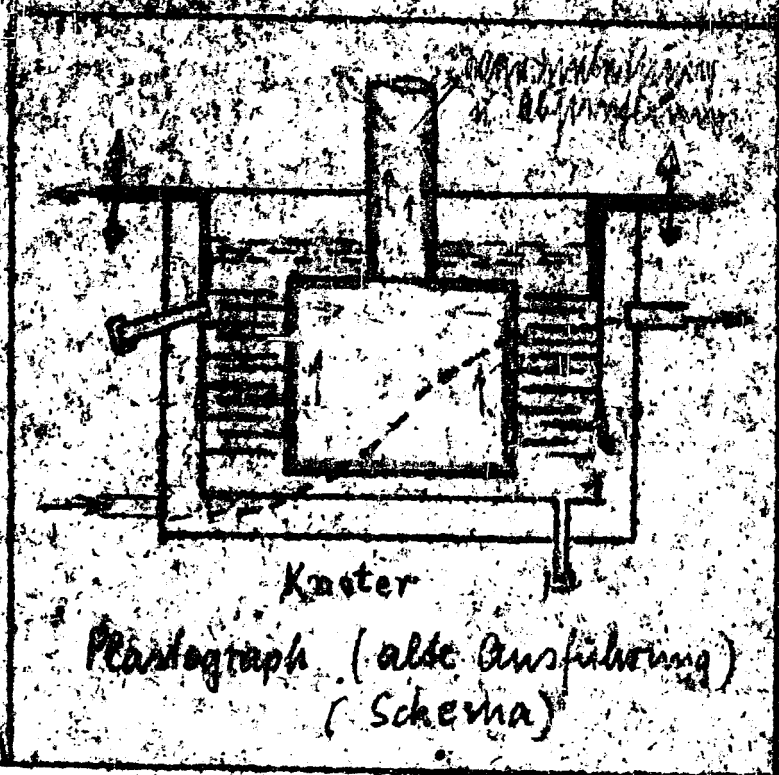


Knoter

Plastograph (alte Ausführung)  
(Schema)







INHALT

1. Die Wirkung des Schwefels bei der katalytischen Hochdruckhydrierung.  
The effect of sulfur during the catalytic high pressure hydrogenation.

Druck Nr. 75 - 753

27. Mai 1919

752

16

Die Wirkung des Schwefels bei der katalytischen Reduktion

Fuchs & Brandlein, Angew. Chem. 22, 49-60, 1919.

Es wird zunächst die Schwefelung der Katalysatoren beschrieben und zwar werden  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  bei  $300^\circ$  und  $400^\circ$  Druck 12 Stunden mit  $H_2S$  geschwefelt.

Die Verfasser stellen fest, daß die so erzeugten Kontakte bei einer nachherigen Reduktion mit Benzostoff und Benzol bei  $400^\circ$  sich verschieden verhalten und zwar gibt der Molybdän-Kontakt keinen Schwefel ab, während die Eisen-Kontakte Schwefel abgeben.

Hierzu ist zu bemerken, daß keiner der Kontakte nach dem eingetragenen Analysen durchgeschwefelt war, sondern immer noch sehr erhebliche Mengen Schwefel enthält. Die Kontakte können also nach unserer Auffassung keine  $H_2S$  aus normalen Aktivität haben, und in Folge der Molybdän-Kontakts keine Abnahme des Schwefelgehaltes bei der Reduktion eintritt, ist selbstverständlich, da nur weniger Schwefel vorhanden ist, als dem vierwertigen Molybdän entspricht, und die Benzostoff- und Benzolreduktion nur aus dem vierwertigen Molybdän stammt. Bei den Eisenkontakten ist die Reduktion schwächer, als der  $H_2S$ -Stufe entspricht, während bei  $400^\circ$  und  $450^\circ$  bei der Reduktion mit Benzostoff und bei  $400^\circ$  Benzolreduktion dem Wert vorliegt. In Gegenwart von  $H_2O$  und  $Al_2O_3$  steigt der Schwefelgehalt sogar etwas unter das Verhältnis  $H_2S$ .

Bei diesen keine einheitlichen Sulfide darstellenden Katalysatoren werden bei  $300^\circ$  zum Zwecke der Reduktion von Benzol und zur Aufklärung von Benzol durchgeführt.

Für die Reduktion von Benzol werden Temperaturen von  $410-440^\circ$  bevorzugt, Durchsätze werden nicht angegeben. Hierbei tritt bei  $400^\circ$  eine Reduktion von  $67,5\%$  des Benzols ein, bei dem besten Eisen-Aluminium-Kontakt von  $27,6\%$ , wobei in Gegenwart von  $2\%$   $CO_2$  gearbeitet wurde. 1) Bei den Versuchen trat Abklingen schon nach Stunden ein, das durch Zusatz von Schwefel selbst in Mengen bis zu  $17\%$   $CO_2$  nur nur vermindert wurde.

Diesem Sachverhalte sei gegenübergestellt, daß z.B. die jenseits des Isotryls mit einem geschwefelt hergestellten Molybdän-Sulfid-Katalysator ( $700^\circ - Al_2O_3$  (Benz,  $H_2S$ )) schon bei  $300^\circ$ ,  $400^\circ$  und  $450^\circ$  in einer  $99,5\%$  reduziert werden. Hierbei wird ein Schwefelabgabe ohne Effekt, Kontaktabklingen tritt nicht ein.

Fuchs und Brandlein stellen weiter fest, daß mit dem  $Fe_2O_3-Al_2O_3$ -Katalysator selbst bei  $300^\circ$  zum Zweck Benzol in Gegenwart von  $2\%$   $CO_2$  nur zu etwa  $15\%$  in Cyclohexan umgewandelt wurde, ohne Benzolzusatz aber in Gegenwart von  $2\%$  Schwefelkohlenstoff wurde Benzol bei  $400^\circ$  zu  $44,5$  bis  $45\%$  in Cyclohexan umgewandelt.

1) Ohne  $CO_2$  war die Reduktion etwas kleiner und zwar  $63,6\%$  bzw.  $66,2\%$

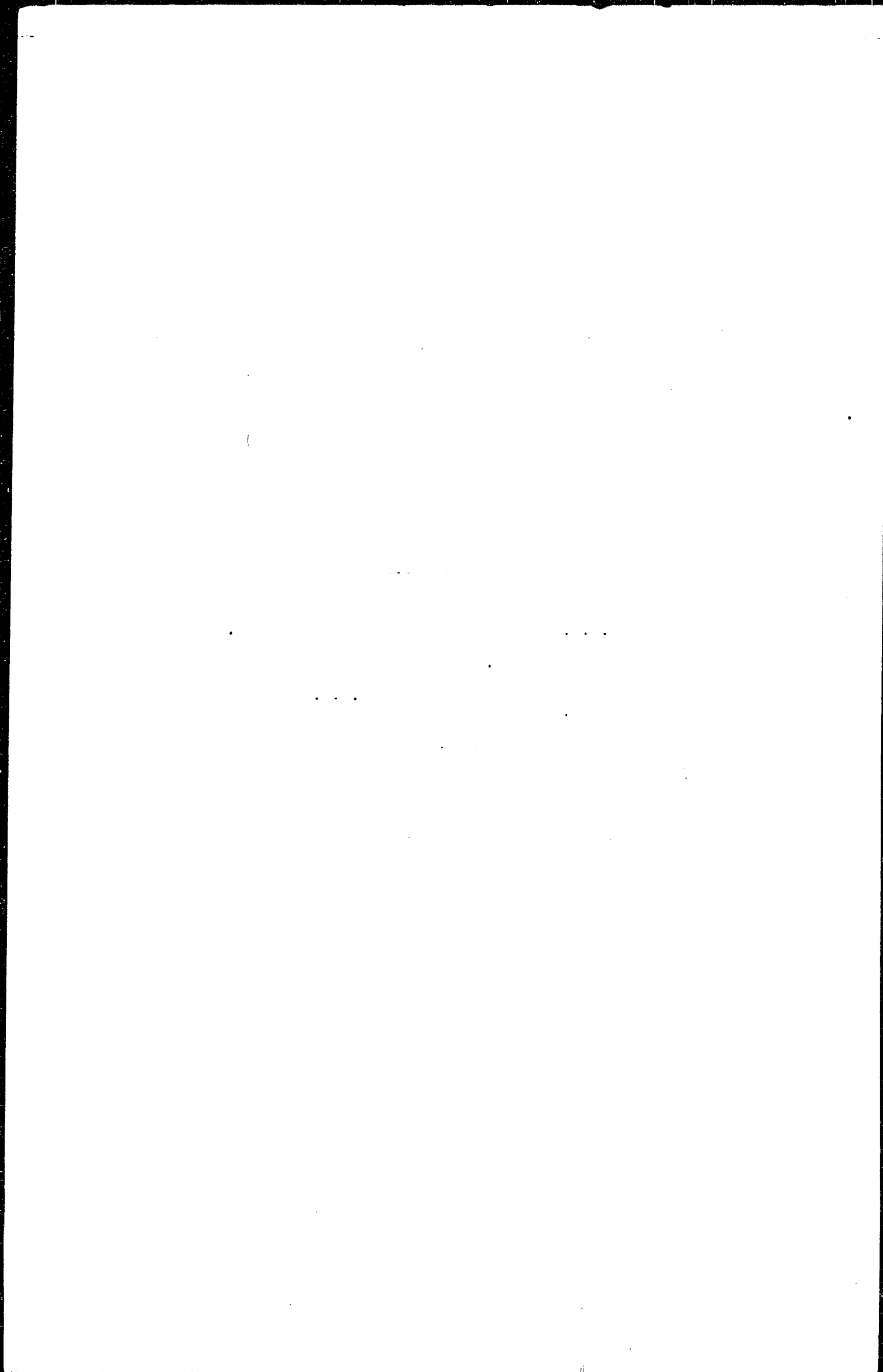
21543

Dagegenüber verlief bei uns die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan mit Kontakt 7046 W (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO) schon bei 250 atm Wasserstoffdruck und 300 bis höchstens 360° und Durchsatz 0,5 - 1,0 g über 90%igen Cyclohexan.

Beim Arbeiten mit unseren Sulfid-Kontakten ist demnach ein Sauerstoffgehalt nicht erforderlich bzw. in einer Menge von höchstens 0,1 % erwünscht. Dagegenüber behauptet Varga, daß die optimale Sauerstoffkonzentration bei einem Schwefelgehalt von 1 - 15 % eintritt. Im Grunde der besprochenen Arbeit kann die Forderung von Varga verteidigt für nicht einwandfrei hergestellte Sulfid-Katalysatoren sein.

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

Gen. Banzth



Beantwortung zu der Kritik von F.A.F. Schmidt  
zu dem Forschungsbericht des Strassburger Instituts.

Die Stellungnahme Schmidts zu dem Bericht des Strassburger Instituts ist vollkommen verfehlt, weil die Definition des Klopffens bei ihm eine andere ist als bei den Messungen des Strassburger Instituts. Während in dem Bericht des Strassburger Instituts die Klopffung durch das Brechlinien einer Platte definiert ist, die photographisch aufgenommen wird, ist in dem Schmidtschen Klopffungsbericht (s. beiliegendes Sonderdruck aus HZ, der weitgehend mit dem Strassburger Vortrag vor der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung am 20. 9. 1941, Schriften der Deutschen Akad. d. Luftfahrtforschung, Band 54, identisch ist) als Hauptpunkt ein Punkt festgelegt, an dem die Brechkurve einen Wendepunkt, stellen Artung zeigt. Wie aus früheren Messungen, sowie besonders aus vorliegenden Messungen des Strassburger Instituts hervorgeht, ist das Verhalten einer Platte in dem konzentrischen Bereich betragsmäßig als eine gleichförmige Brechungsverteilung vorhanden, sondern zwischen dem Brechlinien einer bestimmten Platte und dem eigentlichen Klopffungsbereich kann noch eine gewisse Zeit verstreichen, die von Fall zu Fall verschieden ist. Die Klopffung ist aber eine größere oder kleinere Gegendung vorübergehender Natur, die sich ausbreiten kann, ohne zu harten Brechlinien zu werden. Diese Brechlinien, die unabhängig von dem ersten Auftreten einer Platte nach einer kurzen Stufe bei dem Einsetzen auftreten, sind in dem Bericht des Strassburger Instituts als "Klopffung" bezeichnet. Im letzteren dieser zwei seitlich getrennten Brechungen, die dann zeitlich bei einer Brechregistrierung, wie die von Schmidt vorgenommen wird, nicht beachtet werden und die Schmidt auch als "Klopffung" bezeichnet, auf der Voraussetzung dieses Sachverhalts. Diese Klopffung aus der Brechkurve allein eine eindeutige Definition des Klopffens nicht möglich ist, ergibt sich z.B. aus Bild 3 des beiliegenden Schmidtschen Sonderdruckes aus HZ. Hier ist, durch einen der Klopffung einbezogen ist, in dem Brechdiagramm kein Klopffungsbereich, sondern nur einseitig fortzubilden, wie es in dem Strassburger Bericht als "Klopffungsbereich" bezeichnet wird, sodass in diesem Falle die Festlegung einer Klopffung aus der Brechkurve nicht möglich ist. Von dem Punkt aus dem die Platte auftritt, die die Klopffung zeigt, ist die Klopffung registrieren können, wie es im Strassburger Bericht des Strassburger Instituts erörtert. Im Bericht einer der Klopffung vorliegt, wie es auch im Bericht des Strassburger Instituts, dass die Klopffung und Klopffungsbereich sind, in dem also trotz in dem Bericht des Strassburger Instituts (bestimmt durch die Zeit die zum Entstehen einer Platte, die Klopffung der Platte ein zur Klopffung Klopffungsbereich eine gewisse Zeitlang folgt, was gänzlich aus dem Strassburger Bericht die Klopffung "Klopffung" zu bezeichnen wäre. Diese Sachverhalte des Klopffens, die in dem Strassburger Bericht

