

STANDARD

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

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

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

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

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

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

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

Bezeichnet man die Verteilung der Benzolzusammensetzung mit dem Druck p bezeichnet man wie schon vorher erwähnt, eine Annahme der Zusammensetzung im Benzol mit dem gleichen Druck während die Paraffine mit steigendem Druck zunehmen. Die Kapillare zwischen 100 atm ab, steigen bei der Temperaturänderung wieder an und erreichen bei 600 atm wieder den Wert bei 100 atm, wie bei 600 atm.

Druck atm	800	600	500	400	300
Paraffine	13	16	27	25	25
Benzol	83	84	73	75	75
Andere	3	35	22	29	25
Gesamt	100	100	100	100	100

Die Verteilung der Benzolzusammensetzung ist bei 100 atm mit steigendem Druck geringer und erreicht bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol. Die Verteilung ist bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol. Die Verteilung ist bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol.

Die Verteilung der Benzolzusammensetzung ist bei 100 atm mit steigendem Druck geringer und erreicht bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol. Die Verteilung ist bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol.

Die Verteilung der Benzolzusammensetzung ist bei 100 atm mit steigendem Druck geringer und erreicht bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol. Die Verteilung ist bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol.

Druck atm	800	600	500	400	300
Paraffine	13,7	14,7	25,7	25,7	25,7
Benzol	83,7	84,7	73,7	75,7	75,7
Andere	3,7	35,7	22,7	29,7	25,7
Gesamt	100,7	100,7	100,7	100,7	100,7

Die Verteilung der Benzolzusammensetzung ist bei 100 atm mit steigendem Druck geringer und erreicht bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol. Die Verteilung ist bei 600 atm wieder den Wert p Benzol im Benzol.