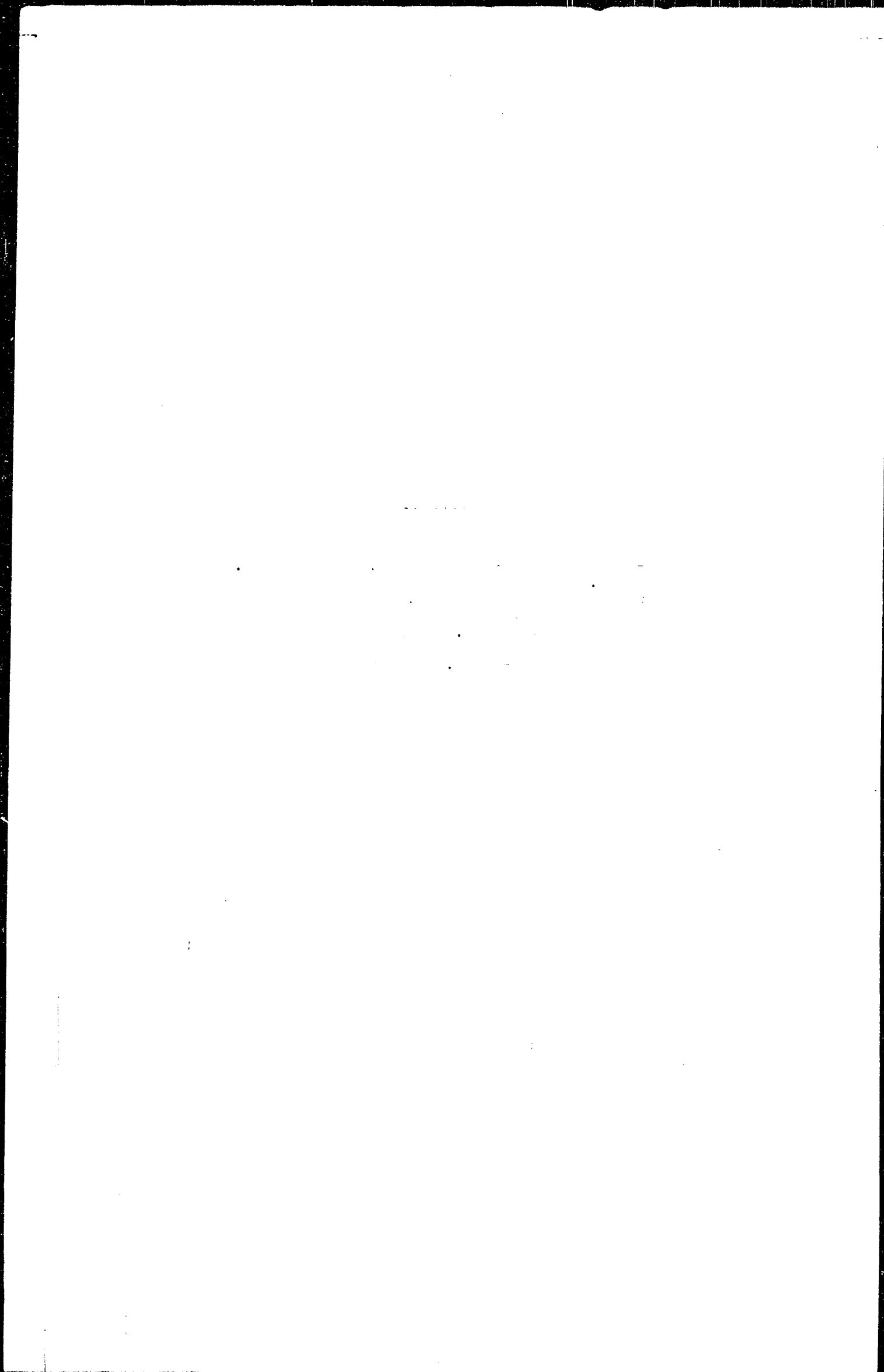
1) die für die Stärke des Klopffens massgebend ist,

213851

besonders herangezogen wird, dürfte Schmidt bei seiner Versuchsmethode ergangen sein, was scheinbar ein Grund für seine Ablehnung des Begriffs der "Stundhärte" ist. Dieser Begriff könnte z.B. auch nützlich sein bei der Erklärung des Klopferverhaltens der Apantzen, wovon in dem Straßburger Bericht auch hingewiesen wird. Bei reinen Apantzen ist erfahrungsgemäß der Übergang von der ruhigen zur klopfenden Verbrennung nicht gelangt, sondern es tritt ein grösseres durch sogenannten "ersten Gang" charakterisiertes Übergangsgebiet auf, in dem möglicherweise ähnliche Vorgänge auftreten können, wie sie in dem Straßburger Bericht an Stelle beschrieben werden.

Als weiterer Unterschied zwischen den Schmidt'schen Messungen und denen des Straßburger Instituts fällt auf, dass sich die Straßburger Messungen auf reine Stoffe beziehen, während Schmidt einem nicht näher definierten Kraftstoff bemerkt. Aus dem Straßburger Bericht ist ersichtlich, dass sich die einzelnen Kohlenwasserstoffe sehr verschieden verhalten, auch z.B. hinsichtlich der Rauchabhängigkeit und für eine Abschätzung ihrer gegenseitigen Beeinflussung hinsichtlich des Stundverhaltens in einem so undefinierten Gemisch, wie es der von Schmidt verwendete Kraftstoff vermutlich ist, gibt es keinerlei Unterlagen, sodass es von vornherein nicht zulässig erscheint, die Ergebnisse an äquivalenten Gemischen auf reine Stoffe zu übertragen und umgekehrt.

ges. v. HUFFLING.





8. April 1943 HA/R

Produktion, Entwicklungs- und Forschungsarbeiten der  
Hochdruckversuche Ia.

I. Flackkraftstoffe:

1) Hochleistungskraftstoffe:

Produktion von 50 000 t/Jahr HD-Benzin VI 340.

Erweiterung der HD-Anlage auf 100 000 t/Jahr.

Weiterentwicklung des HD-Verfahrens in Klein- und  
halbtechnischen Versuchen:

HD-Benzin aus verschiedenen Rohstoffen.

Verbesserung der Ausbeute und Qualität.

Erweiterung des Siedebereichs.

Herstellung von  $C_7$ -Qualität ohne Isoktan bei 40 %  
Aromaten.

Höhenkraftstoff (Dampfdruck 0,2,  $C_7$ -Qualität).

Späterer Übergang auf  $C_8$ -Qualität.

2) Basiststoffe zu Hochleistungskraftstoffen:

Krbale: durch Alkylierung von Benzol mit Isoparaffinen;  
Diäthylbenzol, Isopropylbenzol, Äthylpropylbenzol,  
Triäthylbenzol.

Hocharomatische Benzine (75-90 % Aromaten) durch Aromatisierung + Dehydrierung.

Aromaten: gewonnen durch  $SO_2$ -Propan-Extraktion von  
Benzinen.

Isoprenyläther: (s.B. aus CO- $H_2$ -Synthese).

Alkylierte: (Herstellung von Ungesättigten aus Paraffinen  
durch Chlorierung und HCl-Abspaltung)

Methylenolefine aus Benzol.

Spezielle hochkloeffige Kohlenwasserstoffe (Naphthalen,  
Triptan, Toluol), Ausarbeitung von Herstellungs-  
verfahren.

Isoktan bzw. Polymarbenzin aus Abgasen der Hydrierung,  
Dehydrierung und kat.Kracken, Versuche.

3) Verbesserung der Grundbensine für Hochleistungskraftstoffe:  
Katalytisches Cracken.

Katalytisches Cracken mit Stabkontakt und eventuell  
Verarbeitung der Bensine auf Hochleistungs-  
bensine über katalytische Raffination oder  
Dehydrierung.

Milde Aromatisierung (700 atm.)

Feinfraktionierung und Herausnahme einzelner Fraktionen.  
Dehydrierung der hohen Fraktionen.

4) Raffination (Hydrierend):

a) von Aromaten, Rohbenzol, Schwerbenzol.

b) von Crack- und Schwelbensinen.

c) von kat. Crackbensinen.

d) von CO-H<sub>2</sub>-Bensinen.

5) Bleiatetraäthyl:

Maximale Zusatzmenge (0,12 %)

Heiss- und Kaltkorrosion.

Äthylendibromid: Einwirkung auf Heiss- und Kaltkorrosion  
und Klopfestigkeit bei Brandüberschuss.

Verwendung von B<sub>4</sub> in Kraftfahrzeugmotoren, Mittel zur  
Herabsetzung des Bleigehaltes erforderlich.

6) Inhibitoren und Lagerbeständigkeit:

Auffindung von neuen Inhibitoren.

S.St. werden Phenole verwendet.

7) Tests:

Ausarbeitung bzw. Verbesserung von Testen.

Aromatenbestimmung, Jodzahl, Alterungstest, Glas-  
schalentest. Abänderung der Tests für spezielle  
Produkte z.B. Kybole.

8) Laufende Überwachung der Entwicklungs- und Produktions-  
(auch) hangung der Lizenznehmerfirmen).

Analytische Untersuchung im Laboratorium, Klopf-  
festigkeit und Überladeverhalten auf Prüfstand:

1 Einzylinder-Flugmotor BMW 132 H

4 I.C.-Prüfmotoren

2 OPR-Motoren.

Sorge für gleichbleibende Qualität, Produktions-  
schwankungen. Überwachung der französischen Flieger-  
bensinproduktion.

9) Physikalisch-chemische Forschungs- und Entwicklungsarbeit  
für Flugbensine:

Herstellung chemisch reiner Kohlenwasserstoffe.

Physikalisch-chemische Zusammenhänge zwischen chemi-  
scher Konstitution und Überladeverhalten (Berechnung  
von Überladekurven).

Herstellung von Eich-Standard-Kraftstoffen aus defi-  
nierten Aromaten- und Restbensin-Komponenten.

Abhängigkeit der Kraftstoffeigenschaften von Aromaten-  
und Restbensinszusammensetzung (Naphthen-Gehalt,  
Hydrinen-Gehalt).

Zusammensetzung der Bensine durch Raman- und Ultrarot-  
Analyse in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen

Experimentelle Untersuchung von Oxydations- und Ver-  
brennungsverhalten (Stündgeschwindigkeit, Stündverträge)  
in Abhängigkeit von Druck und Temperatur von reinen  
Kohlenwasserstoffen und Kraftstoffgemischen. Schaffung  
von experimentellen Unterlagen für die theoretische  
Vergleichsberechnung von Überladekurven.

Theoretische Auswertung der Versuchsunterlagen (s.B.  
Verlauf der Überladekurven an verschiedenen Motoren  
und nach verschiedenen Arbeitsverfahren, Verbrennungs-  
temperaturen, Drucken, gegenseitige Beeinflussung der  
Kohlenwasserstoffe bei der Verbrennung).

10) Sicherheitskraftstoffe:

a) für Ottomotoren: Aromatische Mittelöle (Steinkohl-  
a- und s-Mittelöle) roh und dehy-  
drierend raffiniert. Für Motorver-  
suche ist 1 I.G.-Prüfmotor einge-  
setzt.

Feste Aromaten (z.B. Tetraäthyl-  
benzol).

b) für Diesel:

Polymerisat aus CO-H<sub>2</sub>-Synthese-  
produkten.

11) Spezialdieselöl für Flugdiesel.

gefordert hohes spezifisches Gewicht.

Stockpunkt -60°C

Cetanzahl ca. 60.

Bis jetzt zwei Proben an Rechlin geliefert. Eine Probe  
gab Kristallabscheidung in der Kälte (polymerisiertes  
Pyren).

II. Antekensine:

Kohlenwasserstoffsynthese mit Eisenkontakten.

Alkylierung ungesättigter Benzine (z.B. Rätisches Schiefer-  
benzin) mit Isobutan und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Oktanzahl-Verbesserung.

III. Dieselkraftstoffe:

Dieselöl aus Hydriererschwerölen über fest angeordneten Kontakt.

Kohlenwasserstoffsynthese mit Eisenkontakten.

IV. Schmieröle und Paraffin:

1) Flugmotoröle:

nach Propanverfahren aus verschiedenen Erdölen.  
Entwicklungsarbeiten und Überwachung der bestehenden  
bzw. projektierten Anlagen.

Propylenschmieröle synthetisch.

Hydrierung von Erdölschmierölen.

Altölaufbereitung durch Hydrierung.

Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen  
s.B. aus der CO-H<sub>2</sub>-Synthese.

Esteröl-Herstellung als Mischkomponente und für  
Stockpunktniedrigung.

Ausarbeitung eines Tests für die Ölschaubildung.

Ausarbeitung einer Laboratoriumsapparatur zur Unter-  
suchung des Einflusses von Kraftstoff und Schmieröl auf  
das Ringstecken.

Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Schmieröleigen-  
schaften und Konstitution durch Ultrarotuntersuchungen  
(Association) und Viskositätsmessungen.

2) Heissdampfzylinderöl:

Technische Produktion von Heissdampfzylinderöl über  
Chlorparaffin für die Reichsbahn.

Versuche zur Herstellung von Heissdampfzylinderöl mit  
niedrigem Stockpunkt

a) aus entparaffinierten Chlorparaffin

b) aus ungesättigten Paraffin.

Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

3) Paraffin:

Technische Produktion.

4) Paraffin:

Hydrierende Raffination von Paraffingatschen als Ausgangs-  
stoff für Flugmotorenöl und Paraffinoxydation.

Technische Entparaffinierung mit Propan (Zeits)

Hochschmelzendes Paraffin aus der CO-H<sub>2</sub>-Synthese.

V. Heisöl:

Heisöl-Herstellung durch Hydrierung von Teeren und Kohle.

Eignungsprüfungen von Hydrierölen für Marineheisöl.

Marineheisöl neben Hüttenkoks durch Schwelung von  
Steinkohlen.

Verteilung von Schwelteeren bezgl. Heisölausbeute  
und Qualität durch Druckdestillation.

VI. Spezialprodukte:

1) Toluol:

Toluolherstellung über DHD-Verfahren aus Benzol.

" " durch Entmethylierung von DHD-Rückständen, Xylole etc.

" " durch Extraktion der Aromaten mit  $\text{C}_3\text{H}_8$ -Propan und Destillation.

2) Basen:

Gewinnung von Basen, s.B. Pyridin aus Sumpfhasebenzinen und Mittelölen.

3) Phenole:

Gewinnung von Phenolen, insbesondere niederen, aus Sumpfhasebenzinen und Mittelölen.

Verarbeitung von Phenolrückständen (s.B. Phenolwaxextrakt) auf reine Aromaten.

4) Macromolekulare Aromaten:

Erforschung und Gewinnung aus den Hydrierprodukten, insbesondere der Steinkohle, s.B. Carbazol.

Konstitutionsermittlung durch Lichtabsorptionsuntersuchungen.

VII. Asphalte, Hydrierabschlämme.

Asphaltheemie bezgl. Zusammenhänge zwischen chemischen Eigenschaften und Verhalten bei der Hydrierung.

Untersuchung der Asphalte auf technische Verwendbarkeit.

Aufarbeitung von Hydrierabschlämmen und Rückständen aus der Sumpphase durch Schleudern bzw. Filtrieren.

Brikettierung und Schwelung.

Arbeiten zur Behebung von Betriebsstörungen bei der Rückstandsaufarbeitung.

Rückstandsaufarbeitung (halbtechnisch).

Entwicklung neuer Aufarbeitungsmethoden.

VIII. Kohlen, Teere, Öle, Ölschiefer.

Laufende Untersuchungen und Beurteilung der Hydrierkohlen (Immediat- und Schwelanalyse).

Mikroskopische und Feinheits-Untersuchungen von Kohlen und Hydrierprodukten.

Versuche zur Entaschung (Schwimm-Sink-Verfahren, Flotation), für Hydrierung und Herstellung von Elektrodenkoks und aschefreiem Generatorkoks.

Aufbereitung der Ausgangsprodukte für Sumpphase in Klein- und halbtechnischem Ausmass.

Schwelung von Kohlen und anschliessende katalytische Kreckung der Teere.

Extraktion von Kohle zur Herstellung von aschehaltigen und aschefreien Bindemitteln sowie Elektrodenkoks.



### IX. Katalysatoren.

Fabrikation von Hydrierkatalysatoren für die Hydrierwerke.

Prüfung der Fabrikation in Kleinversuchen.

Entwicklung der technischen Herstellung neuer Katalysatoren.

Planung neuer Kontaktfabriken.

Entwicklung neuer Hydrier- und Krackkatalysatoren, insbesondere zur Einsparung von Sparmetallen.

Regeneration gebrauchter Katalysatoren.

Kontaktherstellung für CO-H<sub>2</sub>-Synthese (Eisenkontakte).