39A

1 # 10
2 # 10
3 # 10
4 # 10

5 # 10
6 # 10
7 # 10
8 # 10

9 # 10
10 # 10
11 # 10
12 # 10

13 # 10
14 # 10
15 # 10
16 # 10

17 # 10
18 # 10
19 # 10
20 # 10

21 # 10
22 # 10
23 # 10
24 # 10

25 # 10
26 # 10
27 # 10
28 # 10

29 # 10
30 # 10
31 # 10
32 # 10

33 # 10
34 # 10
35 # 10
36 # 10

37 # 10
38 # 10
39 # 10
40 # 10

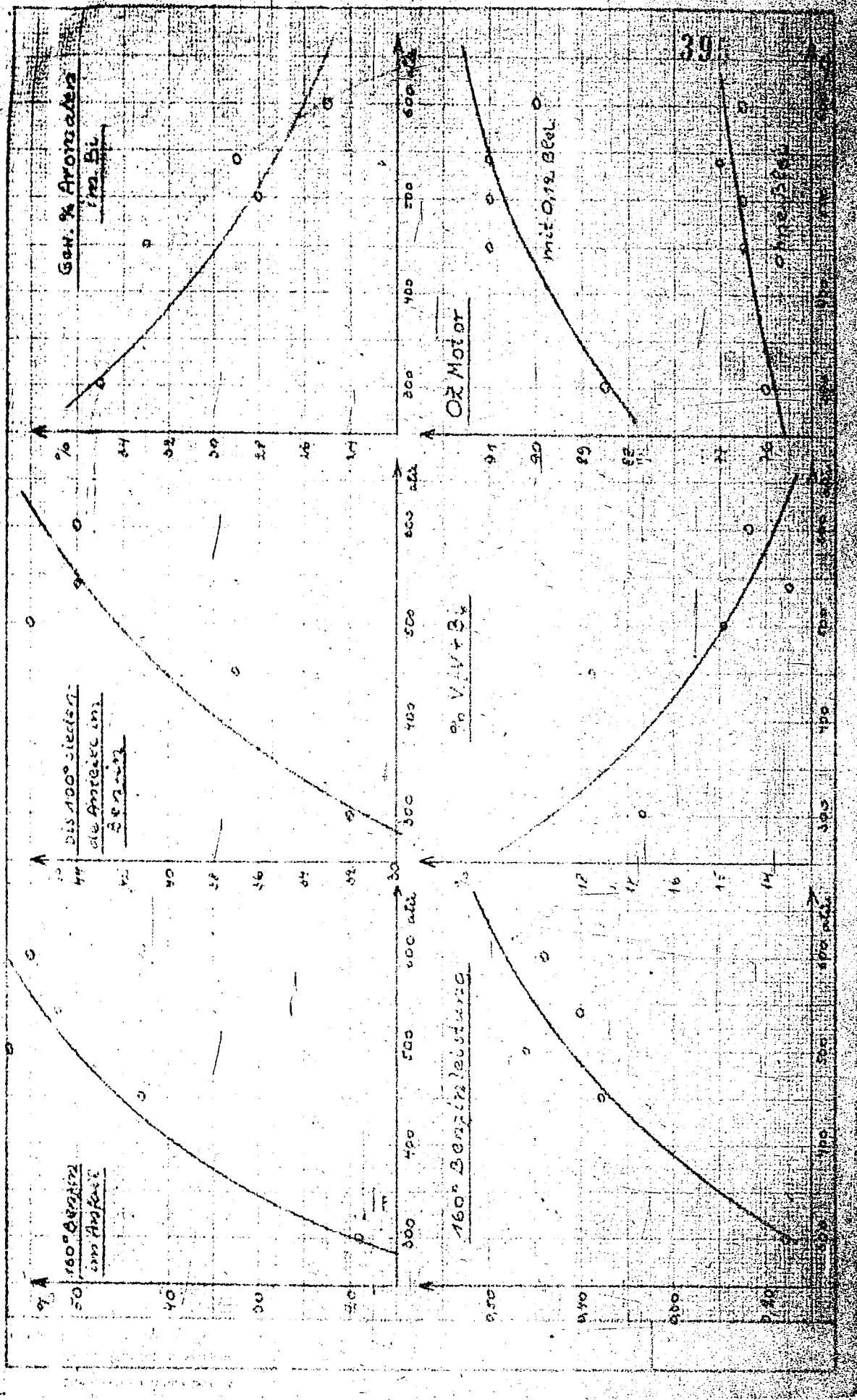
41 # 10
42 # 10
43 # 10
44 # 10

45 # 10
46 # 10
47 # 10
48 # 10

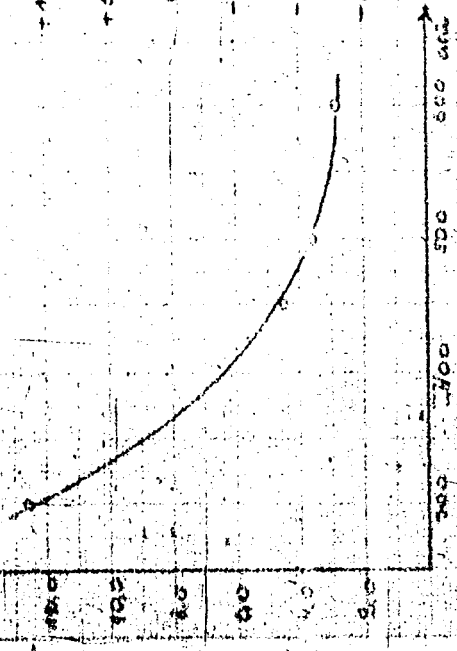
49 # 10
50 # 10
51 # 10
52 # 10

53 # 10
54 # 10
55 # 10
56 # 10

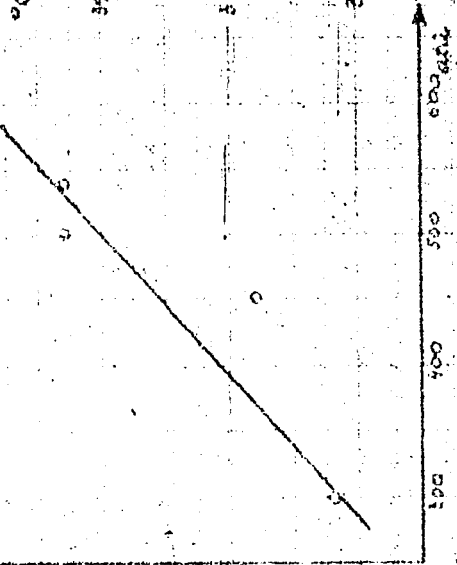
57 # 10
58 # 10
59 # 10
60 # 10



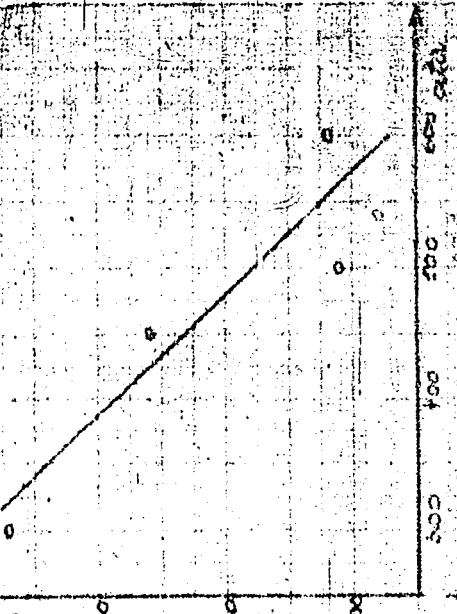
Benzin - Todsatz



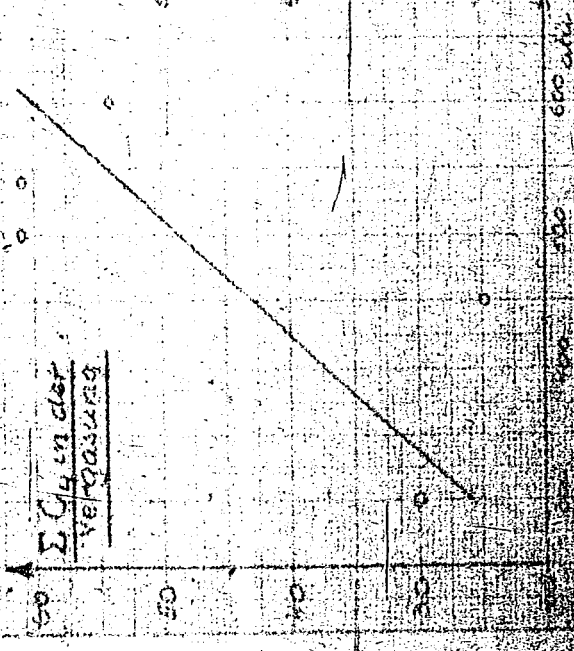
B-Milch - Anlieferung



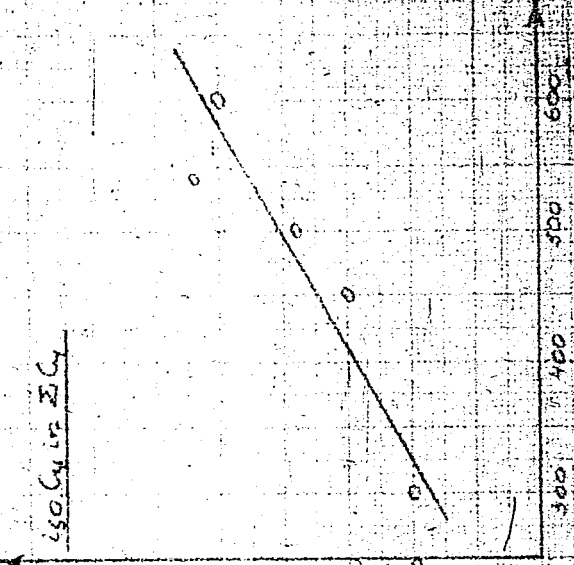
Endmarkt von B-Milch



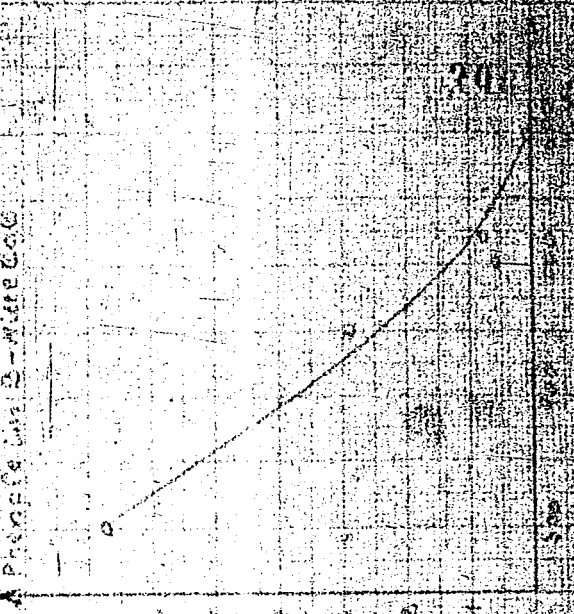
Σ Cylinder
vergasung



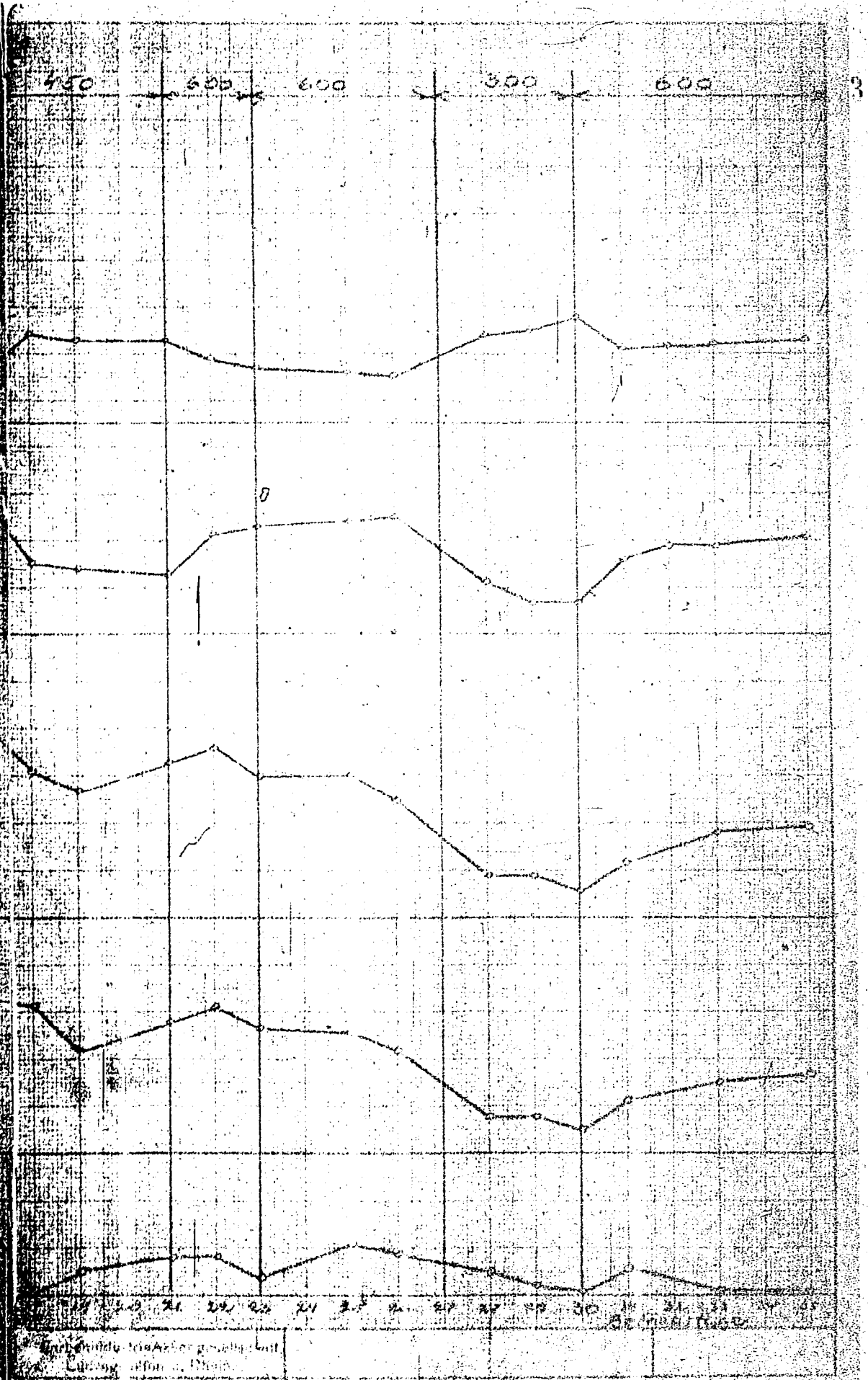
iso Cy in B-Cy



A Preis für die B-Milch







397

Handwritten text at the bottom of the grid area, possibly a title or description.

Handwritten signature or name at the bottom of the page.

Prof. Dr. G. Trautman
Prof. Dr. W. Trautman

April 1942. Trautman

Über den Einfluss von Temperatur und Verdichtungsdruck bei der 600-Atmosphären-Verflüchtigung von Steinkohlensäure mit 100%iger Temperaturerhöhung

Zusammenfassung

Bei der Anreicherung von Steinkohlensäure mit 100%iger Verdichtungsdruck bei der 600-Atmosphären-Verflüchtigung von Steinkohlensäure wurde

1) bei gleichbleibender Verdichtungsdruck von 2,0 die Temperaturerhöhung von 20 MW (450°) auf 27 MW (510°) durchgeführt, und

2) bei konstanter Temperaturerhöhung von 26,0 MW der Verdichtungsdruck von 2,0 auf 2,5 verdichtet.

Die Ergebnisse der beiden Versuchsergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt und können sich darstellen.

Mit steigender Temperatur konnte festgestellt werden:

a) ein Ansteigen der Benzolkonzentration von 40% bei 20 MW auf 90% bei 27 MW und der bis 100° steigenden Anteile im Benzol von 40% auf 90%.

b) eine Zunahme der Anteile im Benzol von 3% auf 30%, insbesondere im Gebiet von 495° bis 510°.

c) eine starke Abnahme des Benzolanteils im Benzol von 40% auf 10%.

d) eine Zunahme der Verdichtung, wobei die Verdichtungskurve im Gebiet von 495 bis 510° steil ansteigt und den Wert von 90% erreicht.

e) eine Abnahme der Benzolanteile in der Verdichtung von 50 auf 20% und der Verdichtungsdruck im Gebiet von 47 auf 25%.

Mit steigendem Verdichtungsdruck wurde beobachtet:

a) eine Abnahme der Benzolkonzentration von 90% bei Verdichtungsdruck 2,0 auf 12% bei Verdichtungsdruck 2,5, und der bis 100° steigenden Anteile im Benzol von 65 auf 35%.

b) eine Zunahme der Anteile im Benzol von 15 auf 35% bei gleichzeitiger Abnahme des Benzolanteils im Benzol von 40% auf 10%.

c) eine Abnahme der Verdichtung von 25% auf ca. 10%.

d) ein Ansteigen der Verdichtungsdruck von 2,0 auf 2,5 und der Mittelwert der Verdichtungsdruck von 2,25 auf 2,5.

e) ein Ansteigen des Benzolanteils von 30% auf 90%.

gez. Trautman

Dr. G. Trautman
Dr. W. Trautman
Dr. H. Trautman
Dr. K. Trautman

Durchführung der Versuche

Die Versuche wurden mit redestillierten Steinkohlverflüchtigungsmittelöl Scholven (1271) durchgeführt. Der Schwefelkohlenstoffgehalt betrug 0-5%. Bei der Prüfung des Temperatureinflusses wurde mit eigener Rückführung im Verhältnis 4:1 gefahren, während beim Versuch mit veränderlichem Durchsatz eine Durchlaufzeit von einem 250 st-Aromatisierungsversuch mit Anilinpunkt +15 und Verhältnis 2:1 angewandt wurde.

In den einzelnen Versuchsreihen wurden die jeweiligen Temperatur- bzw. Durchsatzänderungen nach je 3-5 Tagen vorgenommen.

Der Versuchsverlauf ist in den Abb. 1 und 4 dargestellt. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt, während die Abb. 2, 3, 5, 6 und 7 den Einfluss von Temperatur und Durchsatz bei der Aromatisierung veranschaulichen.

Diskussion der Versuchsergebnisse

1. Der Temperatureinfluss

Die Benzinkonzentration nahm besonders im Gebiet von 24,0 bis 25,5 KV, d.h. von 450 bis 475 Grad stark zu; bei weiterer Temperaturerhöhung zeigte die Kurve eine geringe Steigung. Die 160°C-Benzinleistung erreicht im Temperaturgebiet von 475 bis 490 Grad ihren Höchstwert von 0,59. Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt die Leistung und beträgt bei 510° nur noch 0,35. Die bis 100° siedenden Anteile in Benzin zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Benzinkonzentration.

Temperatur KV	24,0	25,0	26,0	27,0
Benzin +160° im Anfall	40	72	86	90
100° Benzinleistung	0,44	0,59	0,59	0,35
100° im Benzin	40	53	50	60

Die starke Zunahme der aromatischen Konzentration im Benzin wurde erst im Temperaturgebiet von 45 bis 510° beobachtet. Parallel mit der Zunahme von Aromaten steigt die Vorgangskurve im selben Temperaturgebiet steil an. Die Siedekurve der Benzine zeigen eine lineare Zunahme mit steigendem Aromatengehalt im Benzin. Der Anilinpunkt von Benzol steigt bei 15° den Wert von +22° nicht linear mit der Temperatur ab, und erreicht bei 27 KV den Wert von +17°.