Mikroskopische und Feinheits-Untersuchungen von Katalysatoren

Röntgenuntersuchungen von Katalysatoren zur Herstellung von Hochleistungskraftstoffen bezgl. Zusammenhang zwischen Struktur und Wirksamkeit.

### Destillation:

Feintrennung von Kohlenwasserstoffen.

Erforschung azeotroper Systeme und Systeme mit Mischungslücken zur Anwendung auf Destillations- und Extraktionsverfahren.

### Druckdestillation:

Druckdestillation von Ölen und Teeren zur Vorreinigung für Verarbeitung mit festangeordnetem Kontakt.

### Lösungsmittelextraktion:

100.

Arbeiten für den Betrieb und die Weiterentwicklung  
der Hydrierwerke:

Erfahrungsaustausch.

Materialversuche:

(gemeinsam mit Materialprüfungsbetrieb)

für Hydrier- und Dehydrierungsanlagen.

Versuchsarbeiten:

Sulfosäure-Verfahren zur Gewinnung von Schwefel und  
Ammoniak aus Gasen und Abwässern.

-----

-----

1

1

Theorie der Ammoniak-Katalyse<sup>1)</sup>  
Besonders Arbeiten der I.G.

I. Chemismus.

Katalytische Reaktionen werden erklärt 1. durch chemische Deutung (chem. Teilnahme des Katalysators am Reaktionsablauf in allen Teilreaktionen) und 2. durch kinetische Deutung (Charakterisieren der Teilprozesse durch Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungswerten). Dann erst lassen sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufstellen und eine Vorhersage möglich machen.

Zwischenreaktionstheorie<sup>2)</sup>: Bildung von Zwischenverbindungen, die sich unlagern oder sich sekundär mit Reaktionsteilnehmer umsetzen und so die Endprodukte bilden. Die lösen sich vom Katalysator und lassen ihn in der ursprünglichen Form zurück.

Die Ammoniak-Synthese ist wohl die am eingehendsten studierte heterogene Katalyse. Ein wirksamer Ammoniak-Kontakt muß außer einer Verunreintheit zum  $N_2$  auch eine solche zum  $H_2$  haben; daher verfügen hier die für die einfachen Hydrierungsreaktionen, zur Hydrierbildung geeigneten Katalysatoren wie Pt, Pd, Ni und Co<sup>3)</sup>, dagegen sind Fe, V, Mo, Cr geeignete Katalysatoren. Jedoch ließ sich hier keine Stütze für die Theorie der intermediären Entstehung einheitlicher Fe-N-Verbindungen weder chemisch noch röntgenographisch finden. Dagegen ergeben sich wichtige Anhaltspunkte für eine lokalisierte Bildung solcher Zwischenprodukte, wenn man die Feinstruktur der Kontaktoberflächen in Betracht zieht. Die Oberfläche besitzt aktive Zentren, die sich im Auftreten von Anomalien bei der Adsorption von Gasen beim reaktiven Verhalten bemerkbar machen. Durch Glycerin dieser aktiven Stellen wird der Kontakt unwirksam<sup>4)</sup>. An diesen aktiven Stellen ist die Bildung von  $Fe_3N$  prinzipiell möglich<sup>5)</sup>.

Die angewandten Untersuchungsmethoden waren 1. Gasbildung von extrem fein verteilten Metallen, 2. Fräzionsbestimmungen über das qual. und quant. Verhalten des  $N_2$  und  $H_2$  gegenüber völlig entgasen, oberflächenreichen Metallpulver.

- 1) Nach Frankenburg, Stechr. Elektrochem. 52, (1933) 41, 97, 249; vgl. auch (für die Reaktion  $CH_3CHO + H_2$ ): Frankenburg, Stechr. Elektrochem. 52, (1933) 278.
- 2) Mittsch, Z. 52, (1934) 18; Frankenburg, Ber. "Katalyse" in Ullmann 2. Aufl. Bd. 4, (1930) 424; Schweb, die Katalyse v. Standpunkt d. chem. Kinetik, 1931.
- 3) Mittsch, Stechr. Elektrochem. 56 (1939) 569.
- 4) Almqvist, Am. Soc. 42, (1926) 2814, 2820.
- 5) Emmett, Hendricks, Brünauer, Am. Soc. 52, (1930) 1456; 52 (1931) 1778

27342

./

Es ergab sich, daß  $H_2$  und  $N_2$  in erstaunlich großen Beträgen an höchst dispergiertes Fe und W. angelagert werden können. (Auf 1 Atom Fe oder W 6 Mol.  $H_2$  und bis 4 Mol.  $N_2$ ).<sup>1)</sup> Diese Komplexe zerfallen bei höherer Temperatur und sie können nur als Vorstufe der eigentlichen katalytischen Zwischenverbindung genommen werden: werden die Metallatome auf Flächen höherer Temperatur niederschlagen, so binden sie zwar weniger Gasengen, aber ein Teil des angelagerten  $H_2$  oder  $N_2$  bleibt bei höherer Temperatur und beim Abpumpen fest an das Metall gebunden. Versuche über das Verhalten von  $H_2$  und  $N_2$  gegenüber gereinigtem und entgastem Metall<sup>2)</sup> vor allem an  $W$ , Fe, Os ergaben, daß die Gase bei tiefen Temperaturen in grundsätzlich anderer Weise aufgenommen werden als bei hohen. Bei tiefer Temperatur ist die Bindung des Gases an das Metall rein adsorptiv, bei höherer Temperatur tritt dagegen eine festere Bindung ein: hier ist die Bindung im Gegensatz zur Adsorption irreversibel geworden. Erst in weit höherem Temp.-Gebiet dissoziieren auch diese Nitride. Sie sind es auch, die als Zwischenprodukt fungieren, denn die katalytische Wirksamkeit geht nicht mit dem Adsorptionsvermögen parallel, sondern mit der Fähigkeit zu dieser sekundären festeren Bindung der Gase an das Metall. Nur der Bruchteil  $N_2$  wird hydriert, der aus dem Zustand adsorptiver Anlagerung in die feste Bindung übergetreten ist. Es handelt sich offenbar um eine chemische Bindung<sup>3)</sup>:



Vielleicht tritt außerdem noch die  $M_2NN$ -Stufe auf; Untersuchungen über die sog. "aktivierte" Adsorption von  $H_2$  an  $N$ , die als charakteristischer Teilprozeß der Oberflächenkatalyse<sup>5)</sup> betrachtet werden kann, ergeben, daß diese keine Eigenschaft des reinen Systems W-Wasserstoff ist, sondern beruht auf einer bei bestimmter Temperatur einsetzenden "Selbstreinigung" der Oberfläche mittels Oxidation der an der Oberfläche sorbierten Spuren organischer Verbindungen durch das Oberflächenoxyd.<sup>6)</sup>

1) Frankenburg, Mayrhofer, Ztschr. Elektrochem. 25, (1920) 590; ZL (1921) 478; E.Müller, Schwalbe, Ztschr. Elektrochem. 22, (1922) 261.

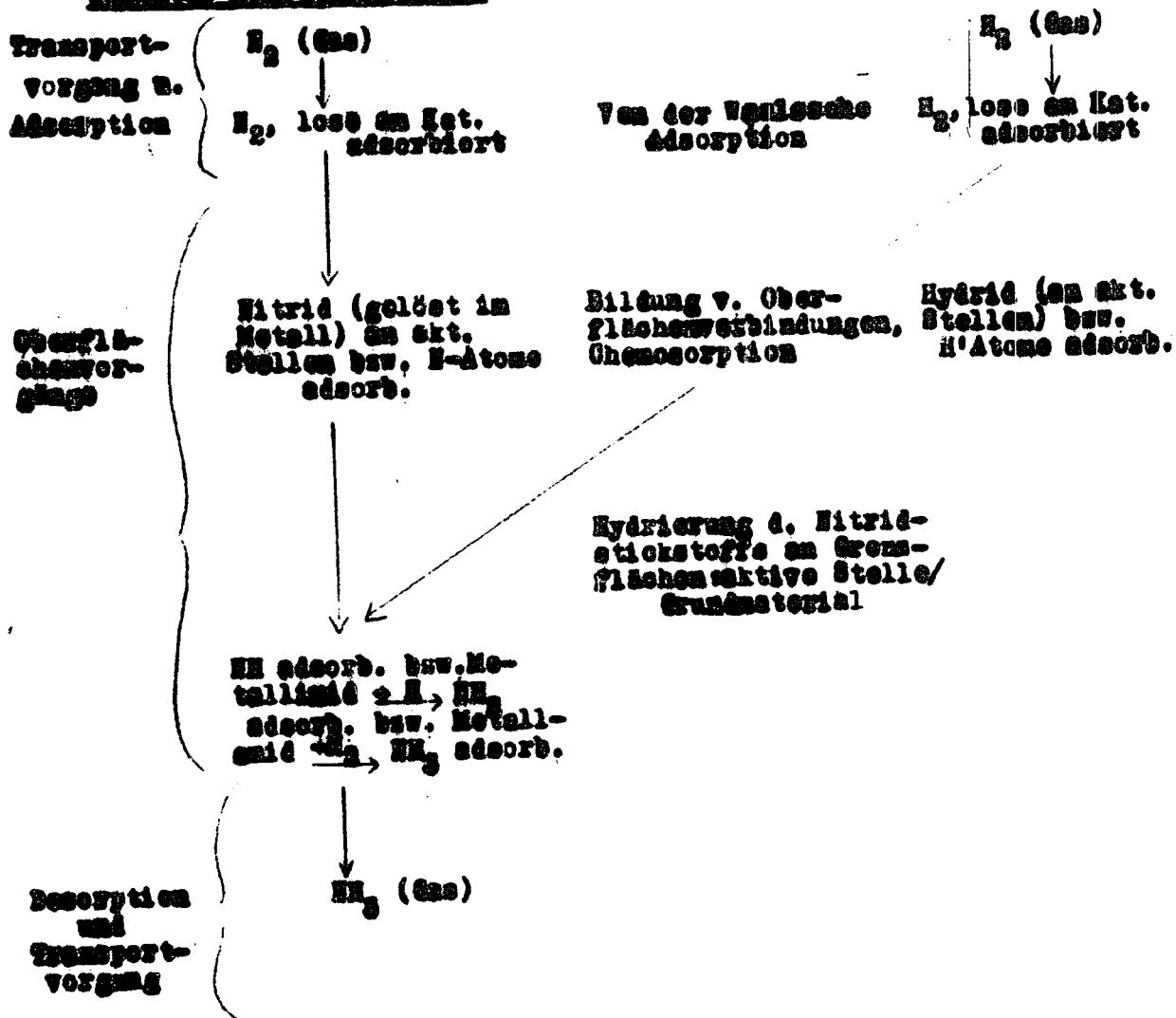
2) Mosner, Frankenburg, Ztschr. physik. Chem. 1921, Bodenstein-Festband, 100; Benton, White, Am. Soc. 54, (1922) 1220.

3) Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London, (A) 110 (1926) 464; Kistiakowsky, J. phys. Chem. 20, (1926) 1556; National Acad. Sciences, Washington 12, 1; Gungor, Am. Soc. 42, (1924) 674

4) Frankenburg, Modler, Trans. Faraday Soc. 22 (1922) 219; vgl. auch Steiner, Dixon, Ztschr. phys. Chem. (B) 17 (1921), 227

5) Frankenburg, Modler, Naturwiss. 22 (1925) 609; Taylor, Am. Soc. 22 (1921) 576

Skizzenes Reaktionsschema:



II. Kinetik.

Die Messung der Geschwindigkeit der interessierenden Teilvorgänge ist sehr schwierig. Die gegenüber dem dynamischen bevorzugten statischen Messungen sind durch die geringen erreichbaren Ammoniakgleichgewichtsmengen und die bevorzugte Adsorption des entstehenden Ammoniaks an der Kontaktfläche unanwendbar, da im ruhenden Gas durch das Tempo der Anstauschadsorption  $NH_3$  gegen  $H_2 + H_2$  und durch Diffusion eine Verlangsamung und ein Stillstand der Reaktion eintritt. Durchsichtiger sind die Verhältnisse bei der Zersetzung des Ammoniaks an Kontakten. Hier führen statische Messungen zum Ziel, da die Transport-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge infolge der starken Bevorzugung der Adsorption des  $NH_3$  gegenüber  $H_2$  und  $H_2$  derart rasch gegenüber dem Umsatzzyklus an der Kontaktfläche

erfolgen, das letzterer als langsamste Reaktion Geschwindigkeitsbestimmend ist. Aber auch hier wurden widersprechende Ergebnisse erhalten, in Bezug auf die Kinetik des Spaltungsprozesses sogar an derselben Kontaktsubstanz und zwar nicht nur für die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien sondern auch verschiedene Abhängigkeiten der Zerfallsgeschwindigkeit vom Druck, d.h. verschiedene Reaktionsordnungen. Der Grund dafür liegt darin, das die Oberflächenprozesse zusammengesetzter Natur sind, die sich nach den gewählten Versuchsbedingungen zu kinetisch andersartigen Reaktionen zusammensetzen. Mit Druck und Temperatur verschoben sich die stationären Konzentrationsverhältnisse der Zwischenprodukte, dadurch lassen die Messungen, die nur Brüche im Gasraum, d.h. nur Anfangs- und Endzustände der Reaktionsfolge zu erfassen, keine sicheren Rückschlüsse auf die Kinetik der Elementarprozesse zu. Beim Übergang zu dynamischen Messungen können dagegen die Partialdrücke konstant gehalten werden<sup>1)</sup>. Es ergibt sich, das die Geschwindigkeit mit der das primär entstehende Nitrid Fe<sub>3</sub>N in Metall und Stickstoff dissoziiert, die langsamste Reaktion und maßgebend für die NH<sub>3</sub>-Zerfallsreaktion ist.

Die Zwischenstufen der Amid- und Imid-Entstehung lassen sich durch Innehaltung niedrigerer Temperaturen, weniger aktive Katalysatoren, wodurch der Nitridzerfall unterdrückt wird, messen<sup>2)</sup>.

Die Oberflächenprozesse ergeben sich auf Grund des resultierenden Geschwindigkeitsgesetzes zu:

1.  $NH_3 \text{ Gas} \rightleftharpoons NH_3 \text{ ads.}$
2.  $H_2 \text{ Gas} \rightleftharpoons 2H \text{ ads.}$
3.  $NH_3 \text{ ads.} \rightleftharpoons NH_2 \text{ ads.} + H \text{ ads.}$
4.  $NH_2 \text{ ads.} \rightleftharpoons NH \text{ ads.} + H \text{ ads.}$
5.  $NH \text{ ads.} \rightleftharpoons N \text{ gelöst in } \alpha\text{-Fe} + H \text{ ads.}$

Statt 4 und 5 kommen auch in Betracht:

6.  $NH_3 \text{ ads.} \rightleftharpoons N \text{ gel. in } \alpha\text{-Fe} + 3H \text{ ads.}$
7.  $NH_2 \text{ ads.} \rightleftharpoons N \text{ gel. in } \alpha\text{-Fe} + H_2$

Gleichung 1, 2, 3 und 5 stellen sich momentan ein, 4, 6 oder 7 verlaufen langsam.