Temperatur KV	24	25	26	27
Gez. % Aromaten im Benzin	20	35	30	30
Anilinpunkt von Benzol	22	17	16	15
V/V + Bl.	17	17	16	15
Oktaon + Benzol	17	17	16	15
+ 100°	17	17	16	15

Die Zusammensetzung der Vergasung ändert sich mit steigender Temperatur. Bei 460° enthält das Gas 50% n-Butan. Bei weiterer Temperaturerhöhung sinkt der Butangehalt und hat bei 510° den Wert von 27%. Der Anteil an Isobutan im Gas beträgt bei 460° 27% und nimmt mit steigender Temperatur fast linear auf 25% ab.

Temperatur °C	24	25	26	27
V/V + H ₂	11,5	17,6	24,6	50,6
n-Butan	50	41	41	20
Isobutan in n-Butan	47	35	33	25

Die Jodzahl von Benzol zeigt eine geringe Änderung mit der Temperatur. Sie hat bei 460° den Wert von 3,7 und erreicht bei 510° den Wert von 4,8.

B) Durchsatzverlauf

Die Menge an Benzol bis 165° im Anfall betrug bei Durchsatz 0,8 60% und nahm mit steigendem Durchsatz bis Durchsatz 2,0 stetig ab. Bei weiterer Erhöhung des Durchsatzes auf 2,0 war die Abnahme geringer, die Benzinkonzentration verringerte sich nur um 7% (von 49% auf 42%). Eine ähnliche Abnahme trat bis 100° niedrigeren Anteile im Benzol, wobei die Kurve weniger steil verläuft als die Benzinkonzentrationskurve und mehr einen linearen Verlauf hat. Die Benzoleistung steigt von 0,45 bei Durchsatz 0,8 auf 0,68 bei Durchsatz 1,0 an. Eine weitere Erhöhung des Durchsatzes auf 2,0 bewirkt eine Vergrößerung der Leistung nur um 5 Einheiten.

Durchsatz	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
Spez. Gewicht vom Anfall	0,774	0,792	0,802	0,856	0,845
165° Benzinkonzentration	49	47	46	49	42
165° Benzoleistung	0,45	0,51	0,59	0,63	0,73
% n-C ₆ im Benzol	55	51	54	49	38

Die Vergasung nimmt mit steigendem Durchsatz ab. Die Zusammensetzung der Vergasung ist nicht ermittelt worden. Das bei Durchsatz 0,8 erhaltene Benzol enthält 25% Aromaten, bei Durchsatz 1,0 erreicht der Aromatengehalt den Wert von 33, eine weitere Erhöhung des Durchsatzes bringt keine nennenswerte Zunahme der Aromaten. Die Klopfwerte der Benzine zeigen nur eine unbedeutende Zunahme mit dem Durchsatz, obwohl die Benzine mit steigendem Durchsatz aromatenreicher werden. Es muss aber dabei berücksichtigt werden, dass die leichtflüchtigen Anteile im Benzol mit dem Durchsatz stark abnehmen, und daher die Oktanzahlen im ganzen Durchsatzbereich nur geringe Schwankungen zeigen. Die bei höherem Durchsatz erhaltenen Benzine besitzen eine deutlich geringere Bleisensibilität gegenüber den bei Durchsatz 0,8 - 1,0 erhaltenen Benzinen.

Durchsatz	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
Gew % Arongten im Benzin	25	30	33	39	55
% -100° im Benzin	65	61	54	49	38
Oktanzahl Motor	76,5	76,5	77,5	76,5	77,5
" " + 0,12 Blei		92,0	92,0	90,0	88,5

Die Jodzahl vom Benzin weist eine geringe Änderung mit dem Durchsatz auf. Sie hat bei Durchsatz 0,8 den Wert von 3,6 und erreicht bei Durchsatz 2,0 den Wert von 5,7. Es ist zu bemerken, dass der Phenolgehalt im B-Mittelöl mit dem Durchsatz höher wird. Bei Durchsätzen bis 1,2 hat das Mittelöl 0,2 bis 0,5 % Phenole. Abgesehen bei Durchsatz 2,0 schon 1,6 %. Ferner wurde beobachtet, dass der Siedepunkt des B-Mittelöls mit dem Durchsatz ansteigt und fast denselben Wert erreicht wie der Siedepunkt des Ausgangsöls.

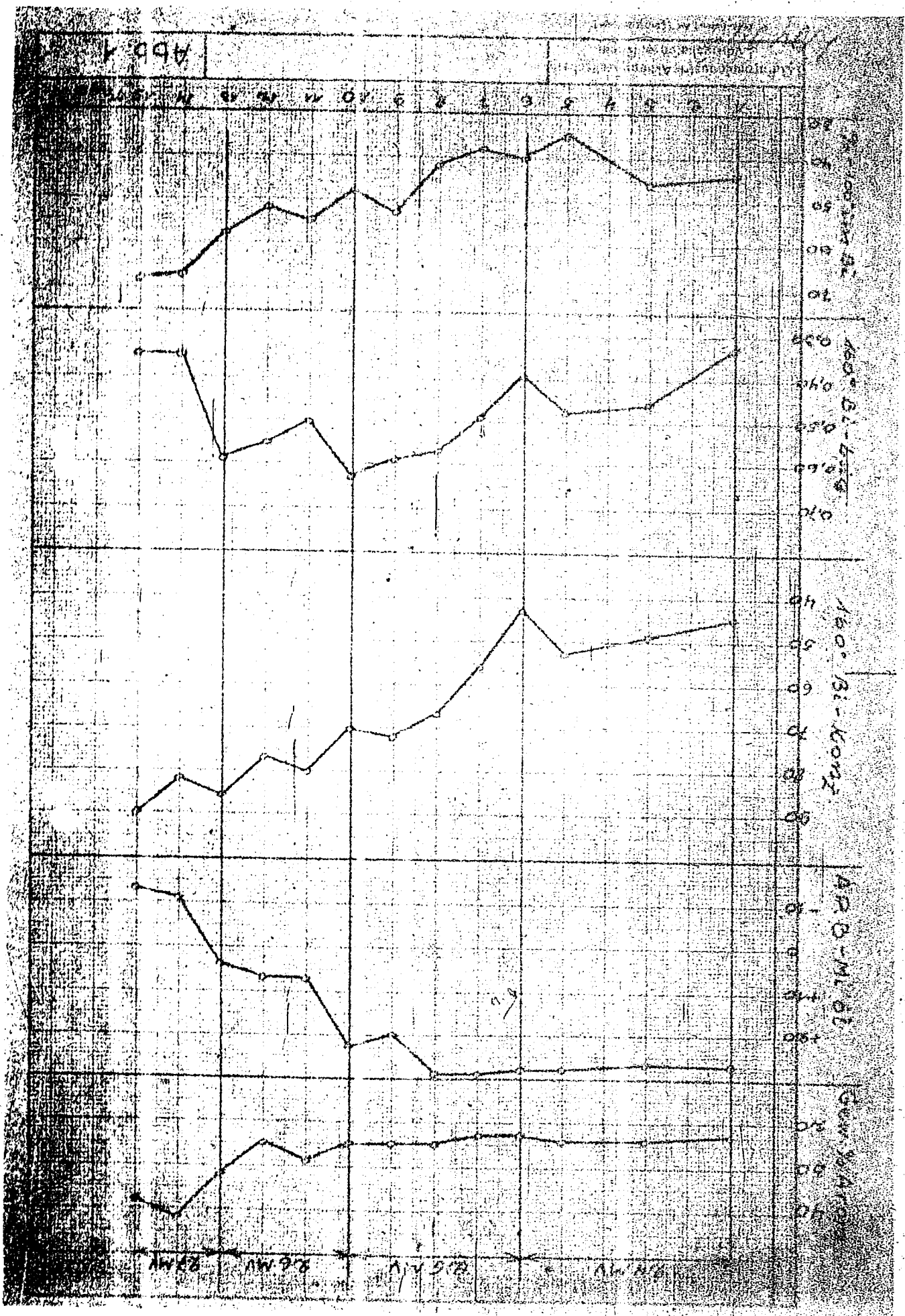
Durchsatz	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
Benzin Jodzahl	3,6	4,1	4,4	5,0	5,7
Phenole im B-Mittelöl	0,24	0,44	0,52	0,67	1,6
Siedepunkt von B Mittelöl	294	304	295	315	320

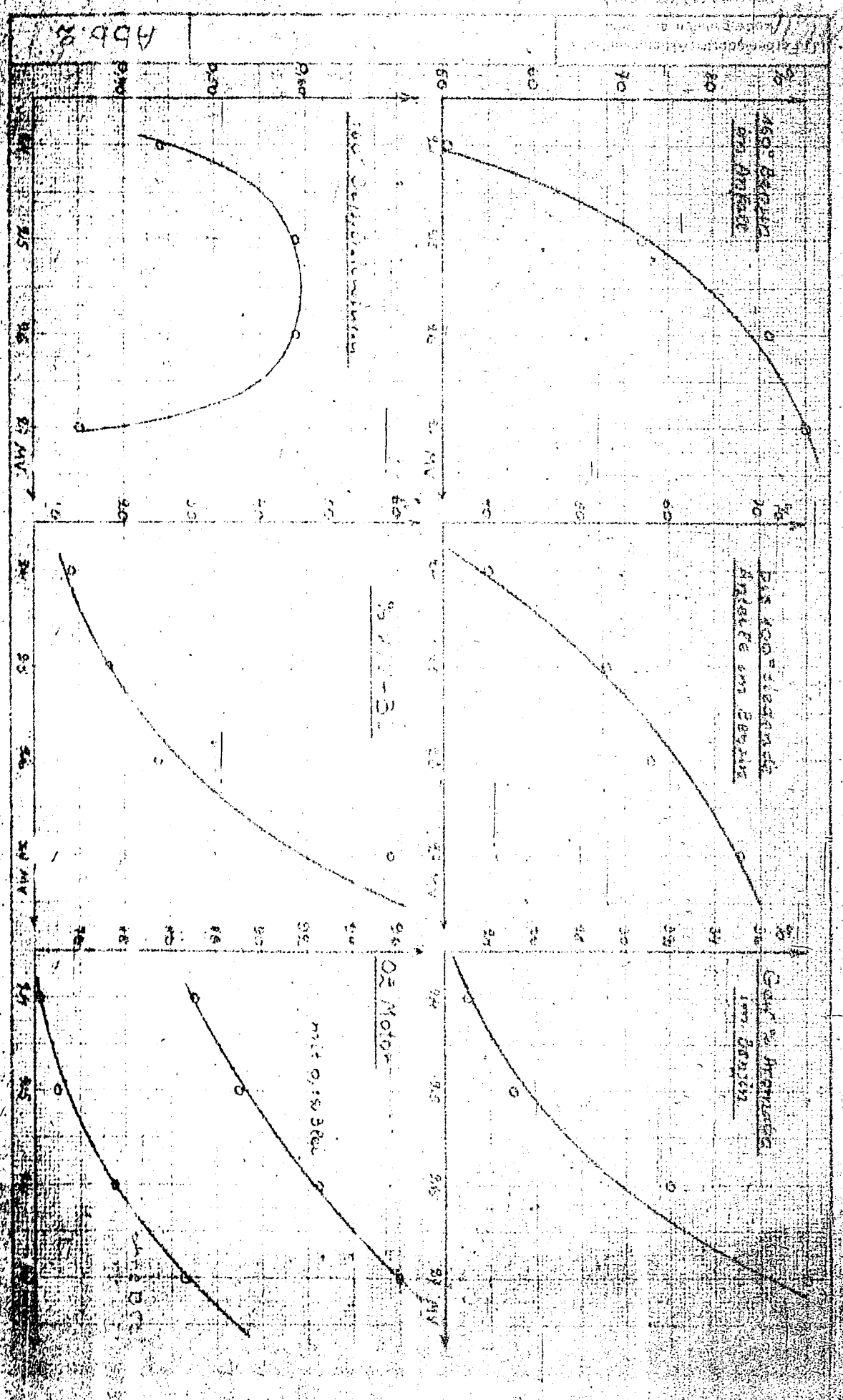
Tabella 1.