Diese für Fe gemachten Untersuchungen gelten in gleicher Weise für

1) King, Alwood, *Burk. Soc.* 1927 (1925) 1105; Schwab, Schmidt, *Zeitschr. phys. Chem.* (N.F.) (1926) 237; *Zeitschr. phys. Chem.* 129, (1927) 161; Kunkmann, *An. Soc.* 50 (1928) 2109; *ibid.* (1929) 598; *Philos. Magazine* 7 10 (1930) 1015; Miles, *Trans. Faraday Soc.* 27 (1931) 601; Mittasch, *Zeitschr. Elektrochem.* 25 (1929) 620; *Burk. Proceed. Nat. Acad. Sci.* 14 (1927) 67; 14 (1928) 601; Dixon, *An. Soc.* 52 (1931) 1763; Arnold, *Burk. An. Soc.* 54 (1932) 25; Bodenstein, Kramers, *Zeitschr. phys. Chem.*; *Monatsschrift* 122 (1912).

2) Mittasch, Kuss, *Zeitschr. Elektrochem.* 24 (1928) 629; Winter, *Zeitschr. phys. Chem.* (N.F.) 12 (1931) 401.

3) Engelhardt, Wagner, *Zeitschr. phys. Chem.* (N.F.) 14 (1928) 269; Mittasch, *Zeitschr. Elektrochem.* 24 (1928) 281.

W<sup>1)</sup>. Durch die Messung der Adsorption von N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> an dem verwendeten W-Pulver wird es möglich die wahre Konzentration der Reaktionspartner in der Katalysatoroberfläche zu ermitteln. Dadurch fallen die durch Unkenntnis der Oberflächenkonzentrationen bewirkten Unsicherheiten der summarisch angewendeten statistischen Methode fort. Man in seinen Adsorptionsvermögen definiertes W-Pulver wird schrittweise mit kleinen Ammoniak-Mengen belegt und durch stützliche Registrierung des abgegebenen H<sub>2</sub> die chemische Umsetzung bis zur erschöpfenden Nitridbildung verfolgt. Langsamste Reaktionsstufe, die die Geschwindigkeit bestimmt, ist bei 90-250°:  $W + NH_3 \rightarrow W-NH_2 + H_2$ . Danach setzt allmählich ein:  $W-NH_2 \rightarrow W-NH + H$  oder auch unmittelbar  $W + NH_3 \rightarrow W-NH + H_2$ . Aktivierungsenergie beträgt im ganzen untersuchten Temperatur-Bereich 12 000 cal. Ungeklärt ist die Tatsache, daß nicht nur die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen NH<sub>3</sub> und W-Oberfläche sondern auch die Absolutbeträge der maximal umgesetzten Ammoniak-Mengen mit steigender Temperatur zunehmen.

Bei der Ammoniak-Synthese läßt sich in analoger Weise zeigen, daß die Stickstoffbindung an dem Katalysator die langsamste, geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist. Daher setzt die katalytische Wirksamkeit des Kontakts auch erst in den Temperatur-Gebieten ein, wo die nitridartige Bindung des N an das Metall erfolgen kann<sup>2)</sup>.

### III. Wirkung und Eigenschaften des Katalysators.

Die Umschaltung von Zwischenreaktionen mit einem Katalysator ermöglicht die Anbringung der hohen Aktivierungsenergie, zwei Wege sind möglich:

1. Unterteilung und stufenweise Zuführung der Aktivierungsenergie in Teilbeträgen.
2. summarische Erniedrigung der gesamten benötigten Aktivierungsenergie.

Die meisten katalytischen Umsetzungen verlaufen nach 2. Die Überführung aus dem reaktionsträgen in den reaktionsfähigen Zustand ist nicht unbedingt an die Zuführung einer bestimmten unveränderlichen Energiemenge gebunden. Die Zusammenhänge zwischen Molekül- und Aktivierungsenergie lassen die Abstandsverhältnisse der Atome oder Atomgruppen, d.h. die sterischen Zustände der Reaktionspartner als ausschlaggebende Faktoren erscheinen.

Bei der NH<sub>3</sub>-Synthese setzt die Wirkung des Katalysators bei der Reaktion:  $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$  ein, indem er die nötige Dehnung des N<sub>2</sub>-Moleküls auf indirekten Wege bei einer erheblich geringeren Aktivierungsenergie ermöglicht. Er ist in sterischer und voluminöser Weise besser auf das N<sub>2</sub>-Molekül eingestellt als der Wasserstoff. Auf diese Weise werden die im N<sub>2</sub>-Molekül abgeknippten Valenzen des N-Atoms freigelegt. Andererseits werden über die N-Atome an den Katalysator gebunden, was nicht so fest gebunden darf. Die Fähigkeit zur raschen Aufnahme von N<sub>2</sub>-Molekülen in den lockerten Zustand ist Vorbedingung für einen brauchbaren Kat.<sup>3)</sup>

3) Katalytische Überlegungen für die Aktivierung von N<sub>2</sub> an Metallkatalysatoren: Polanyi, Kistein, Stecher, physik.Chem. (B) 15, (1922) 334.

2) Vgl. dazu Smart, Harbace, An.Soc. 21 (1922) 493; Steiner, Zinn, Stechr.physik.Chem. (B) 12 (1921) 307.

1) Frankenburg, Koller, Trans.Faraday, Soc. 22 (1922) 359.



### Affinitätsverhältnisse zwischen $H_2$ und Katalysatormetallen vgl. Hagg.<sup>1)</sup>

Alle bisher wirksam gefangenen  $H_2$ -Kontakte bestehen im Grundmaterial<sup>2)</sup> aus Metallen der Übergangselemente (Sc bis Ni, Y bis Pd; La bis Pb, Ac bis W), deren innere Elektronenschalen noch nicht aufgefüllt sind. Beziehungen zwischen Elektronenwechsel und katalytischen Eigenschaften vgl. Bosch<sup>3)</sup> und Goldschmidt<sup>4)</sup>.

Die Übergangsmetalle nehmen  $H_2$  und  $N_2$  nicht als Nitrid oder Hydrid auf wie die Metalloide, sondern atomar und bilden Phasen mit metallischem Charakter. Nach röntgenographischen Untersuchungen<sup>5)</sup> dieser Binlagerungsverbindungen spielen sterische Faktoren für das Aufnahmevermögen der Metalle und für die Stabilität der Binlagerungsverbindung eine ausschlaggebende Rolle.

In der Reihe Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni nehmen Aufnahmevermögen und Stabilität der Nitride bzw. Nitrid-Metalllösung stark ab. In gleicher Weise sinken Gitterabstände und Atomradien der Metalle. Sc, Ti, V, Cr nehmen  $H_2$  bis zur maximalen Menge auf, ihre Nitride sind unersetzt schmelzbar. Mn kann bis 40 %  $H$  einlagern.<sup>6)</sup> Fe reagiert kaum mehr mit  $H_2$ .  $Fe_3H$  und  $Fe_2H$  diasoziiieren schon bei tiefen Temperaturen. Bis überhalb  $900^\circ$  beständiger  $\gamma$ -Fe nimmt noch messbare Mengen  $H_2$  auf, die im Kontakt vorliegende  $\alpha$ -Modifikation nur minimalen Beiträge. Co und Ni bilden selbst mit  $H_2$  keine Nitride. Fe steht also auf der Grenze zwischen dem zum Einbau und zur relativ festen Bindung beträchtlicher  $H$ -Mengen befähigten und dem gegen den Einbau auch kleinster  $H$ -Mengen gesperrten Übergangsmetallen. Die gleiche Zwischenstellung scheinen Mo, W und Os einzunehmen. Die Stabilität der entstehenden Metall- $H$ -Verbindung darf nicht zu gross sein: Die Metalle, deren Nitridbildungswärme am grössten ist, katalysieren am schlechtesten.<sup>7)</sup>

Auf Grund dieser Gesichtspunkte lassen sich in groben Zügen die Metalle aussondern, die überhaupt als Katalysator in Frage kommen. Je nach der Herstellungsweise sind diese jedoch in ihrer Wirkung variierbar. Wichtig ist der Zusatz von Aktivatoren.<sup>8)</sup>

1) Stöckh, phys. Chem. (B) 4 (1919) 221; I (1930) 339; A (1930) 455; II (1931) 153; II (1931) 33, 418.

2) Wichtigste Grundmaterialien: Fe, Os, U, W, Mo, Mn, Co (Mittsch, Stöckh. Elektrochem. 25, (1929) 920.)

3) Stöckh. Elektrochem. 24 (1918) 361.

4) Stöckh. techn. Phys. I (1927) 264.

5) Brill, Naturwiss. 16 (1928) 593; O. Biscanot, Ztschr. Krist. 68 (1928) 379; Kaupp, Stöckh. Elektrochem. 24 (1928) 392.

6) R. Schenek, Hortengraber, Stöckh. anorg. Chem. 210 (1918) 273.

7) Hagg, Stöckh. phys. Chem. (B) 7 (1930) 339; Kröger, Stöckh. anorg. Chem. 224 (1932) 269.

8) Mittsch, Naturwiss. Monatsh. 5 (1925) 205; B. 58 (1916) 14; Mittsch, Frankenburg, Stöckh. Elektrochem. 23 (1919) 910; Mittsch, Stöckh. Elektrochem. 24 (1928) 569; Schwab, Katalyse vom Standpunkt d. chem. Kinetik (1931) 203; Frankenburg, Dtsch. Die Katalyse (1930) 47.

Es sind 3 typische Fälle bekannt: 1)

1. Fe durch  $Al_2O_3$ , oder andere schwer reduzierbare Oxide (Mg, Be, Th, Ce, Zr) oder  $Al_2O_3 + K_2O$ .
2. Mo durch Bi, Co, Fe.
3. Os durch  $K_2O$  und andere Alkali-oxide.

Röntgenographische Untersuchungen<sup>2)</sup> über aktivierten Eisenkontakt und Eisennitride brachten wichtige Aufklärungen, thermodynamische und magnetometrische Studien brachten weitere Ergänzungen.<sup>3)</sup>

In dem Kontakt liegt das Eisen als  $\alpha$ -Fe vor, das durch Reduktion einer Gemische von  $Fe_2O_3$  bzw.  $Fe_3O_4$  und  $Al_2O_3$  mit Wasserstoff entsteht. In dieser oxidischen Vorstufe ist das  $Al_2O_3$  als Spinell  $Fe Al_2O_4$  gebunden. Bei der Reduktion bildet das  $Al_2O_3$  ein Gerüst, das ein Auswachsen der  $\alpha$ -Fe-Kristalle und damit eine sonst rasch eintretende Rekristallisation und damit verbundene Schrumpfung der Gesamtoberfläche verhindert. Nur solche Oxidgemische liefern nach der Reduktion wirksame Kontakte, bei denen die Reduktionsgeschwindigkeit des den Katalysator liefernden Eisenoxids gegenüber der des reinen Eisenoxids stark herabgesetzt ist. Der Grund für die schwere Reduzierbarkeit ist eine Mischkristallbildung zwischen Fe- und Al-Oxyd. Ausserdem spielt die qualitative Änderung der Oberflächenstruktur im Sinne einer Schaffung von aktiven Zentren eine wesentliche Rolle. Die durch  $Al_2O_3 + K_2O$  aktivierten Fe-Kontakte sind besonders reich an solchen Oberflächenbezirken, die auch während längerer Betriebsdauer ihre Wirksamkeit beibehalten. Diese aktiven Zentren haben nicht nur gegenüber dem Grundmaterial einen erheblichen Überschuss an freier Energie, sondern auch eine spezielle Gitterstruktur. Die sterische Anordnung der Bausteine des Katalysators beeinflusst seine chemischen Eigenschaften entscheidend. Die aktiven Zentren sind wahrscheinlich durch lokale Vergrösserungen der Atomabstände im Eisengitter charakterisiert. Elektronenbelegungsversuche könnten hier Klarheit schaffen. Versuche über andere Kontakte deuten ebenfalls in dieser Richtung.<sup>4)</sup> Es ist denkbar, dass die Einlagerung von Mischkristallen eine Bildung anomaler Gitterabstände in der Phasengrenzlinie Mischkristall-Grundmaterial zur Folge hat. Gerade die Phasengrenzlinie kann der Sitz der bevorzugten Wirksamkeit von Kontakten der heterogenen Katalyse bilden.<sup>5)</sup> Ausserdem ist an die bevorzugte Wirksamkeit von Kanten und Ecken zu denken, deren Zahl durch Hemmung der Rekristallisation und Erhöhung der Mikrokrystallbildung vergrössert wird.

- 1) Mittsch, Ztschr. Elektrochem. 35 (1929) 920; 36 (1930) 569; Larson, Brooks, Ind. Eng. Chem. 18 (1926) 1305; 17 (1925) 971; 16 (1924) 1002; Almqvist, Grittenden, Ind. Eng. Chem. 18 (1926) 1307; Larson, Chem. Met. Eng. 26 (1922) 685.
- 2) Wyckhoff, Grittenden, Am. Soc. 47 (1925) 2866; G. Mayer, Ztschr. Krist. 18 (1925) 349; Brill, Ztschr. Elektrochem. 18 (1922) 349; Ztschr. Krist. 22 (1928) 379; Hagg, Ztschr. physik. Chem. 124 (1928) 456; G. Rosenhut, Lupp, Ztschr. phys. Chem. 124 (1928) 456; Ztschr. Elektrochem. 36 (1930) 569; Mittsch, Neeske, Ztschr. Elektrochem. 38 (1932) 666; Brill, Ztschr. Elektrochem. 38 (1932) 669; Schmalz, Ztschr. anorg. Chem. 184 (1929) 278.
- 3) Lehrer, Ztschr. Elektrochem. 36 (1930) 368, 460.
- 4) und 5) s. Seite 8.

Kombinationen von Metallen haben nur dann eine überadditive Wirkung gegenüber den einzelnen Metallen, wenn unter den Metallpaaren durch entsprechende Vorbehandlung Verbindungsbildung eingetreten ist und das als Grundsubstanz des betreffenden Kontaktes entsprechende Metalle (Mo im Fall Mo.Ni; Fe im Fall Mo.Fe) im Überschuss neben den Kristallen der Metallverbindung vorhanden ist. Auch hier herrscht das Prinzip der Einlagerung von Mehrstoffkristallen in Grundsubstanz.<sup>1)</sup>

Osmium bildet keine Nitride, die Forderung nach aktiven Zentren ist hier also unumgänglich. Die Gründe für die im Fall des Osmiums besonders starke Aktivatorwirkung des Alkalioxyds sind noch ungeklärt.<sup>2)</sup> Es könnte Mischkristall- oder Verbindungsbildung sowie Änderung der Gitterabstände des Os von den Grenzlinien Mehrstoff-/Einstoffkristallit angenommen werden.<sup>3)</sup>

- 1) Mittasch, *Stchr. Elektrochem.* 26 (1920) 567; Keunsecke, *Stchr. Elektrochem.* 26 (1920) 630; Mittasch, Keunsecke, *Stchr. physik. Chem.*; *Bodenstein-Festband* (1931) 574.
- 2) Vgl. auch Frankenburg, Andrusow, Karr, *Stchr. Elektrochem.* 24 (1928) 632.
- 3) Über den Stand der Forschungen über heterogene Katalyse bis 1928 mit ausführlichen Angaben, hauptsächlich anderer Veröffentlichungen als aus dem *Knoten d. I. C.* vgl. Frankenburg, *Stchr. Angew. Chem.* 41 (1928) 523.

Von Seite 7.