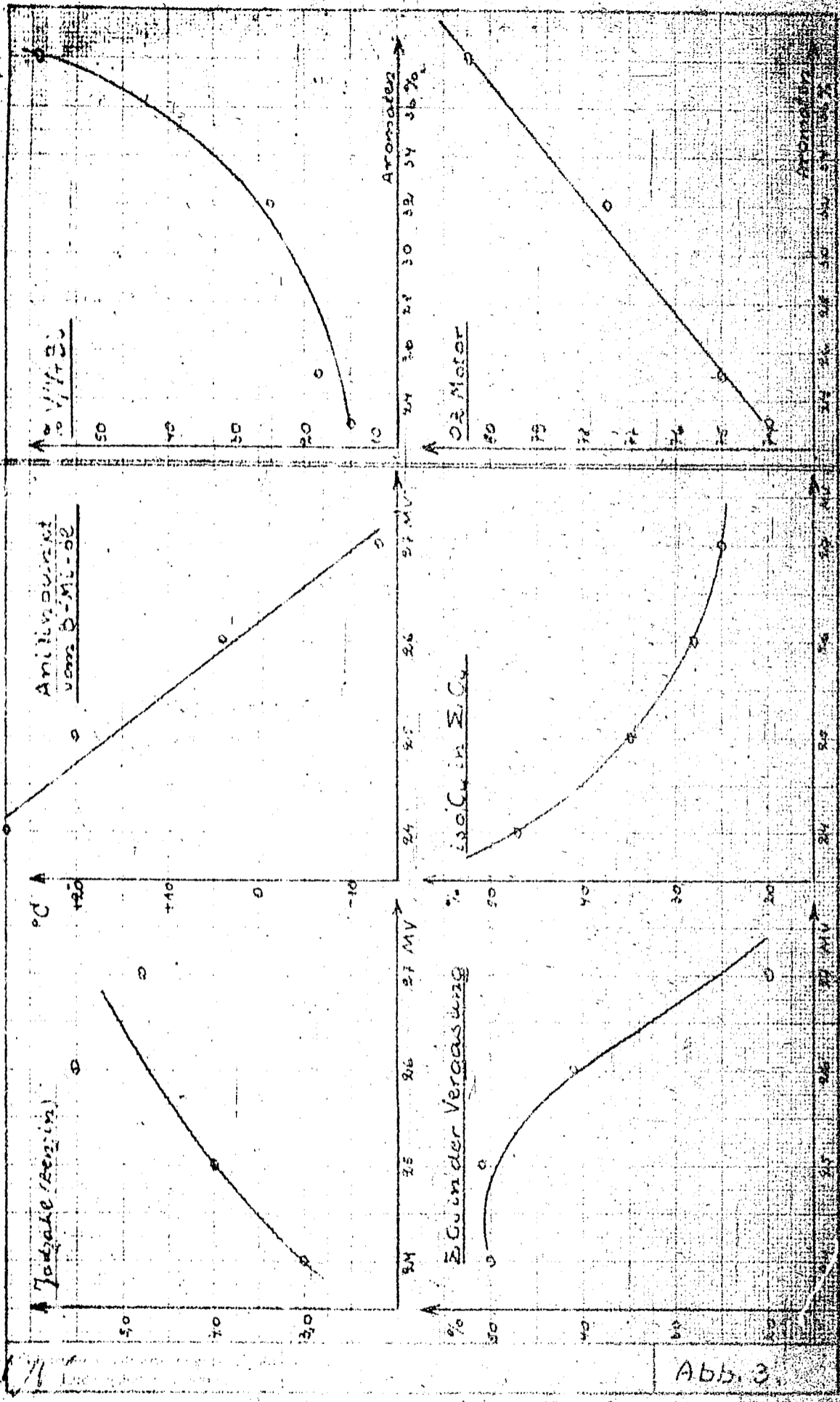
Einspritzprodukt		Steinkohlensinterungsmittel 151 Scholven F-1871 von F-17,43			
spez. Gewicht		0,970			
Anilinpunkt		-25			
Siedepunkt bei 1 mm Hg		180/333			
Endpunkt		185			
Reinheitsgrad		7501			
Druck		600			
Temperatur HV	24	25	26	27	
Druck			2,0		
Gas			2,0		
spez. Gewicht	0,812	0,780	0,768	0,766	
Densitätskonstanten	89	78	96	90	
Leitfähigkeit	0,44	0,59	0,59	0,35	
% Vorgewang / D+V	12,5	17,8	24,6	39,4	
20	50	81	41	20	
10	47	35	28	28	
Benzin spez. Gewicht	0,780	0,755	0,756	0,765	
Anilinpunkt I/II	30/51	30/52	26/35	12/48	
Jodzahl	3,0	4,0	5,5	4,6	
Siedebeginn	38	33	40	39	
% - 70	6	13	14	15	
% - 100	40	53	53	58	
% - 150	94	96	94	97	
% - 160			97		
Endpunkt	163	162	164	156	
Zusammensetzung					
Paraffine	27,0	30,0	32	26	
Naphthene	49,0	44	34	46	
Aromaten	23,0	25	32	33	
Ungesättigte	1,0	1	2	0	
0,2 Mot.	74,0	75	77,5	80,5	
Mot. + 0,12 Blei	87,0	88	92,5	96	
Mittel spez. Gewicht	0,854	0,855	0,872	0,897	
Phenole	0,06			0,02	
Anilinpunkt	+28	+20	+4	-13	
Endpunkt	298	292	300		
Ofen / Datum	27/20.8.41	327/23.8.41	327/27.8.41	327/29.8.41	
Betriebsstunden	148	218	314	382	
Ofenlast			4205		

Tabell# 2.

Einspritzprodukt:		Spezialverfahren (Mittelwert) Schmelzen (P. 177) von 29.7.42				
Spez. Gewicht		0,971				
Anilinpunkt		15				
Siedegrenzen		100/330				
Phenolgehalt		15				
Kontakt No.		7 3 0 1				
Druck atü		600				
Temperatur MV		26,0				
Durchsatz	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0	
Gas (l)			3,0			
Spez. Gewicht	0,774	0,792	0,802	0,876	0,843	
Benzinkonzentration	80	75	66	49	42	
Lastung	0,45	0,51	0,65	0,68	0,73	
% Vergasung / B + V	24,6	22,5	14,7	15,3	19,4	
Benzin Spez. Gewicht	0,754	0,750	0,764	0,774	0,775	
Anilinpunkt I/II	27/30	24/51	21/51	14/51	16/49	
Siedepunkt	3,8	4,1	4,4	5,0	5,7	
Siedebeginn	30	32	38	38	50	
70	13	15	9	8	5	
100	65	61	34	49	38	
150	96	97	96	94	96	
200					95	
Siedepunkt	154/97	152/98	153/97	164	165	
Kohlenwasserstoff						
Paraffine	25	25	23	21	19	
Hydrok. Kohlenst.	49	46	42	38	43	
Aromaten	25	30	33	39	35	
ungesättigte	1	1	1	2	1	
Oktanwert Mot.	76,5	76,5	77,5	76,5	77,5	
Mot. + 0,12 km/l		12,0	12,0	10,4	10,5	
Mittelwert Spez. Gewicht	0,72	0,778	0,800	0,899	0,802	
Phenol	0,5	0,44	0,13	0,67	1,6	
Anilinpunkt	4	1	2	9	9	
Siedepunkt	29	304	295	315	320	
Ofen / Liter	32 / 11	32 / 11	32 / 11	32 / 11	32 / 11	
Beschreibung	76	120	100	210	120	
Ufendicht						

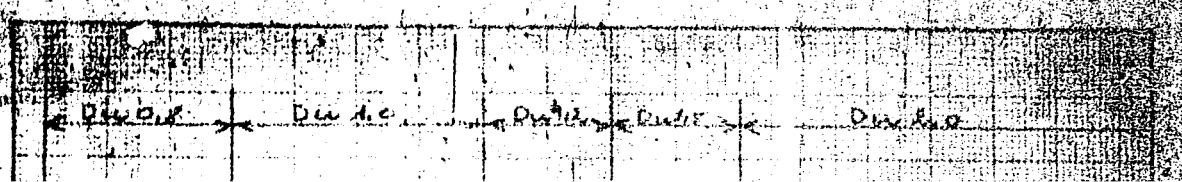




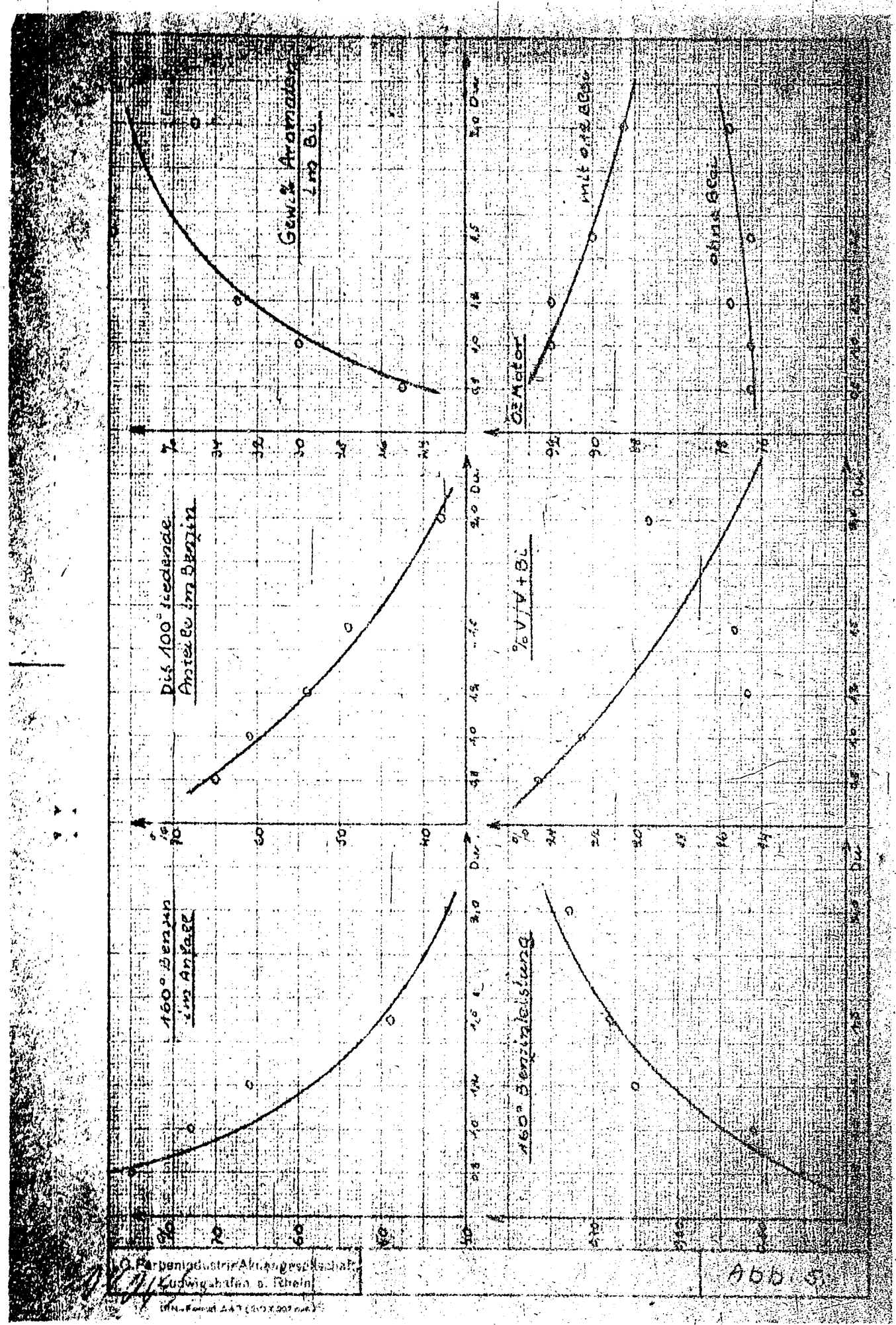


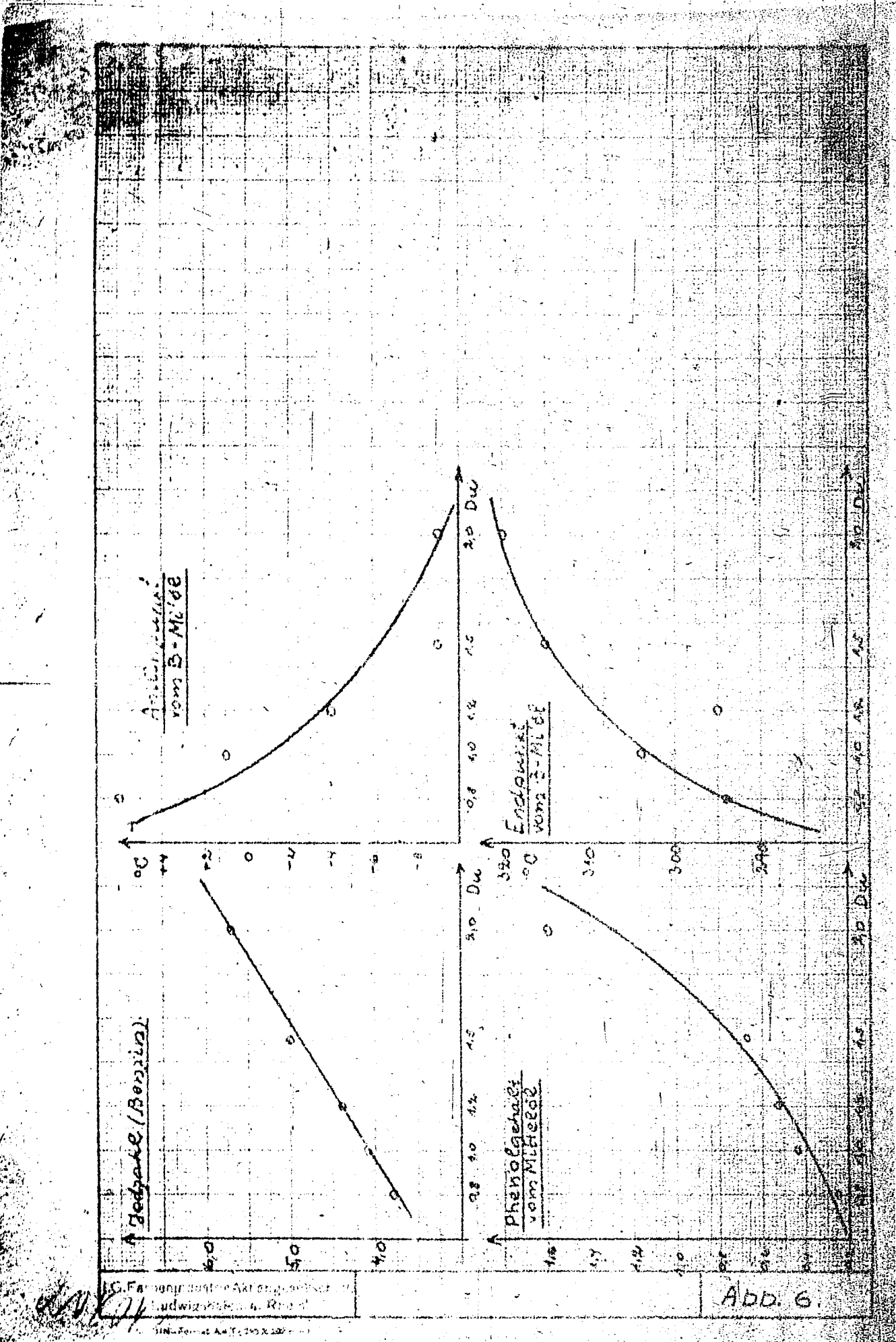
JM

Abb. 3.



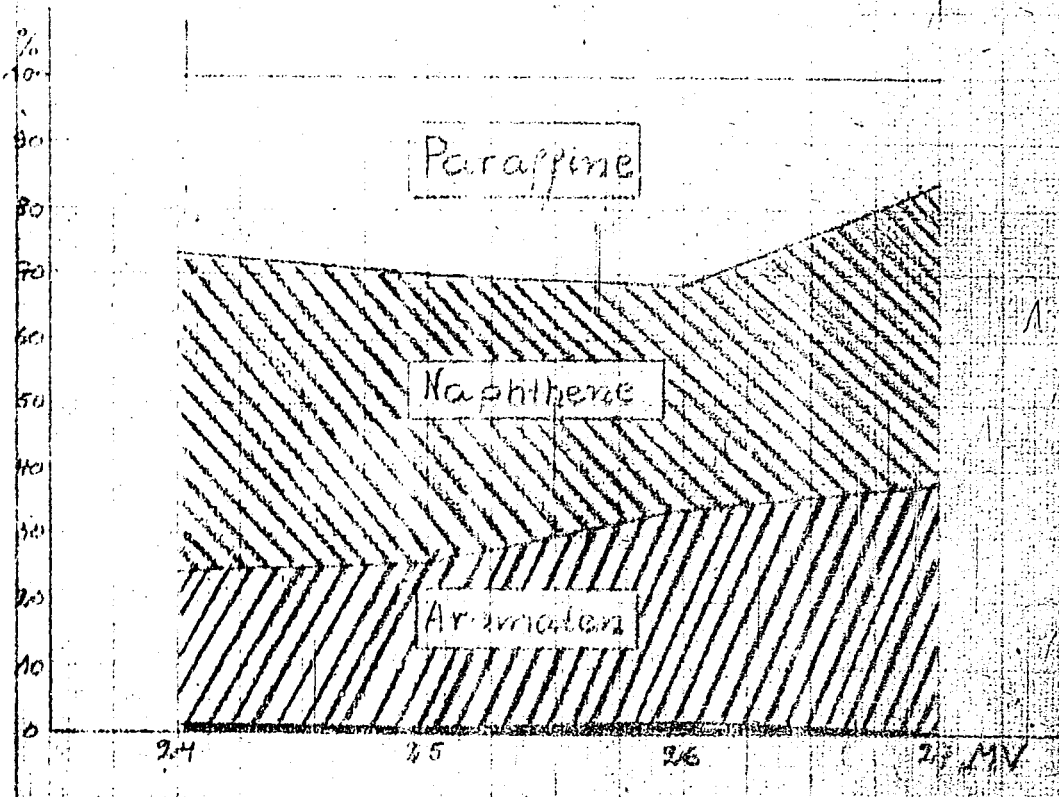
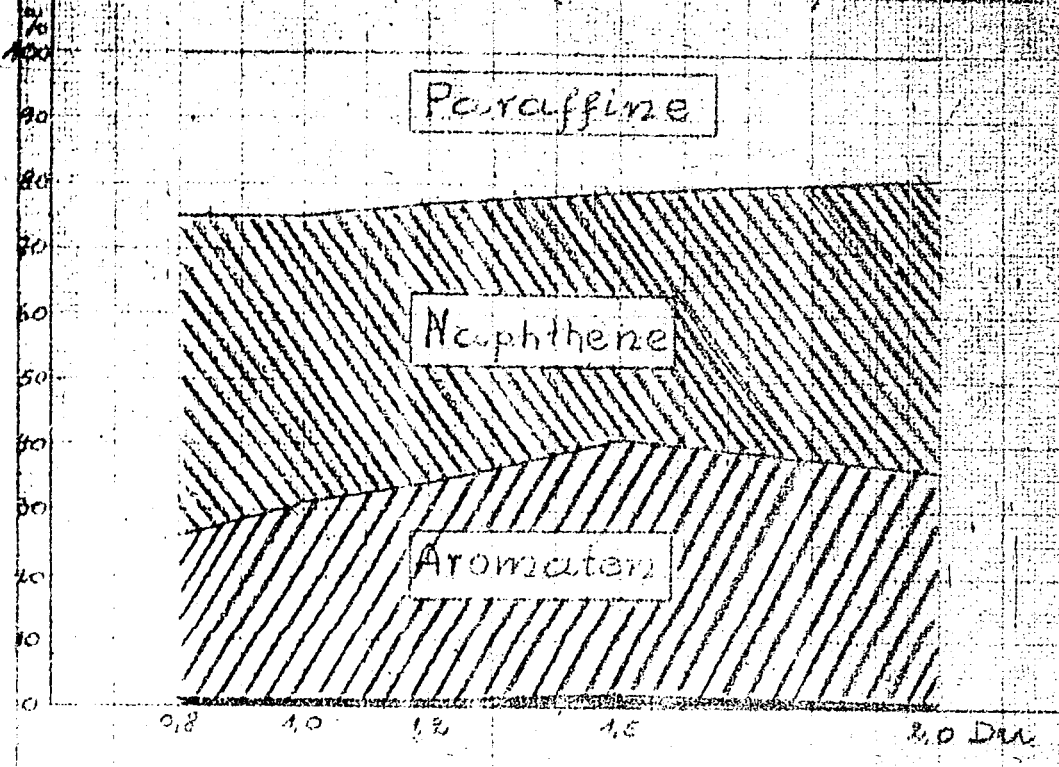
FAZIT





Benzinzusammensetzung in Abhängigkeit
 von Durchsatz und Temperatur

Benzinzusammensetzung in Abhängigkeit
von Durchsatz und Temperatur



X

TITLE PAGE

- 7. Aromatisierung bei 250 atm mit Tonerde-Terrana-Kontakt. Kat. 8688.
Aromatisation at 250 atm. with alumina-Terrana catalyst 8688.