- 4) Ritté, *Chim. Chim. ind. appl.* 12 (1930) 13 (2nd); Frollich, Davidson, Fenske, *Ind. Eng. Chem.* 21 (1929) 100 (2nd + 3rd); Bakal, *Stchr. Elektrochem.* 22 (1922) 918 (Fe-O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> f. CO-Oxyd); Bretig, Allolio, *Stchr. phys. Chem.* 126 (1927) 41 (Ni f. Hydrierung); Pietsch, Souferling, *Stchr. Elektrochem.* 27 (1921) 655 (Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. ZrO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O); Rüttig, *Stchr. phys. Chem.* 124 (1926) 180; 126 (1927) 206, 215; *Stchr. phys. Chem.*, *Bodenstein-Festband* (1931) 591 (Fe- u. Zn-Oxyd).
- 5) Schwab, *Katalyse v. Standpunkt d. chem. Kinetik* (1931) 201; vgl. auch Schuster, *Stchr. Elektrochem.* 28 (1932) 614 (Hydrierkontakte).

4

### Eisensulfat als Kontakt für Steinkohle

#### Erfahrungen bisheriger Versuche

##### Zusammenfassung

Aus den bisherigen Versuchen, Eisensulfat als Kontakt für die Hydrierung von Steinkohle zu verwenden, sind folgende Erfahrungen festzuhalten:

- 1) Eisensulfat ist der wirksamste der für die Steinkohlehydrierung in Betracht kommenden Eisenkontakte. Die größere Aktivität ist der besseren Verteilungsform zuzuschreiben. Bei niedrigem Druck reicht seine Aktivität allerdings nicht aus.
- 2) Die größte Wirkung wird durch Auftränken des Saises auf die Kohle erreicht.
- 3) Zugabe von Soda zum Eisensulfat ist schädlich.
- 4) Durch den Zusatz von Natriumsulfid, das zur Neutralisation des Chlors erforderlich ist, wird die Aktivität des Eisensulfats wahrscheinlich etwas erhöht.
- 5) Zugabe von Chlor zu der mit Eisensulfat getränkten Kohle ergab bei niedrigem Druck auch dann keine brauchbaren Resultate, wenn auf den gleichzeitigen Zusatz von Alkalien verzichtet wurde. Mit Eisensulfat + Sinksalat + Chlor läßt sich nach Versuchen in Drehbänken ein ähnlicher Asphaltabbau wie mit Snax und Chlor erreichen. Eine höhere Vergasung müßte dabei in Kauf genommen werden. Der Befund bedarf der Bestätigung durch kontinuierliche Versuche.
- 6) Eisensulfat scheint besonders in Gegenwart von Soda oder Natriumsulfid zur Krustenbildung im Vorheizer zu neigen.
- 7) Anscheinend ebenso wirksam für die Steinkohlehydrierung wie die bisher verwendete Eisenkontaktkombination (1,2 % Eisensulfat + 1,5 % Bayermasse) ist mit Schwefelsäure behandelte Bayermasse (2,1 %) oder Eisensulfat auf Grude (3 %).

ges. Kupfer

- +) Bei allen bisherigen Versuchen und praktischen Anwendungen wurde das Eisensulfat vor der Aufheizung zugegeben und dabei zu Sulfid reduziert.

21/249

Einzelheiten der Versuche

I. Aktivität

1) Ohne Zusatz

Nachdem die Eignung des Eisens als Katalysator für die Steinkohleverflüssigung erkannt worden war, lag es nahe, dieses Kontaktmetall besondere Aktivität dadurch zu verleihen, daß man es in besonders fein verteilter Form zur Anwendung brachte, indem man es in Form eines wasserlöslichen Salzes auf die Kohle vor dem Trocknen derselben auftränkte. Das Eisensulfat ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) kam hierfür wegen seiner Billigkeit und der großen zur Verfügung stehenden Mengen in erster Linie in Frage. Tatsächlich hat sich das Eisensulfat als der wirksamste der in Betracht kommenden Eisenkontakte für die Steinkohlenhydrierung erwiesen.

In Autoklaven wurden mit Gelsenbergkohle bei 600 atm mit 1,2 % Sulfat wesentlich bessere Ergebnisse bezüglich Asphaltabbau und Vergasung als mit 1,2 % gebrauchter Lutzmasse erhalten.<sup>1)2)</sup> Bei 350 atm wurde mit aufgetränktem Sulfat eine bessere Vergasung als mit gebrauchter Lutzmasse erzielt bei sonst etwa gleichen Werten. Ferner erwies sich 1,85 % Sulfat + 0,2 %  $H_2S$  besser in Asphalt und Spaltung als 3 % Lutzmasse + 0,1 %  $H_2S$ ; allerdings lag mit Lutzmasse auch die Vergasung entsprechend niedriger.<sup>3)</sup> Die Überlegenheit des Eisensulfates über Lutzmasse in gleicher Konzentration erwies sich auch bei Lignit Gardanne (N 1065) hinsichtlich Asphaltreduktion und Vergasung.<sup>4)</sup>

Die bessere Wirkung von 1 % Sulfat gegenüber 1 % geschwefelter Lutzmasse bei Steinkohle bezüglich Leistung, Vergasung und Asphalt wurde in 1,5 Ltr-Ofen bestätigt (teilweise mit 0,3 %  $H_2S$ )<sup>5)6)</sup>.

Bei Mengen unter 1,5 % Sulfat ohne Lutzmasse wurde im Laufe des Versuches allerdings das Rücklauföl zu viskos, sodaß Stauungen im Vorheizer eintraten. Mit 3,7 % Sulfat + 0,8 % Sulfigran schien dagegen ein Dauerbetrieb möglich zu sein.

Es konnte vermutet werden, daß der Vorteil des Eisensulfates vor den oxydischen oder sulfidischen Eisenkontakten darauf beruht, daß das Sulfat die alkalische Kohlesäure teilweise neutralisiert und dadurch das Chlor der Kohle besser zur Wirkung kommt. Indessen war auch bei praktisch chlorfreien schlesischen Kohlen in Autoklaven Eisensulfat besser als geschwefelte Lutzmasse.<sup>7)</sup> Die größere Wirksamkeit ist also der besseren Verteilung zuzuschreiben. Aufgetränktes Ferrisulfat spaltete weniger als Ferrosulfat.<sup>8)</sup>

1)	Sammenstellg.	113401	Simon-Graßl	vom 24.	3.37
2)	"	113781	Simon	"	8. 6.37
3)	"	118481	Simon	"	30. 9.37
4)	"	124291	Simon	"	27. 1.38
5)	"	118221	Klinkhardt	"	2. 9.37
6)	"	120181	Gettinger	"	2.11.37
7)	"	120801	Simon/Graßl	"	18.11.37
8)	"	114361	Simon/Graßl	"	29. 4.37

2) Einfluß der Zugabeform.

Bei Auftränkung auf die Kohle entfaltet das Eisensulfat seine größte Wirksamkeit. Zugabe des trockenen Salzes zum Drei führte im Drehautoklaven zu einer Verschlechterung des Asphaltabbaues<sup>1)</sup>, in einem weiteren Versuch bei 350 atm sank außerdem der Abbau<sup>2)</sup>, in einem anderen ergaben sich ungünstigere Abbau- und Vergasungszahlen<sup>4)</sup>. Im 10-Ltr-Ofen wurde bei Gelsenbergkohle ein Ansteigen der Vergasung von 21,7 auf 23,9 % beobachtet.<sup>3)</sup>

Eine weitere Möglichkeit, Eisen vermittels Eisensulfat auf die Kohle zu bringen und dabei gleichzeitig die schädlichen Aschebestandteile der Kohle zu vermindern, ergibt sich durch intensive Behandlung der Kohle mit Sulfatlösung zum Zwecke des Basenaustausches. Bei der schlesischen Kohle 1115 konnten auf diese Weise 96,5 % des CaO und 83 % des MgO herausgelöst werden. Der Eisengehalt stieg dabei auf das Vierfache des ursprünglichen an. Durch diese Behandlung wurden offenbar auch Huminsäuren herausgelöst, denn der C-Gehalt stieg von 83,7 auf 89 % und der Sauerstoffgehalt ging zurück. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen verringerte sich von 35,3 auf 32,8 %. Im Drehautoklaven ergab die auf diese Weise vorbehandelte Kohle gegenüber der unbehandelten eine höhere Neubildung -325° und einen besseren Asphaltwert bei allerdings höherer Vergasung.<sup>5)</sup>

3) Zusatz von Luxmasse.

Die ausschließliche Verwendung von Eisensulfat als Kontakt für die Steinkohleverflüssigung dürfte infolge der hierfür benötigten großen Mengen heute an der Beschaffungsfrage scheitern und wurde seinerzeit wohl hauptsächlich wegen des Preises nicht weiter verfolgt. Dagegen war es möglich, durch Zusatz von Eisenoxyd oder -sulfid in Form von Luxmasse oder der sehr ähnlich wirkenden Bayernmasse mit einer kostennützig in Frage kommenden Sulfatmenge ausreichende Ergebnisse zu erzielen.<sup>6)</sup> Ein Zusatz von 1,5 % Luxmasse zu 1,8 % Sulfat verbesserte den Asphaltabbau, entsprechend stieg die Vergasung etwas an.<sup>7)</sup>

4) Zusatz von Soda.

Von Leuna war vorgeschlagen worden, eine Kombination von Eisensulfat und Soda als Kontakt für die Steinkohleverflüssigung zu verwenden, die sich bei der Braunkohlehydrierung als brauchbar gezeigt hatte. Die Nachprüfung in Lu ergab, daß diese Kombination völlig ungeeignet ist.

1)	Zusammenstellg.	127381	Simon/Graßl	von	7. 3.38
2)	"	114361	Simon/Graßl	"	29. 4.37
3)	"		Krönig	"	16. 2.38
4)	"	164771	Graßl	"	14. 3.38
5)	"	121581	Graßl	"	3.12.37
6)	Nichtzusammengestellte		Versuche von Krönig	in 10-L-Ofen mit K 1090	
7)	Zusammenstellg.	118421	Graßl/Simon	von	27. 9.37

Im Drehautoklaven wurde Sulfat und Soda mit  $\text{Na}_2\text{S}$  + Cl verglichen. 1) Es ergaben sich fast doppelt so hohe Asphaltmengen und ein geringerer Abbau (92 gegen 98) 2). In einem weiteren Versuch zeigte sich der schädliche Einfluss der Soda deutlich. Eine Zugabe von 0,1 % zu 1,85 % Eisensulfat bei 600 atm (K 1090) verminderte die Spaltung erheblich und steigerte den Asphaltanfall von 7 auf 9,8% 3).

Auch in 1,1 Ltr-Ofen waren die Resultate mit Sulfat + Soda ungünstig und mit verdoppelten Kontaktmengen sogar noch schlechter. 4)

Im 10-Ltr-Ofen erwies sich gleichfalls Sulfat + Soda an Hiberniakohle bei 250 atm als in jeder Beziehung fast größenordnungsmäßig schlechter als  $\text{SnO}_2$  + Cl. Nur die Abschlamffarbe war gleich. 5)

Bei sehr niedriger Leistung arbeitete die Kontaktkombination wie jeder schlechte Kontakt stark in die Extreme, d.h. zu den Asphalten und zum Gas, wobei die Vergasung den äußerst hohen Wert von 30,4 % erreichte. Die Hydrierung des Schweröls war etwas schlechter als mit  $\text{SnO}_2$  + Cl, auch im Mittelöl lagen die Ungesättigten etwas höher. Entsprechend den Asphaltwerten war der Vakuumrückstand größer. Eine Temperaturerhöhung verbesserte nur die Leistung, vermachte aber die mangelnde Aktivität des Kontaktes sonst nicht auszugleichen. Die schlechte Reduktionsfähigkeit der Kontaktkombination zeigte sich auch im Ansteigen der Phenole des Mittelöls. 6)

#### 5) Zusatz von Natriumsulfid.

In Versuchen mit und ohne Chlor erwies sich der Ersatz von Soda durch Natriumsulfid als vorteilhaft.

Im Drehautoklaven (bei 250 atm + Cl) ergab sich dabei eine geringe Verbesserung im Abbau und im Asphaltwert 7) 8). Ähnliches zeigte sich ohne Chlor. 9)

10-Ltr-Ofen-Versuche bei 250 atm mit Hiberniakohle und 6,6 % Eisensulfat + Soda ließen eine gewisse Erhöhung des Abbaus und der Aufhydrierung des Schweröls erkennen, wenn die Hälfte der Sodazugabe (2,6 %) durch  $\text{Na}_2\text{S}$  ersetzt wurde. Im ganzen war auch diese Kombination ungenügend. 10)

Dagegen zeigte sich eine aktivierende Wirkung des Natriumsulfids auf Eisensulfat ohne Soda in Autoklavenversuchen. Bei Zugabe von 0,2 %  $\text{Na}_2\text{S}$  zu K 1090 mit 1,85 % Sulfat verbesserte sich sowohl die Vergasung wie der Asphaltwert. 11)

1)	Zusammenstellg.	84651	Graßl	von	23. 1. 35
2)	"	92111	Simon/Graßl	"	24. 9. 35
3)	"	118911	Graßl	"	7. 10. 37
4)	"	91421	Klinkhardt/Donath	28. 6. 35	
5)	"	89761	Krönig/Mahn	von	25. 6. 35
6)	"	94371	Krönig/Schneider		15. 6. 36
7)	"	84651	Graßl	"	23. 1. 35
8)	"	85191	Simon/Graßl	"	4. 2. 35
9)	"	92111	Simon/Graßl	"	24. 9. 35
10)	"	92521	Mahn/Krönig	"	30. 9. 35
11)	"	118481	Simon	"	30. 9. 37



Der Zusatz von 0,3 % Sulfigran zu der Steinkohle mit der als ausreichend erscheinenden Eisenkontaktkombination (1,2 % Eisensulfat + 1,3 % Luzmasse bzw. Bayermasse), der zur Neutralisation des aus der Kohle als HCl freiwerdenden Chlors notwendig erschien, ist daher auch als katalytisch günstig anzusehen.

6) Zusatz anderer Sulfide.

Der Zusatz anderer Metallsulfide anstelle von  $Na_2S$  gab im Autoklaven ungünstigere Resultate. 1) Ammonsulfid wirkte bei 250 atm auf Eisensulfat besser als  $Na_2S$ . 2)

7) Zugabe von Chlor.

Bei der Verarbeitung der Steinkohle mit Chlor konnte das Eisensulfat Sinnoxalat nicht ersetzen.

Dies zeigte sich bei 250 atm im 1,1 Ltr-Ofen mit Braunkohle 3) und im Autoklaven wurden mit und ohne Chlor etwa gleich ungünstige Werte im Vergleich zu Molybdän erhalten. 2) Ein weiterer Versuch zur Steinkohleverflüssigung mit aufgetränktem Sulfat (1,3 % Fe) und Zugabe von 0,75 % Cl zeigte nicht nur gegen Snox + Cl ungünstigere Asphalt- und Vergasungsergebnisse, sondern auch gegenüber einer geringeren Menge gebrauchter Gasreinigungsmasse (0,65 % Fe) + Chlor. 4)

8) Zugabe von Chlor neben anderen Zusätzen.

Die Wirksamkeit der Kombination Eisensulfat + Soda oder Natriumsulfid läßt sich durch Chlorzugabe nicht verbessern, da das Chlor von den alkalischen Bestandteilen rasch abgefangen wird.