Frame Nos. 398 - 405

Alkoholische Versuche
Nr. 118

M. K. ...
...

16. 6. 1942. 398

Aromatisierung bei 200°C mit Koppers-Terranz-Kontakt
Nr. 8688 2)

(1) (Benzin mit verschiedenen Siedepunkt)

Zusammenfassung.

Da die Abhängigkeit der Benzineleistung, Vergasung und Benzineigenschaften vom Endpunkt des Aromatisierungsbenzins festzustellen, wurden zwei Versuchsreihen mit Rückführung über 150°C und Rückführung über 200°C durchgeführt. Diese Versuchsweise wurde deshalb gewählt, weil das Fahren jeweils mit der richtig abgeschnittenen Rückführung einen größeren Aufwand an Zeit und Arbeit erfordert hätte.

Wie die Kurven zeigen, ist der Einfluss des Siedebeginns der Rückführung auf die Versuchsergebnisse so gering, daß man aus den gewonnenen Zahlen ohne weiteres auf die Versuchsergebnisse mit richtig abgeschnittener Rückführung schließen kann.

Durch die Abwesenheit der bis 200°C siedenden Anteile ergibt sich bei Fahren mit der 200°C Rückführung ein geringer Unterschied in den Eigenschaften der Benzine mit Siedepunkt höher als 170°C. Diese Benzine sind reicher an leichtsiedenden Anteilen und besitzen eine größere Bleiempfindlichkeit.

Der Einfluss der Siedepunkte wird übersichtlich in der Abb. 1 und 2 dargestellt. Die Benzineleistung steigt von 0,29 bei 100°C Benzin auf 0,60 bei 200°C Benzin an. Benzine mit Siedepunkten unter 170°C besitzen annähernd dieselben Klopfwerte, bei weiterem Ansteigen des Siedepunktes bis 200°C nimmt die Oktanzahl nach Motor-Methode von 72,5 auf 76,5 ab.

Das 8688-Benzin mit Siedepunkt 185°C hat bei 7,8 % weniger Aromaten eine etwas bessere Klopfestigkeit als das 7312-Benzin mit Siedepunkt 185°C.

Gemeinsam mit
Dr. Peters
Grasl
Günther
v. Finer

Gen. A. Trofimow

Die Untersuchungen wurden durchgeführt von
Dr. Fürt
Bohn
Kister.

11. V. 1. Zusammenfassung Nr. 20 292, v. 9. 4. 42

Versuchsbedingungen.

Die Versuche wurden während einer Dauerprüfung nach 1500 Betriebsstunden des neuen 250 at-Aromatisierungskontaktes 8588 (Tonerde-Terrana, mit Cr-, Zn- und Mo-Oxyd) mit Scholvenar Steinkohleverflüssigungsmittel 81 (P 1271) durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Druck	250 atü
Temperatur	26,5 MV
Durchsatz	1,0
CS ₂ -Zusatz	0,5%
Rückführung	>160 bzw. >200° 1:1.

Das richtige Rückführverhältnis wäre 2:3 >160° bzw. 2:1 >200°. Ein Versuch über den Einfluß des Rückführverhältnisses auf die Benzineigenschaften wird durchgeführt. Jede Versuchsreihe dauerte 8 Tage. Die Untersuchungsergebnisse sind tabellarisch zusammengefaßt und zum Teil kurvenmäßig dargestellt.

Eigenschaften der Rückführöle.

Die wichtigsten Eigenschaften der jeweils gefahrenen Rückführöle ergibt nachfolgende Tabelle:

Rückführöl	>160°	>200°
Spezifisches Gewicht	0,938	0,925
Anilinpunkt °C	- 7,5	- 8,5
ASTM: Beginn °C	170	195
- 180	8	-
- 200	37	5
- 225	67	49
- 250	82	72
- 275	91	82
- 300	95	94
- 325	97,5	97
Endpunkt	340	345

Die über 200° siedende Rückführung wurde aus der über 160° siedenden Rückführung durch Abdestillieren der bis 200° siedenden Anteile hergestellt. Die Fraktion 160-200° wurde in Fraktionen von 160-180° und 180-200° zerlegt. Die charakteristischen Zahlen dieser Fraktionen sind folgender Tabelle zusammengefaßt:

	Schwerbenzin 150 - 200°	Fraktion 160 - 180°	Fraktion 180 - 200°
Spezifisches Gewicht	0,850	0,850	0,870
Anzählpunkt I/X2	1,5 /	+ 1,5 / +52,5	2 / + 53
ASAC Beginn °C	150°	161°	180°
150	8		
170	29	38	
180	54	90	
190	79,5		66
200	91,5		97
Endpunkt	220	188	202
Paraffine	---	35,5	33,5
Kerthene	---	12,0	10,0
Aromaten	---	50,5	55,2
Unersättigte	---	2,0	1,5
OK Kater	---	72	72
" + 0,12 Pb	---	83,2	82,5

Diskussion der Versuchsergebnisse

Einfluss der Rückführung. Aus den Abb. 1. und 2. ist zu erkennen, dass der Einfluss des Siedebeginns der Rückführung auf die Versuchsergebnisse unbedeutend ist. Aus den gewonnenen Zahlen kann ohne weiteres auf die Versuchsergebnisse mit richtig abgeschnittener Rückführung geschlossen werden. Ein geringer Unterschied in den Sigen-schaften ergibt sich bei den Benzinen mit Siedepunkt über 160°. Durch das Fehlen der bis 200° siedenden Anteile wird beim Fahren mit der 200°-Rückführung eine niedrigere Benzinkonzentration im Gesamt-anfall erreicht. Der Unterschied in der Benzinkonzentration beträgt bei 170 - 200° Benzinen 6-8 %, jedoch sind diese Benzine mit wenig reichlich an bis 100° siedenden Anteilen. Der Unterschied in der Ver-gewegung und in der Zusammensetzung der Benzine beträgt bei Benzinen mit höherem Siedepunkt nur 1-2 %. Zu bemerken ist, dass die beim Fahren mit der 200°-Rückführung erhaltenen Benzine mit Endpunkt 170 - 200° eine höhere Oktanzahl zeigen. Der Unterschied beträgt 3 Einheiten in der Oktanzahl. Diese Oktanzahl ist angeblich auf den höheren Gehalt an bis 100° siedenden Anteilen in diesen Benzinen zurückzuführen. In folgender Tabelle sind die Eigen-schaften der Benzine in Abhängigkeit vom Siedepunkt mit Rückfüh-rung über 160 und über 200° zusammengestellt.

Rückführung	100°					200°				
	150	160	170	185	200	150	160	170	185	200
Bi-Konzentration in Anfall	29	32	35,6	45,2	60,7	26,5	29,6	31,2	33,6	52,4
Bi-Leistung V/V + BI	0,26	0,29	0,33	0,41	0,55	0,24	0,27	0,28	0,33	0,47
% 100° im Benzin	48	41,5	27	20	10,2	48,5	43,5	35,5	25,0	21,5
Aromaten	48,5	47	43	48,5	55	45	46	49	50,5	52
O.Z. Motor	76,3	78,5	79,3	78,2	76,3	78,9	78,2	78,5	77,3	76,3
O.Z. Motor + 0,10 %	89	88,8	90	87,4	85,0	92	—	91	89,5	87,7

Der Einfluss des Siedepunkts. Die Benzinkonzentration im Anfall nimmt bis 170° linear mit dem Siedepunkt des Benzins ab. Bei höheren Siedepunkten steigt die Konzentrationskurve steil an. Z.B.

Benzin bis °C	90	150	160	170	185	200
Bi-Konz. im Anfall	8	29	32	36	49	62

Die Anteile bis 100° im Benzin und die Vergasung zeigen im Bereich von 150 bis 200° eine lineare Abnahme mit dem Siedepunkt. Der Paraffingehalt hat bei 150 bis 200° - Benzinen nahezu denselben Wert, während die Aromaten linear mit dem Siedepunkt zunehmen. Die Klopfwerte verringern sich bei höheren Benzinen geradlinig mit dem Siedepunkt der Benzine.

Bei der Betrachtung der Qualität der einzelnen Benzine ergibt sich folgendes (die Ergebnisse sind erhalten worden beim Fahren mit 100° Rückführung):

90° - Benzin. Bei einer Durchschnittsleistung von 0,10 und einer Vergasung von 55 % wurde ein Leichtbenzin mit Siedepunkt bis 90° erhalten. Das Benzin ist sehr naphthenisch und hat eine Oktanzahl nach Motor Methode 78 bis 78,5.

150° Benzin. Das bei einer Leistung von 0,26 erhaltene Benzin hatte 47,5 % Aromaten und 48 % bis 100° siedende Anteile. Die Oktanzahl nach Motor Methode betrug 78. Die Vergasung hatte den Wert von 21 %.

185° Benzin. Leistung 0,29; Vergasung 20,3. Das Benzin hatte 48,5 % Aromaten und 24 % bis 100° siedende Anteile. O.Z. Motor 78,3.

170° - Benzin. Leistung 0,33; Vergasung 24,5 %. Das Benzin hat 43 % Aromaten. Der Anteil an Leicht siedenden bis 100° beträgt 30 % 0,2. Motor 78,5

185° - Benzin. Leistung 0,41; Vergasung 21 %. Aromatengehalt 48,5 %. Anteil bis 100° 10 %. 0,2. Motor 78,0

200° Benzin. Leistung 0,55; Vergasung 16,3 %. Aromatengehalt 56 %. Das Benzin hat 10 % bis 100° siedende Anteile. 0,2. Motor 76,5

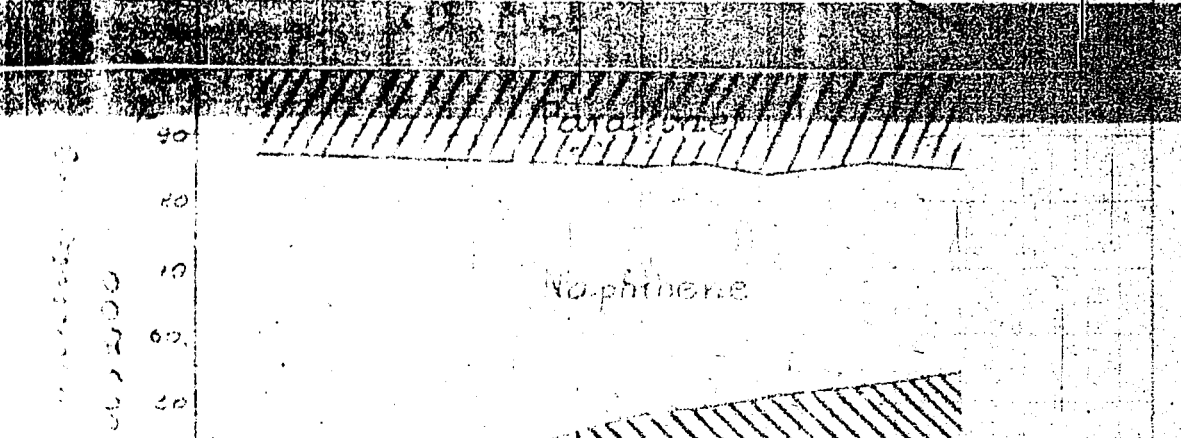
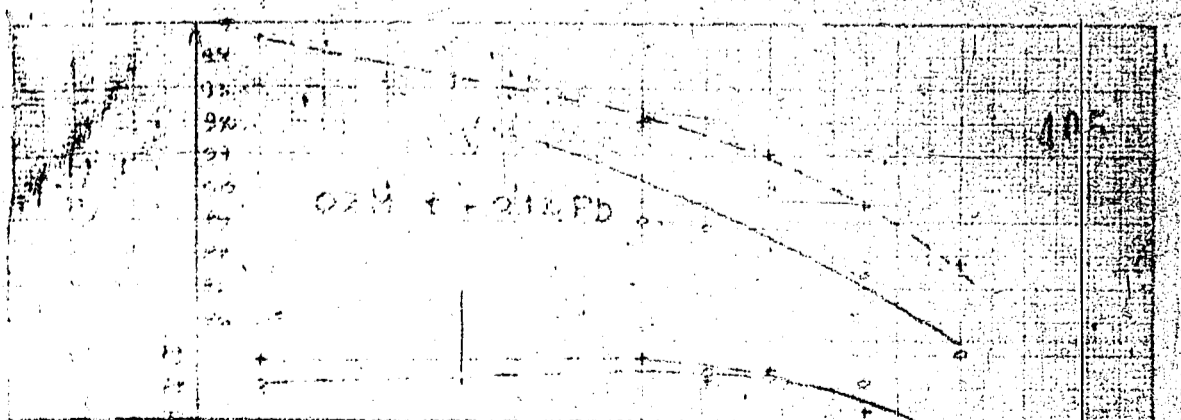
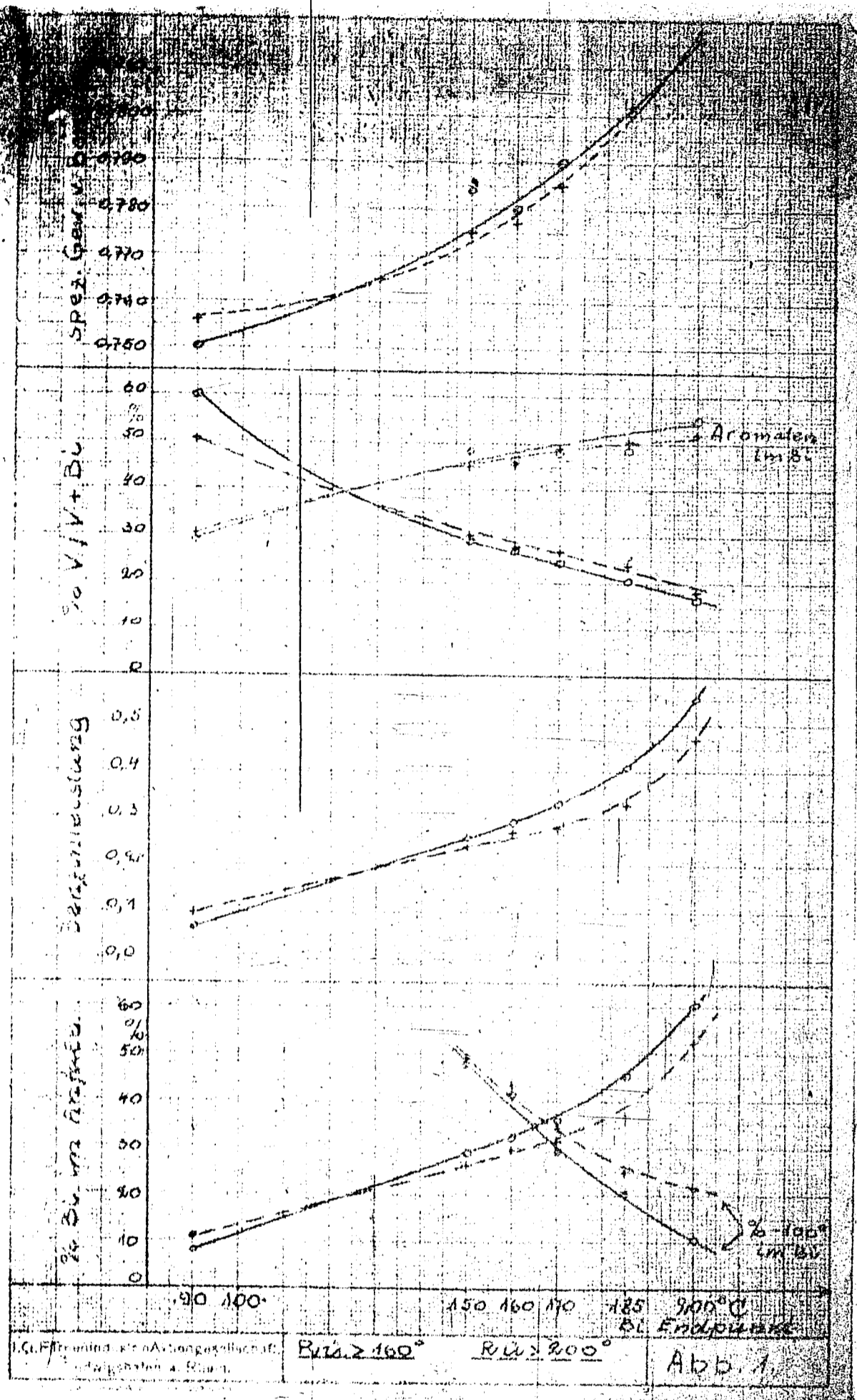
Durch Fahren mit entsprechender Rückführung kann bei Benzinen mit Siedepunkt höher als 170° der Gehalt an bis 100° siedenden Anteilen um 6 - 11 % erhöht werden. Jedoch verringert sich dabei die Benzinkonzentration um 2 - 3 % und die Vergasung zeigt einen Anstieg von 2-3 %.

Einen Vergleich der 185°-Benzineigenschaften des Kat. 8683 mit den entsprechenden Zahlen des Kat. 7019 zeigt folgende Tabelle, aus der hervorgeht, das das 8683-Benzin (S.P. 185°) bei 7-8 % weniger Aromaten eine etwas bessere Klopfbarkeit als das 7019-Benzin (S.P. 185°) hat.

Kontakt	8 6 8 3		7 0 1 9
	< 180	> 200	> 180
185° Benzinkonzentration	45,2	36,6	41
Leistung	0,41	0,33	0,38
V/V - 21	20,7	23,8	18
% - 100°	20,6	25,0	15
Aromaten	48,5	50,5	37
Paraffine	15,5	14,0	13
Lightkone	34	33,5	23
0,2 Motor	73,2	77,5	76
0,2 Motor + 0,12 Pb	87,5	83,5	87