Das Ausbleiben des Chloreffektes wurde in Drehautoklavenversuchen bei 250 atm 5) 6) und im 1-Ltr-Umpumpofen 7) 8) 10) festgestellt. Auch ein Versuch im 100-Ltr-Ofen mit Braunkohle und Eisensulfat, Soda und Chlor, wovon 50 % unmittelbar in den Ofen gegeben wurden, verlief negativ; vor allem stieg der Asphaltspiegel so stark an, daß der Schleudereffekt sich erheblich verschlechterte. Die ungenügende Reduktion zeigte sich auch im Anstieg des Phenolgehaltes des anfallenden Öls. 9)

Bei Ersatz von 2/3 des Sinnoxalats durch 1,2 % Eisensulfat neben noch 0,02 % Snox zeigte sich die höhere Spaltaktivität des Eisens gegenüber Sinn, aber auch die geringere Hydrierwirkung im Abbau, Asphaltzahl und Vergasung. Anstelle der restlichen 0,02 % Snox gab Eisenpulver eine noch etwas geringere Asphaltreduktion. Eisensulfid war möglicherweise ein wenig besser als

1)	Zusammenstellg.	118761	Graßl/Simon	vom	7.10.37
2)	"	92111	Simon/Graßl	"	24.9.35
3)	"	91421	Klinkhardt/Donath	"	28.6.35
4)	"		Oettinger	"	29.9.39
5)	"	84651	Graßl	"	23.1.35
6)	"	85191	Simon/Graßl	"	4.2.35
7)	"	86361	Klinkhardt/Berger	"	12.2.35
8)	"	91421	Klinkhardt/Donath	"	28.6.35
9)	"	114921	Krönig	"	8.4.37
10)	"	84561	Klinkhardt	"	23.1.35

Eisenpulver. Dagegen konnten die 0,02 % SnO<sub>2</sub> ohne weitere Verschlechterung durch 0,3 % Zinkoxalat ersetzt werden. Diese Versuche wurden bei niedrigem Druck mit Zweckkohle in Autoklaven ausgeführt.<sup>1)</sup>

Bei geringfügig höherer Temperatur wurden mit dieser Kombination (1,2 % Eisensulfat + 0,3 % Zinkoxalat + Chlor) sogar etwas bessere Asphaltwerte als mit SnO<sub>2</sub> und Chlor erhalten. Der Ersatz des Zinkoxalats durch 0,6 % Zinkstaub ergab etwa gleichen Asphalt-Abbau- und Neubildungswert wie SnO<sub>2</sub>; Eisensulfid und Antimonpentasulfid waren ungünstiger. Hinsichtlich der Vergasung waren alle Kombinationen mit Eisensulfat dem Zinkoxalat unterlegen.<sup>2)</sup>

### B Verhalten in der Vorheizung.

Eine Reihe von Beobachtungen läßt vermuten, daß sich das auf die Kohle aufgetränkte oder dem Brei zugegebene Eisensulfat in Gegenwart alkalisch oder alkalisch und sulfidierend wirkender Komponenten in der Vorheizung ungünstig auswirkt.

In den 10-Ltr-Ofen-Versuchen mit Eisensulfat und Soda oder Soda + Natriumsulfid hatte die Vorheizschlange 34 % ihres Volumens eingebüßt. Die Kruste bestand zu 98,5 % aus Benzolfestem, das 82 % FeS und 9 % S enthielt. Da vorher nur mit eisenfreien Kontakten gefahren worden war, mußte sie zum größten Teil während der kurzen Fahrzeit von 14 Tagen entstanden sein. Ihre fortlaufende Bildung war durch die Temperaturmessung während des Versuches zu erkennen gewesen. In diesem Versuch war also der Vorheizer stark gefährdet.<sup>3)</sup>

Aus dem kurzen 100-Ltr-Ofen-Versuch mit Eisensulfat, Soda und Chlor lassen sich Erkenntnisse über FeS-Verkrustung des Vorheizers nicht ziehen. Gegenüber SnO<sub>2</sub> oder Molybdän war die Druckdifferenz in der Vorheizung viel höher und der Wärmeübergang schlechter. Durch Zugabe des Chlors in den Ofen statt zum Brei wurde die Druckdifferenz anscheinend kurzzeitig etwas verbessert, sodaß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß das Zusammenwirken von Chlor und Eisen in der Vorheizung zu Polymerisationen führt. Auch ohne Chlorzugabe zum Brei stieg dann - wohl infolge der ungenügenden Aktivität der verwendeten Kontaktkombination - die Druckdifferenz der Vorheizung so stark an, daß abgestellt werden mußte.<sup>4)</sup>

Bei der Steinkohlehydrierung bei 600 atm mit der inzwischen entwickelten Eisenkontaktkombination (1,2 % Sulfat aufgetränkt + 1,5 % Schlamm) und wechselnden Zugaben von Natriumsulfid wurden teilweise erhebliche Verkrustungen der Schlange des 10-Ltr-Ofens festgestellt, die zum wesentlichen Teil aus Fe und S bestanden.<sup>5)</sup> Ähnliche Krusten traten in allen bisherigen Versuchen

1)	Susammenstellg.	203881	Graßl	vom	25. 6.42
2)	"	207431	Graßl	"	28.10.42
3)	"	94371	Krönig/Schneider	"	15. 6.36
4)	"	114921	Krönig	"	8. 4.37
5)	"	120861	Krönig	"	18.11.37

regelmäßig auf, doch wurde vermutet, daß die größenordnungsmäßig höhere Strömungsgeschwindigkeit in der Großapparatur diese Krustenbildung genügend weitgehend verhindern würde.

Mehrfach wurde bemerkt, daß die Zugabe des Natriumsulfids sich in der Vorheizung anscheinend nicht günstig auswirkt. Die oben erwähnte besonders starke Verkrustung war bei Verwendung der sehr hohen Menge von 0,8 %  $\text{Na}_2\text{S}$  aufgetreten. In weiteren Versuchen wurde eine wesentliche Verschlechterung des Wärmeüberganges durch  $\text{Na}_2\text{S}$ -Zugabe beobachtet.<sup>1)</sup> Diese wurde seinerzeit wenigstens teilweise darauf zurückgeführt, daß das anscheinend etwas oxydierte  $\text{Na}_2\text{S}$  zu Polymerisationen im Anreibebel Anlaß gibt, wie sie drucklos<sup>2)</sup> unter dem Mikroskop zu beobachten waren.<sup>2)</sup> In bisher nicht ausgewerteten Versuchen von Dr. Krönig mit K 1090 schien die Zugabe des Natriumsulfids hinter der Vorheizung die weitere Verschlechterung des Wärmeüberganges zu hemmen.

9 Ersatz von Eisensulfat.

Im Hinblick auf die Erfahrungen in der Vorheizung und auf die Beschaffungsschwierigkeiten wurde gelegentlich nach Kontaktformen gesucht, die das Eisensulfat ersetzen könnten.

Nach Ergebnissen im Autoklaven läßt sich die übliche Eisenkombination (1,2 % Eisensulfat + 1,5 % Bayermasse) durch eine äquivalente Menge (2,1 %) von Bayermasse ersetzen, die mit einer dem Eisensulfat entsprechenden Menge 60%iger Schwefelsäure behandelt worden war. In gleicher Weise präparierte Luxmasse ergab einen etwas schlechteren Asphaltabbau.<sup>3)</sup>

Das Ansetzen von Eisensulfid an die Rohrwand des Vorheizers könnte möglicherweise dadurch verhindert werden, daß man dem Eisensulfat einen Träger gibt, der durch den Aufheisvorgang nicht verändert wird. Ein Autoklavenversuch mit 3 % Grude Oh 12, die 20 % Eisensulfat aufgetränkt enthielt, anstelle der üblichen Menge Sulfat + Bayermasse ergab bei der Hydrierung von Steinkohle Gelsenberg gleichen Asphaltabbau und niedrigere Vergasung. Der Abbau war etwas geringer. Durch Zusatz von Titandioxyd, das sich allerdings in 10-Ltr-Ofen-Versuchen bei Steinkohle nicht bewährt hat, wurde noch eine Verbesserung der Asphaltwerte erzielt.<sup>4)</sup>

1)	Szusammenstellg.	121981	Krönig	vom 15.12.37
2)	"	118451	Krönig	" 30. 9.37
3)	"	201171	Graßl	" 28. 3.42
4)	"	130191	Graßl/Simon	" 11. 6.38



Über synthetische Eichkraftstoffe für die Überladeprüfung und  
über die Abhängigkeit der Überladekurven von Naphthengehalt.

(mit 5 Figuren)

1. Einleitung und Verarbeitung.

Im Bericht vom 18.2.1942 wurde auf Grund von Raman-Untersuchungen und mit den Regeln zur Berechnung von Überladekurven (Ber. vom 9.1.1941) Vorschläge ausgearbeitet für die Zusammensetzung synthetischer Eichmischungen als Standardkraftstoffe zur Überladeprüfung als Ersatz für  $CV_2B$ ,  $C_3$  und  $C_2$ -Proben, die ja aus der laufenden Produktion hervorgehen. Die neuen synthetischen Standardkraftstoffe sollen so beschaffen sein, daß ihre Überladekurven praktisch mit den alten Standard-Kurven für  $CV_2B$ ,  $C_3$  und  $C_2$  zur Deckung kommen.

Als Aromatenkomponente, die am besten die Aromatenzusammensetzung unserer Hochleistungskraftstoffe wiedergibt, wurde folgende Einheitsaromatenmischung gefunden:

15 Gew.-%	Benzol
40 " "	Toluol
20 " "	Äthylbenzol
15 " "	m-Xylol
10 " "	Diäthylbenzol

Als Restbenzinkomponente muß eine Mischung gewählt werden, die im Falle von  $CV_2B$ -Ersatz eine Oktanzahl (NM) von 64, im Falle von  $C_3$ - (neu) Ersatz von 73,7 und im Falle von  $C_2$ -Ersatz 81,4 besitzt.

Als vorteilhafte Komponente durch definierte Einstellung dieser Restbenzinqualität sind anzusehen:

1. VT 702 (Leuna-Fliegerbenzin) O.Z. 70-71 Aromatengehalt 7 Vol.-%, Restbenzin: O.Z. 69, Naphthengehalt 41 Vol.-%
2. I.G. Eichbenzin O.Z. 42 (praktisch naphthenfrei)
3. ET 110 O.Z. 96 (naphthenfrei)

Hieraus lassen sich in erster Mischung folgende Zusammensetzungen für die Eichbenzine berechnen (Prozentzahlen in Volumprozent)

1. Ersatz  $CV_2b$  47 Vol.-% synthetische Aromatenmischung,  
44 " " VT 702  
9 " " I.G. Eichbenzin + 0,12% Pb  
entspricht  $CV_2b$  - NLM - + 0,12% Pb mit 50% Aromaten und 50% Restbenzin der O.Z. 64 + 0,12% Pb
2. Ersatz  $C_2$  37 Vol.-% synthetische Aromatenmischung, entspricht  
35 " " VT 702 CV  
28 " " ET 110  
+ 0,12% Pb  
entspricht 80% VT 706 (50% Aromaten + 50% Restbenzin der O.Z. 74) + 20% ET 110 + 0,12% Pb

213501

3. Ersatz  $C_3$  (neu)

- a. 80% Ersatz- $OV_2b$  + 17,6% ET 110 + 2,4% VT 702 + 0,12% Pb
- d.g. 37,6% synthetische Aromatenmischung
- 37,6% VT 702
- 7,2% I.G. Eichbenzin + 0,12 % Pb
- 17,6% ET 110

- b. 36 % synthetische Aromatenmischung
- 54 % VT 702
- 10 % ET 110 + 0,12 % Pb

entspricht 80%  $OV_2b$ - RLM + 20% Beuteisooktan der OS 93.  
+0,12% Pb

4. Ersatz  $C_3$  (obere Grenze)

- a. 80% Ersatz  $OV_2b$  + 20% ET 110 + 0,12% Pb
- b. 36% synthetische Aromatenmischung
- 51% VT 702
- 13% ET 110
- + 0,12% Pb

+0,12% Pb  
entspricht 80%  $OV_2b$  + 20% ET 110 der O.Z. 96, einer Mischung, deren Überladekurve etwa 0,2 at über  $C_3$  (neu) liegt.

2. Experimentelle Bestimmung der Überladekurve der Eichmischungen.

Zur experimentelle Prüfung wurden die Mischungen 1, 2, 4a und 4b unabhängig zweimal hergestellt und deren Überladekurven in 2 Terminen mit zeitlichem Abstand von mehreren Tagen bestimmt (Serie I vgl. Fig. 1a,b,c, Serie II vgl. Fig. 2a,b,c). Außerdem wurde stets die entsprechende Originalstandardbenzin-Überladekurve, um Ungleichmäßigkeiten des Prüfmotors auszuschalten, mitgemessen. Dies erschien wegen der starken Streuungen bei den Messungen von Überladekurven (mindestens  $\pm 0,5$  at) zur sichereren Beurteilung der Resultate notwendig.

Aus den Figuren 1 abc und 2 abc sieht man, daß die synthetisch hergestellten Mischungen durchweg bessere Überladekurven besitzen und zwar liegen sie im Mittel um 1 at höher, obgleich die Aromatenzusammensetzung im wesentlichen (siehe oben) in der Aromatenzusammensetzung der Original-Standard-Bensine entspricht und die Restbensinkomponente auf gleiche Oktanzahl eingestellt wurde.

In einzelnen sind die positiven Differenz  $\Delta$  der neuen Überladekurven der synthetischen Mischungen ( $\Delta$  in at) gegenüber denen der Original-Standard-Bensine in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

	$O_{v_2}$ b (vgl. 1)) Serie I	$O_3$ (ob. Grenze vgl. 4a) Serie I	$O_3$ (ob. Grenze vgl. 4b) Serie I	$O_2$ (vgl. 2) Serie I
$\Delta$ (unten)	0,8	0,9		0,7
$\Delta$ (oben)	1,6	1,4		1,3
$\Delta$ (mittel)	1,2	1,1	0	1,0
		Serie II		
$\Delta$ (oben)				
$\Delta$ (unten)				
$\Delta$ (mittel)	1,2	1,0	0,5	0,5
Naphthengehalt	18%	14%	22%	14%
Naphthengehalt des Original- Standard-Benzins	33%	26%		28%

3. Abhängigkeit der Überladekurven vom  
Naphthengehalt.

Aus Tabelle I in Abschnitt 2 ersieht man den Grund für die um ca. 1 at günstigere Lage der Überladekurven der synthetischen Mischungen. Da, wie in Abschnitt 1 ausgeführt, Aromatenzusammensetzung und Oktanzahl des Restbenzins bei den Original-Standard-Benzinen und bei den synthetischen Mischungen gleich ist, besteht der einzige Unterschied im wesentlich geringeren Naphthengehalt der synthetischen Benzine. Ein völliges Fehlen der Naphthene bei gleichbleibender Oktanzahl des Restbenzins läßt demnach extrapoliert eine um ca. 2 at günstigere Lage der Überladekurve erwarten.

Man erhält also möglichst hochwertige Benzine, wenn man die Naphthene unter Konstanthaltung der Restbenzinoctanzahl entfernt, oder durch Dehydrierung aus Naphthenen hergestellte Aromaten, zu einem relativ naphthenarmen Benzin wie VT 702 oder Isooktan<sup>x)</sup> oder Polymerbenzin oder zu Mischungen derselben<sup>z)</sup> zugibt.

x) mit I.G.Eichbenzin oder Fischerbenzin bei verminderten Ansprüchen.

4. Endgültige Zusammensetzung der synthetischen  
Eichmischungen.

Um die Überladekurve der synthetischen Mischung zu senken, ohne die Neigung zu verändern, muß man die Restbenzinoktanzahl vermindern bei Konstanthaltung des Aromatengehaltes.

Als nächste Näherung wurden folgende Mischungen hergestellt und die Überladekurven bestimmt.

Serie III Fig. 3a, b, c.

1. Ersatz CV <sub>2</sub> b	Fig. 3a		
48% synthet. Aromatenmischung		Aromatengehalt	50%
50% Aromatengehalt		Restbenzin O.Z.	58
34% Restbenzin O.Z. 58		Naphthengehalt	14%
18% I.G. Eichbenzin		Δ (mittel)	0,6 at
+ 0,12% Pb			
2. Ersatz C <sub>2</sub>	Fig. 3b		
37% Aromatenmischung (synthetisch)		Aromatengehalt	40%
44% VT 702		Restbenzin O.Z.	78
19% ET 110		Naphthengehalt	18%
+ 0,12% Pb		Δ (mittel)	0,5 at
3. Ersatz C <sub>3</sub> (neu)	Fig. 3c		
a) 80% Mischung 1 (CV <sub>2</sub> synth.)		Aromatengehalt	40%
17,6% ET 110		Restbenzin O.Z.	70,5
2,4% VT 702		Naphthengehalt	12%
+ 0,12% Pb		Δ (mittel)	0,5 at
b) 36% Aromatenmischung (synth.)		Aromatengehalt	40%
58% VT 702		Restbenzin O.Z.	71,8
6% ET 110		Naphthengehalt	24%
+ 0,12% Pb		Δ (mittel)	0,8 at

Man sieht (vgl. auch die Figuren) daß die Überladekurven trotz erheblicher Verminderung der Restbenzinoktanzahl noch zu hoch liegen.



Eine erneute Korrektur ergab innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung der Überladekurven der synthetischen Mischung mit den Original-Standard-Benzinen. Es wurden wieder die Überladekurven von zwei unabhängig voneinander hergestellten Serien (Serie IV und V) in Abständen von einigen Wochen gemessen (Serie IV in Fig. 4 a b c, c (Wiederholung); Serie V in Fig. 5 a b c).

Die Zusammensetzungen der endgültigen Eichmischungen sind folgende:

1. Ersatz CV<sub>2</sub>b Fig. 4a und 5a

48% Aromatenmischung	Aromatengehalt	50%
24% VT 702	Restbenzinoktanzahl	54
28% I.G.Eichbenzin	Naphtengehalt	10%
+ 0,12% Pb	Δ (Serie IV)	+ 0,3 at
	Δ (Serie V)	+ 0,4 at

2. Ersatz C<sub>2</sub> Fig. 5b und 5b

36,5% Aromatenmischung	Aromatengehalt	40%
52 % VT 702	Restbenzinoktanzahl	74,2
11,5% ET 110	Naphtengehalt	21%
+ 0,12% Pb	Δ (Serie IV)	+ 0,4 at
	Δ (Serie V)	- 0,5 at

3. Ersatz C<sub>3</sub> Fig. 4c und 4c Wiederholung; Fig. 5c

a. 80% Mischung 1

17,6% ET 110	Aromatengehalt	40%
2,4% VT 702	Restbenzinoktanzahl	67
+ 0,12% Pb	Naphtengehalt	9%
	Δ (Serie IV)	+ 0,2 at
	Δ (Serie IV Wdh.)	- 0,2 at
	Δ (Serie V)	+ 0,4 at

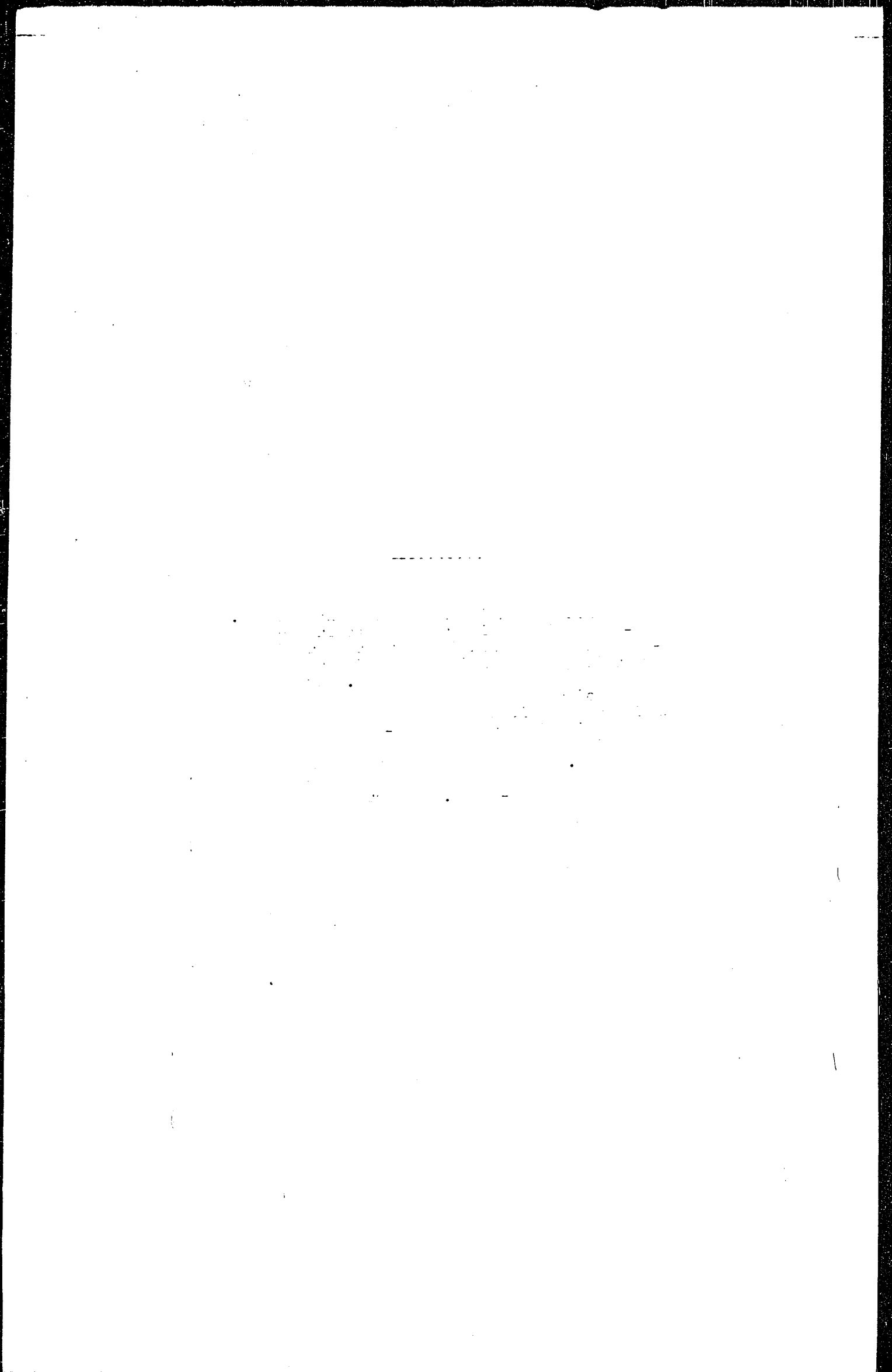
b. 36% Aromatenmischung

60% VT 702	Aromatengehalt	40%
4% I.G.Eichbenzin	Restbenzinoktanzahl	67
+ 0,12% Pb	Naphtengehalt	24%
	Δ (Serie IV)	- 0,2 at
	Δ (Serie V)	+ 0,2 at

Man sieht, daß man in Übereinstimmung mit den Ausführungen in Abschnitt 3 infolge des niederen Naphtengehaltes schon mit einer Restbenzinoktanzahl 54 (statt 63!)  $C_{V_2}$ -Qualität, mit einem Restbenzin mit der Oktanzahl 67 (statt 73,7!)  $C_{V_2}$ -Qualität und mit einem Restbenzin der O.Z. 74,2 (statt 81,4!)  $C_2$ -Qualität erhalten kann. Insbesondere erkennt man, daß man durch Auffüllung des Aromatengehaltes von VT 702 auf 40% (Restbenzinoktanzahl 69) ein hochqualifiziertes Benzin erhalten kann, dessen Qualität über  $C_3$  liegt, ohne daß man noch ET 110 Isooktan besonders zugeben muß.

gez. Fromherz

Unter Mitarbeit von  
Dipl.-Chem. Lajus



Versuche zur Toluolgewinnung durch Dehydrierung von Fraktionen eines  
DHD-Abstreifers aus Steinkohle und anschließender Feindestillation  
der dehydrierten Produkte

Zusammenfassung

Sechs scharf geschnittene 10°-(bzw. 20°-)Fraktionen (75°-85°, 85°-95°, 95°-105°, 105°-115°, 115-135°<sup>1)</sup>, 135-145°) aus DHD-Benzin Steinkohle wurden zur Gewinnung von Reintoluol einer zweiten Dehydrierung in einem 1000 cm<sup>3</sup>-Ofen bei 10 atm H<sub>2</sub>-Druck unterworfen und die Abstreiferprodukte in einer Laborkolonne feindestilliert.

Die Versuche ergaben, daß sich auf diese Weise aus den Fraktionen 95-105° und 105-115° mit Sicherheit Toluol von ausreichender Reinheit für die Sprengstoffherstellung gewinnen läßt.

Bei den übrigen Fraktionen hat das feindestillierte Toluol einen verhältnismäßig niedrigen Brechungsindex, soweit dieser bestimmt wurde. Es kann jedoch angenommen werden, daß dieses Ergebnis bei den unter 100° siedenden Ausgangsfraktionen auf den verhältnismäßig geringen Gehalt der Abstreifer an Toluol zurückzuführen ist und bei Feindestillation einer größeren Menge in einer technischen Kolonne erheblich verbessert wird.

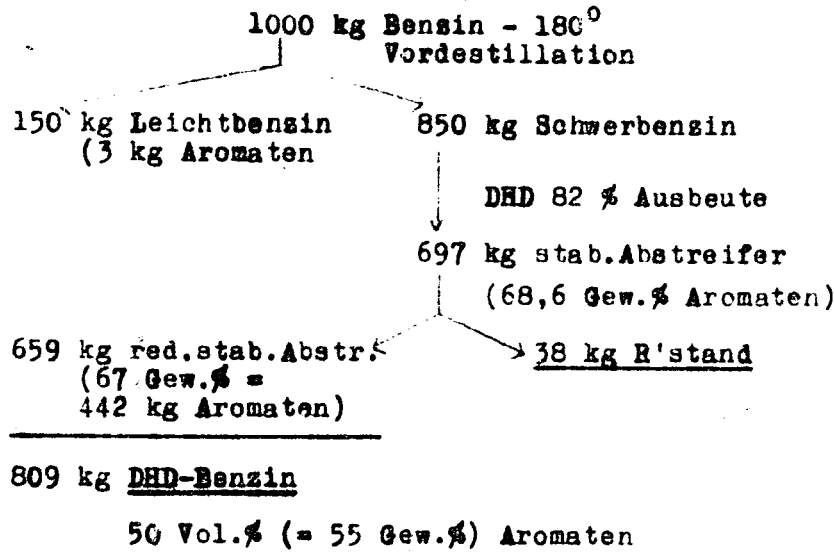
Bei sämtlichen Fraktionen tritt eine echte Neubildung an Aromaten und, von der Fraktion 105-115°<sup>1)</sup> abgesehen, auch an Toluol ein. Die mit der Aromatenneubildung verbundenen Gas- + Koks-Verluste betragen für die vier ersten bis 115° siedenden DHD-Fraktionen 0,8 bis 1,1 kg/kg erzeugte Aromaten, für die beiden höher siedenden Fraktionen sind sie erheblich höher, was auf den geringen Gehalt dieser Fraktionen an dehydrierbaren Naphthenen zurückzuführen ist.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Ergebnisse, die in großtechnischem Betrieb<sup>2)</sup> bei Verarbeitung von 5058/6434-Benzin aus Steinkohle auf DHD-Benzin + Toluol<sup>3)</sup> im Vergleich zu der Verarbeitung auf DHD-Benzin allein zu erwarten sind. Es zeigt sich, daß die Verluste der Toluolgewinnung bezogen auf erzeugtes Toluol + Verluste praktisch unabhängig davon sind, ob in der 2. DHD-Stufe eine enge oder weite Fraktion eingesetzt wird. Für die Anlage Lu muß also die Breite der Fraktion nur danach gewählt werden, daß eine möglichst große Produktion erzielt wird.

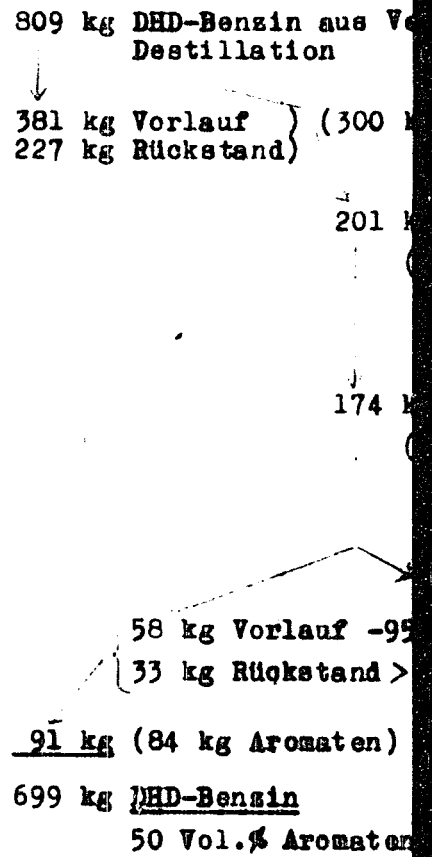
- 1) Diese Fraktion hat bereits vor der zweiten Dehydrierung einen Toluolgehalt von 78 Gew.-%
- 2) Erniedrigung der bei den Kleinversuchen erhaltenen Ausbeuten um 2%
- 3) 10 Gew.-% bezogen auf DHD-Benzin

Toluol aus 5058/6434-Benz

I. DHD-Benzin-Gewinnung ohne Toluol



II. Toluolgewinnung  
Einsatz einer zweiten Destillation



**Gesamtprodukte**

DHD-Bi 50 Vol. % Aromaten	809 kg	699 kg
Reintoluol	0	81 kg
Redest. R'stand > 170°	38 kg	38 kg
% Verlust der Toluolgewinnung auf Toluol + Verlust		26,4 %

Toluol aus 5058/6434-Benzin über DHD

II. Toluolgewinnung in 2 DHD-Stufen  
Einsatz einer weiten Fraktion in die 2. Stufe

809 kg DHD-Benzin aus Verfahren I.  
Destillation

(300 kg Aromaten)  
Rückstand)

201 kg Fraktion 95°-115°

(145 kg Aromaten =  
ca. 72,5 Gew.%)

II. DHD 86,5 Gew.%  
Ausbeute

174 kg stab. Abstreifer

(166 kg Aromaten =  
ca. 95 Gew.%)

Feindestillation

81 kg Reintoluol

58 kg Vorlauf -95°

33 kg Rückstand > 115°

91 kg (84 kg Aromaten)

699 kg DHD-Benzin

50 Vol.% Aromaten

699 kg

81 kg

38 kg

1,4 %

III. Toluolgewinnung in 2 DHD-Stufen  
Einsatz einer engen Fraktion in die 2. Stufe

1000 kg Benzin - 170°  
Vordestillation

150 kg Leichtbenzin  
(3 kg Aromaten)

850 kg Schwerbenzin

DHD 80% Ausbeute

680 kg stab. Abstreifer  
(72,6 Gew.% Arom.)  
Destillation

38 kg R'stand

272 kg Vorlauf - 105°

26 kg 105-115°

221 kg R'stand > 115°

519 kg (356 kg Aromaten)

123 kg Fraktion 105-115°

(102 kg Aromaten =  
83 Gew.%)

Feindestillation

15 kg Vorlauf <

13 kg Rückstand

28 kg (25 kg Aromaten)

81 kg Reintoluol

697 kg DHD-Benzin

50 Vol.% Aromaten

697 kg

81 kg

38 kg

27,7 %

Versuche zur Soluolgewinnung durch Dehydrierung von Fraktionen eines DHD-Abstreifers aus Steinkohle und anschließender Feindestillation der dehydrierten Produkte

Zusammenfassung S.1 und 2

Beschreibung der Versuche

Etwas 400 kg eines DHD-Abstreifers aus 5058/6434-Benzin - 180° aus Steinkohle (Anfallprodukt von Ofen 601 vom 8.2. + 17./18.2.1942 1) wurden in Leichtbenzin - 70°C, Benzin von 70°-140°C und Schwerbenzin > 140° zerlegt und die Fraktion von 70-140°C in 10°-Fraktionen feindestilliert. Die folgende Tabelle enthält die Bilanzen der beiden Destillationen.

Tabelle

Destillation des DHD-Abstreifers:

H <sub>2</sub> O	2,4 Gew.%
Leichtbenzin - 70°C	4,3 "
Fraktion 70-140°C	69,3 "
Schwerbenzin 140°C	23,0 "
Verlust	1,0 "

Feindestillation der Fraktion 70-140°:

- 75° 0	20,2 Gew.%
75 - 85° "	12,1 "
85 - 95° "	5,6 "
95 - 105° "	9,1 "
105 - 115° "	29,2 "
115 - 125° "	0,8 "
125 - 135° "	4,4 "
135 - 145° "	14,0 "
Rückstand	3,3 "
Verlust	1,3 "
	<u>100,0 Gew.%</u>

1) Vergl. Zusammenstellg. No vom 10.8.42  
DHD-Versuche im 40-Ltr-Ofen

Die Untersuchungen des DHD-Abstreifers und der weiten Fraktionen sind in Anlage 1, die der engen Fraktionen in Anlage 2 enthalten. Da die Fraktion von 115°-125° nur sehr klein ist, wurde sie mit der Fraktion von 125°-135° vereinigt.

Die feindestillierten Benzinfraktionen wurden über einen DHD-Kontakt auf Oppauer Tonerde (Laborcharge Ko 133/135 (1:1)) unter den folgenden Versuchsbedingungen dehydriert:

H<sub>2</sub>-Druck: 10 atm (in einem Falle auch 25 atm)  
Temperaturen: 494, 510, 527°  
Durchsatz: 0,2, 0,5 kg/Lit/Std.  
cbm Gas/kg Einspritzung: 1,0  
Zyklusdauer: 8, 12 und 16 Std.

Die Einzelheiten sind aus der Anlage 3 zu ersehen.

Für den verwendeten Dehydrierkontakt ergaben Versuche bei 20 atm mit rumänischem Schwebensin im Vergleich zu K 7360 Ch 6 folgende Noten (vgl. Bericht von Dr. Reits vom 4.11.42 Nr. 207921):

Kontakt	Note für	
	Temperatur	Ausbeute
K 7360 Ch 6	100	100
K 7360 Ko 133/135 (1:1)	65	40

Der verwendete Kontakt besitzt mithin nur eine mäßige Aktivität. In dieser Beziehung enthalten also die Versuchsergebnisse noch eine gewisse Reserve. Zum Vergleich sei erwähnt, daß der in großtechnischen Anlagen zum Einsatz kommende Kontakt im allgemeinen eine Temperaturnote von 70-90 besitzt.

#### Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der Dehydrierversuche sind in der Anlage 3 zusammengestellt. Die in den Bilanzen angegebenen Kokswerte sind geschätzt. Die Anlagen 4 und 5 enthalten die Untersuchungen der stabilisierten Abstreifer und ihrer Restbenzine, sowie Aromatensetzungen und Feindestillationen.

Aus den Versuchsergebnissen wurde das Bilanzschema in Anlage 6 abgeleitet. Bei den beiden Fraktionen 95-105° und 105-115° sind die auf einen Reinheitsgrad des feindestillierten Toluols von ca. 99% (entsprechend einem Brechungsindex von 1,4960) extrapolierten Werte angegeben. Das Schau-bild in Anlage 7 dient zur Verdeutlichung des Bilanzschemas.



Auf dem Kurvenblatt 1 sind für die einzelnen dehydrierten Benzinfractionen die Ausbeuten an C<sub>1</sub>-freiem Abstreifer (einschließlich Gasbensin) in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des C<sub>1</sub>-freien Abstreifers (einschließlich Gasbi) aufgetragen und die Brechungsindices der durch Feindestillation gewonnenen Toluolfractionen mitingezeichnet, soweit sie bestimmt wurden.<sup>1)</sup>

Kurvenblatt 2 enthält die auf 1 kg erzeugte Aromaten bezogenen Gas- + Koks-Verluste der Dehydrierung in Abhängigkeit vom mittleren Siedepunkt der Fractionen, sowie die wichtigsten Eigenschaften der Restbensine der dehydrierten Fractionen in Abhängigkeit von der Schärfe der Dehydrierung (Gew.-% Aromaten im stab. Abstreifer).

Man entnimmt dem Schaubild in Anlage 7, daß bei sämtlichen DHD-Fractionen in der 2. DHD-Stufe noch eine echte Neubildung von Aromaten vor allem auf Kosten der Naphthene stattfindet. Die mit dieser Neubildung verbundenen Gas- + Koks-Verluste betragen für die 4 im Siedebereich von 75° bis 115° liegenden 10°-Fractionen praktisch unabhängig vom mittleren Siedepunkt 0,8 bis 1,1 kg/kg erzeugte Aromaten. Für die beiden höher siedenden Fractionen liegen die Verluste dagegen erheblich höher, da diese Fractionen nur noch einen geringen S-Gehalt an dehydrierbaren Naphthenen enthalten. (Vergl. Kurvenblatt 2).

Mit der Aromatenneubildung geht, von der DHD-Fraktion 105-115°C abgesehen, auch eine Neubildung an Toluol parallel. Bei der DHD-Fraktion 105-115°C, die bereits 78 % Toluol enthält, überwiegt die Spaltung des Toluols zu Benzol die Toluolneubildung in der 2. DHD-Stufe, sodaß hier in Summa etwas Toluol vernichtet wird.

Der Reinheitsgrad des feindestillierten Toluols hängt sowohl von der Schärfe der Dehydrierung als auch von den Siedegrenzen der in die 2. DHD-Stufe eingesetzten Fraktion ab. In Übereinstimmung mit früheren Versuchen (Ber. No vom 16.11.42 "Versuche zur Toluolgewinnung .....") nimmt er mit wachsender Schärfe der Dehydrierung zu (Erhöhung des Brechungsindex bei Erhöhung des Aromatengehaltes). (Vergl. Kurvenblatt 1). Aus den beiden DHD-Fractionen 95 - 105° und 105 - 115° läßt sich durch scharfe Dehydrierung und anschließende Feindestillation mit Sicherheit ein Toluol von ausreichender Reinheit für die Sprengstoffherstellung gewinnen,<sup>2)</sup> während dies für die übrigen Fractionen nach den Versuchsergebnissen (niedriger Brechungsindex des feindestillierten Toluols) zumindest als zweifelhaft erscheint. Bei den höher siedenden DHD-Fractionen ist dieses Ergebnis nicht weiter verwunderlich, da diese Fractionen

- 1) In einigen Fällen unterblieb leider versehentlich die Bestimmung des Brechungsindex.
- 2) Durch Feindestillation eines durch scharfe Dehydrierung der Fraktion 95 - 105° hergestellten Abstreifers wurde ein Toluol mit einem Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4959$  entsprechend einem Reinheitsgrad von etwa 99 % gewonnen. Aus früheren Versuchen kann geschlossen werden, daß der gleiche Abstreifer bei Feindestillation in einer technischen Kolonne ein für Sprengstoffe geeignetes Toluol liefert.

auch nach der 2. Dehydrierung noch hochsiedende paraffinische Anteile enthalten. Bei den niedrig siedenden DHD-Fractionen (75-95°C) aber ist die schlechte Qualität des in einer Laborkolonne feindestillierten Toluols möglicherweise darauf zurückzuführen, daß eine Feindestillation des Toluols in einer kleinen Kolonne bei geringem Toluolgehalt des Einsatzproduktes nur unvollkommen durchgeführt werden kann.

Das Restbenzin der DHD-Fractionen wird nach Kurvenblatt 2 in folgender Weise durch die zweite Dehydrierung geändert: Die Anteile - 70°C nehmen mit zunehmender Schärfe der Dehydrierung (zunehmendem Aromatengehalt des Abstreifers) zu, während die Anteile - 100°C ein Minimum zu durchlaufen scheinen (Einfluß der Polymerisation?). Der Naphthengehalt nimmt ab, der Paraffingehalt entsprechend zu. Die Oktanzahlen nach Motormethode durchlaufen ebenso wie die  $\delta$  - 100° ein Minimum: Offenbar überwiegt bei schwacher Dehydrierung der Einfluß der Abnahme klopfester Naphthene und entsprechender Zunahme weniger klopfester Paraffine, bei starker Dehydrierung dagegen der Einfluß der Zunahme der Anteile - 70°C.

Auf Grund von Versuchsunterlagen über die Verarbeitung von 5058/6434-Benzin Scholven auf DHD-Benzin (vergl. Ber. No vom 28.1.43) und auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse sind in der Tabelle in der Zusammenfassung die folgenden Arbeitsweisen miteinander verglichen:

- I. Gewinnung von DHD-Benzin mit 50 Vol.-% Aromaten
- II. Gewinnung von Toluol + DHD-Benzin mit 50 Vol.-% Aromaten in 2 DHD-Stufen: Einsatz einer weiten Fraktion<sup>1)</sup> in die 2. Stufe
- III. Gewinnung von Toluol + DHD-Benzin mit 50 Vol.-% Aromaten in 2 DHD-Stufen: Einsatz einer engen Fraktion<sup>2)</sup> in die 2. Stufe.

In II und III wurde auf 10 % Toluol bezogen auf das nach I erzeugte DHD-Benzin gearbeitet. Die angegebenen Ausbeuten sind auf großtechnische Verhältnisse und 40-Stunden Zyklen umgeschätzt: Die in der 2. DHD-Stufe im 1000 ccm-Ofen erhaltenen Ausbeuten wurden um 2 % erniedrigt und ein Destillationsverlust von 2 % bei der Toluolgewinnung durch Feindestillation eingesetzt.

Um bei der Fahrweise III (Einsatz einer engen Fraktion in die 2. DHD-Stufe) noch ein typgerechtes DHD-Benzin zu erhalten, muß in der 1. DHD-Stufe im Unterschied zu der Fahrweise II (Einsatz einer weiten Fraktion in die 2. DHD-Stufe) auf einen etwas höheren Aromatengehalt gefahren werden, als bei der Herstellung von DHD-Benzin allein, da die durch die Toluolherausnahme erforderliche zusätzliche Aromatenmenge nicht völlig in der 2. DHD-Stufe erzeugt wird. Dies bedingt nach Versuchen im 40-Ltr-Ofen 60l einen Ausbeuteverlust von 2 % in der 1. DHD-Stufe bezogen auf DHD-Benzin.

- 1) Die Fraktion ist so weit gewählt, daß die in der 2. DHD-Stufe neu gebildeten Aromaten gerade ausreichen, um das aus dem DHD-Benzin herausgenommene Toluol zu ersetzen. Es zeigt sich, daß dies bei Wahl des Niederbereiches der Fraktion von 95 - 115° der Fall ist.
- 2) Siehe Seite 7) unten.

Insgesamt werden nach den Arbeitsweisen II und III praktisch die gleichen Verluste der Toluolgewinnung bezogen auf Toluol + Verluste erhalten.

gez. Honnensmacher

Gemeinsam mit

Dr. Donath  
Dr. Hirschberger/Lajus  
Dr. Reitz  
Dr. Rotter

- 2) Da Versuche mit noch engeren als  $10^{\circ}$ -Fraktionen nicht vorliegen, ist der zur Erzeugung der gewünschten Reintoluolmenge gerade ausreichende Teil der Fraktion  $105-115^{\circ}$  in die 2. DHD-Stufe eingesetzt.

Anlage 1

Ausgangsmaterialial (DHD-Abstreifer Steinkohle Ofen 601 vom 8.2. + 17./18.2.42) und Zwischenfraktionen.

Produkt	red. + stab. DHD-Abstr. Ofen 601 v. 8.2. + 17./18.2.42	Fraktion - 70°C (stabilis.)	Fraktion 70-140°C	Fraktion > 140°C
Gew.-% bezogen auf red. + stab. Abstreifer	100	4,9	78,9	26,2
<u>Eigenschaften</u>	<u>Geschätzt: Restbensin</u>	<u>Restbensin</u>		
Dampfdruck ata bei 38°C	0,799	0,960	0,798	0,720
Spes. Gewicht/15°	-8,3 ber./59,3	0,655	1,5b./57,5	56,2/57,7
Anilinpunkt I/II	-	46,7/51,7	74	67
Siedebeginn °C		36	-	-
% - 50		77	-	-
- 60		93	-	-
- 70		96	-	1
- 100	39		49,0	73,0
- 120			82,5	91,0
- 140			97,5	-
- 160	95		-	-
- 180			-	-
Endpunkt / %		74/96,5	141/99	139/98,8
<u>Zusammensetzung:</u>				
% Paraffine	21	36,0	24,0	37,5
" Naphthene	11	55,0	17,0	40,5
" Aromaten	67	6,0	59,0	2,0
" Ungesättigte	1	3,0	-	-
Oktanahlen: Motormethode	83,5	89,5		
" " + 0,12 Pb	94	102		

791

50	11	80	77	-	-	-
60			93	-	-	-
70			96	-	1	-
100				49,0	73	-
120				82,5	91	-
140				97,5	-	-
160				-	-	-
180				-	-	-
Endpunkt / %			74/96,5	141/99	139/98,8	
Zusammensetzung:						
% Paraffine	21		36,0	24,0	37,5	
" Naphthene	11		55,0	17,0	40,5	
" Aromaten	67		6,0	59,0	2,0	
" Ungesättigte	1		3,0	-	-	
Oktanahlen: Motormethode	83,5	71	80,5			
" + 0,12 Pb	94	-	102			
Extrakt: Gew. %				57		
% Verlauf				2,2	=	0
% Benzol				16,0		18
% Zwischenfraktion				2,9		-
% Toluen				43,6		46,6
% Zwischenfraktion				2,4		-
% Xylol				26,8		30,2
% kol. Aromaten				5,0		5,2
Verlust				1,1	=	0