2-0 0 0

	100	100-170	90	100	100	170	185	200	90 - 170
	50,7	44,1	11,2	26,5	29,5	31,2	36,6	52,4	13,7
	0,42	0,35	0,10	0,24	0,27	3,28	0,33	0,47	0,17
	20,7	18,3	20,5	20,0	27,0	26,9	23,8	18,0	--
	0,801	0,76	0,758	0,775	0,777	0,785	0,802	0,818	0,816
38,4	+5,5/49	-0,5/30,5	+17,5/45,5	1/15	1/15	2/49	-1,5/43,5	+2,5/49,5	1,5/50,5
31	60	90	96	94	97	51	52	55	90
1,2	--	--	1,5	3,0	4,5	1,5	1,0	2,0	--
3,0	1,0	--	4,5	6,0	7,5	4,0	2,5	4,0	--
6,0	3,0	--	10,5	12,0	13,5	10,5	5,5	7,0	--
13,0	6,5	--	17,0	18,5	19,5	16,5	11,5	13,5	--
20,0	10,0	--	24,0	25,5	26,5	23,5	25,0	21,5	1,2
32,0	17,0	--	31,0	32,5	33,5	30,5	32,0	28,0	13,5
44,0	27,0	--	38,0	39,5	40,5	37,5	39,0	35,0	42,7
54,5	35,0	--	44,0	45,5	46,5	43,5	45,0	41,0	63,5
64,0	44,0	--	50,0	51,5	52,5	49,5	51,0	47,0	83,5
	54,0	--	56,0	57,5	58,5	55,5	57,0	53,0	103,7
	64,0	--	66,0	67,5	68,5	65,5	67,0	63,0	123,7
	74,0	--	76,0	77,5	78,5	75,5	77,0	73,0	143,7
	84,0	--	86,0	87,5	88,5	85,5	87,0	83,0	163,7
	94,0	--	96,0	97,5	98,5	95,5	97,0	93,0	183,7
	104,0	--	106,0	107,5	108,5	105,5	107,0	103,0	203,7
	114,0	--	116,0	117,5	118,5	115,5	117,0	113,0	223,7
	124,0	--	126,0	127,5	128,5	125,5	127,0	123,0	243,7
	134,0	--	136,0	137,5	138,5	135,5	137,0	133,0	263,7
	144,0	--	146,0	147,5	148,5	145,5	147,0	143,0	283,7
	154,0	--	156,0	157,5	158,5	155,5	157,0	153,0	303,7
	164,0	--	166,0	167,5	168,5	165,5	167,0	163,0	323,7
	174,0	--	176,0	177,5	178,5	175,5	177,0	173,0	343,7
	184,0	--	186,0	187,5	188,5	185,5	187,0	183,0	363,7
	194,0	--	196,0	197,5	198,5	195,5	197,0	193,0	383,7
	204,0	--	206,0	207,5	208,5	205,5	207,0	203,0	403,7
	214,0	--	216,0	217,5	218,5	215,5	217,0	213,0	423,7
	224,0	--	226,0	227,5	228,5	225,5	227,0	223,0	443,7
	234,0	--	236,0	237,5	238,5	235,5	237,0	233,0	463,7
	244,0	--	246,0	247,5	248,5	245,5	247,0	243,0	483,7
	254,0	--	256,0	257,5	258,5	255,5	257,0	253,0	503,7
	264,0	--	266,0	267,5	268,5	265,5	267,0	263,0	523,7
	274,0	--	276,0	277,5	278,5	275,5	277,0	273,0	543,7
	284,0	--	286,0	287,5	288,5	285,5	287,0	283,0	563,7
	294,0	--	296,0	297,5	298,5	295,5	297,0	293,0	583,7
	304,0	--	306,0	307,5	308,5	305,5	307,0	303,0	603,7
	314,0	--	316,0	317,5	318,5	315,5	317,0	313,0	623,7
	324,0	--	326,0	327,5	328,5	325,5	327,0	323,0	643,7
	334,0	--	336,0	337,5	338,5	335,5	337,0	333,0	663,7
	344,0	--	346,0	347,5	348,5	345,5	347,0	343,0	683,7
	354,0	--	356,0	357,5	358,5	355,5	357,0	353,0	703,7
	364,0	--	366,0	367,5	368,5	365,5	367,0	363,0	723,7
	374,0	--	376,0	377,5	378,5	375,5	377,0	373,0	743,7
	384,0	--	386,0	387,5	388,5	385,5	387,0	383,0	763,7
	394,0	--	396,0	397,5	398,5	395,5	397,0	393,0	783,7
	404,0	--	406,0	407,5	408,5	405,5	407,0	403,0	803,7
	414,0	--	416,0	417,5	418,5	415,5	417,0	413,0	823,7
	424,0	--	426,0	427,5	428,5	425,5	427,0	423,0	843,7
	434,0	--	436,0	437,5	438,5	435,5	437,0	433,0	863,7
	444,0	--	446,0	447,5	448,5	445,5	447,0	443,0	883,7
	454,0	--	456,0	457,5	458,5	455,5	457,0	453,0	903,7
	464,0	--	466,0	467,5	468,5	465,5	467,0	463,0	923,7
	474,0	--	476,0	477,5	478,5	475,5	477,0	473,0	943,7
	484,0	--	486,0	487,5	488,5	485,5	487,0	483,0	963,7
	494,0	--	496,0	497,5	498,5	495,5	497,0	493,0	983,7
	504,0	--	506,0	507,5	508,5	505,5	507,0	503,0	1003,7
	514,0	--	516,0	517,5	518,5	515,5	517,0	513,0	1023,7
	524,0	--	526,0	527,5	528,5	525,5	527,0	523,0	1043,7
	534,0	--	536,0	537,5	538,5	535,5	537,0	533,0	1063,7
	544,0	--	546,0	547,5	548,5	545,5	547,0	543,0	1083,7
	554,0	--	556,0	557,5	558,5	555,5	557,0	553,0	1103,7
	564,0	--	566,0	567,5	568,5	565,5	567,0	563,0	1123,7
	574,0	--	576,0	577,5	578,5	575,5	577,0	573,0	1143,7
	584,0	--	586,0	587,5	588,5	585,5	587,0	583,0	1163,7
	594,0	--	596,0	597,5	598,5	595,5	597,0	593,0	1183,7
	604,0	--	606,0	607,5	608,5	605,5	607,0	603,0	1203,7
	614,0	--	616,0	617,5	618,5	615,5	617,0	613,0	1223,7
	624,0	--	626,0	627,5	628,5	625,5	627,0	623,0	1243,7
	634,0	--	636,0	637,5	638,5	635,5	637,0	633,0	1263,7
	644,0	--	646,0	647,5	648,5	645,5	647,0	643,0	1283,7
	654,0	--	656,0	657,5	658,5	655,5	657,0	653,0	1303,7
	664,0	--	666,0	667,5	668,5	665,5	667,0	663,0	1323,7
	674,0	--	676,0	677,5	678,5	675,5	677,0	673,0	1343,7
	684,0	--	686,0	687,5	688,5	685,5	687,0	683,0	1363,7
	694,0	--	696,0	697,5	698,5	695,5	697,0	693,0	1383,7
	704,0	--	706,0	707,5	708,5	705,5	707,0	703,0	1403,7
	714,0	--	716,0	717,5	718,5	715,5	717,0	713,0	1423,7
	724,0	--	726,0	727,5	728,5	725,5	727,0	723,0	1443,7
	734,0	--	736,0	737,5	738,5	735,5	737,0	733,0	1463,7
	744,0	--	746,0	747,5	748,5	745,5	747,0	743,0	1483,7
	754,0	--	756,0	757,5	758,5	755,5	757,0	753,0	1503,7
	764,0	--	766,0	767,5	768,5	765,5	767,0	763,0	1523,7
	774,0	--	776,0	777,5	778,5	775,5	777,0	773,0	1543,7
	784,0	--	786,0	787,5	788,5	785,5	787,0	783,0	1563,7
	794,0	--	796,0	797,5	798,5	795,5	797,0	793,0	1583,7
	804,0	--	806,0	807,5	808,5	805,5	807,0	803,0	1603,7
	814,0	--	816,0	817,5	818,5	815,5	817,0	813,0	1623,7
	824,0	--	826,0	827,5	828,5	825,5	827,0	823,0	1643,7
	834,0	--	836,0	837,5	838,5	835,5	837,0	833,0	1663,7
	844,0	--	846,0	847,5	848,5	845,5	847,0	843,0	1683,7
	854,0	--	856,0	857,5	858,5	855,5	857,0	853,0	1703,7
	864,0	--	866,0	867,5	868,5	865,5	867,0	863,0	1723,7
	874,0	--	876,0	877,5	878,5	875,5	877,0	873,0	1743,7
	884,0	--	886,0	887,5	888,5	885,5	887,0	883,0	1763,7
	894,0	--	896,0	897,5	898,5	895,5	897,0	893,0	1783,7
	904,0	--	906,0	907,5	908,5	905,5	907,0	903,0	1803,7
	914,0	--	916,0	917,5	918,5	915,5	917,0	913,0	1823,7
	924,0	--	926,0	927,5	928,5	925,5	927,0	923,0	1843,7
	934,0	--	936,0	937,5	938,5	935,5	937,0	933,0	1863,7
	944,0	--	946,0	947,5	948,5	945,5	947,0	943,0	1883,7
	954,0	--	956,0	957,5	958,5	955,5	957,0	953,0	1903,7
	964,0	--	966,0	967,5	968,5	965,5	967,0	963,0	1923,7
	974,0	--	976,0	977,5	978,5	975,5	977,0	973,0	1943,7
	984,0	--	986,0	987,5	988,5	985,5	987,0	983,0	1963,7
	994,0	--	996,0	997,5	998,5	995,5	997,0	993,0	1983,7
	1004,0	--	1006,0	1007,5	1008,5	1005,5	1007,0	1003,0	2003,7
	1014,0	--	1016,0	1017,5	1018,5	1015,5	1017,0	1013,0	2023,7
	1024,0	--	1026,0	1027,5	1028,5	1025,5	1027,0	1023,0	2043,7
	1034,0	--	1036,0	1037,5	1038,5	1035,5	1037,0	1033,0	2063,7
	1044,0	--	1046,0	1047,5	10				



TITLE PAGE

E. 250 at-Aromatisierungskontakt 8688.
250 atm. aromatisation catalyst
8688.

Frame Nos. 406 - 408

Hochdruckversuche
10/58

406

9. 5. 1942 Pa/Pf.

(8) 250 at - Aromatisierungskontakt 8688.

Vorläufige Ergebnisse.

Aufgrund der Beobachtung bei der Entwicklung neuer Aromatisierungskontakte, daß ein Kontakt 7809, bestehend aus einer Mischung von

90 Teilen eines Tonerdekontaktes und
10 Teilen eines Terranakontaktes

günstigere Ergebnisse lieferte als jede der beiden Mischkomponenten, wurde ein neuer 250 at Aromatisierungskontakt 8688 folgender Zusammensetzung entwickelt:

Träger (90 Teile akt. Ton (8500)
(10 " Terrana NF (6100)

- * 1 Gew.-% Zinkoxyd als Acetat
- * 10 " " Chromoxyd als Chromsäure
- * 2 " " Molybdänoxid als Ammonmolydat.

Der neue Kontakt gibt etwa die gleiche Leistung und Vergasung wie Kontakt 7019. Die Vergasung enthält aber wesentlich mehr Eutan und etwas weniger Isobutan wie bei 7019. Das Benzol hat zwar etwa 5% weniger Aromaten aber wesentlich mehr niedrigmolekulare Anteile. Die O.Z. dieses Benzolins ist um 8 Einheiten besser als bei 7019-Benzol.

Im Gegensatz zu Kontakten mit Terrana als Träger klingt dieser neue Kontakt nur wenig ab. Im Laufe von 2000 Betriebsstunden fiel die Leistung nur von 0,33 auf 0,28, obwohl auch dieser neue Kontakt ebenso wie Terranakontakte gelbgrüne Anfallprodukte mit etwas höherem Siedepunkt als das Einspritzprodukt liefert. Der neue Kontakt wurde in 4 Versuchen von 2100, 900, 600 und 700 Betriebsstunden bei 250 at mit Steinkohleverflüssigungsmittel 81 unter ähnlichen Bedingungen wie bei Kontakt 7019 geprüft, woraus sich für die Fahrweise mit eigener Rückführung 1 : 1 folgende Durchschnittszahlen ergeben. In der zweiten Spalte der Tabelle sind die entsprechenden Zahlen für 7019 angeführt.

Bedingungen.

	8688	7019
Druck	250 at	
Temperatur	26 bis 26,5 mV = 492 bis 500°C	26,5
Dosisrate	1,0 bis 1,2 kg/Ltr. Kat/Stde	1,0
Wasserdampf	2,0 m ³ /kg Einspritzprodukt	2,0
Einspritzprodukt	Steinkohleverflüssigungsmittel 81 Schmelze redestilliert	
Spez. Gewicht	0,970	
Siedegrenzen	170 bis 325°	
Anfallsdruck	- 15°C	
Planole	16%	
Rückführung	1:1 über 160°	

	8688	7019
Anfall	gelbgrün klar	farblos
Spez. Gewicht	0,860	0,855
Benzin % bis 160°	36 bis 32 %	34 bis 30
Benzin-Leistung bis 160°	0,33 bis 0,23	0,32-0,27
" " " 180°	ca. 0,40	0,38
Benzin bis 160°		
Spez. Gewicht	0,790	0,800
% bis 100°	35 bis 22 %	20-24 %
Zusammensetzung:		
Paraffine	10 bis 12 %	11 - 9 %
Naphthene	44 " 38 %	36 -33 %
Aromaten	45 " 48 %	52 -57 %
Ungesättigte	1 " 2 %	1 %
Klopffwert O.N. Mot. + 0,12% Blei	78 bis 81 89 " 82	80 90
Jodzahl	6 bis 8	4 - 7
Probe: Cu-Streifen	gut	
Doktor	negativ	
Schwefelsäure	besser als 2	
Bombentest mit Blei	kein Abfall	
Glasschale nach Alterung	4 - 10 mg	
<u>Restbenzin (bis 150°)</u>		
Spez. Gewicht	0,740	0,743
% bis 100°	50 bis 55 %	40 %
% Paraff.	18 bis 20 %	30 %
% Naphthene	81 bis 79 %	68 %
Klopffwert O.N. Motor + 0,12% Blei	71 bis 72 86 bis 87	63-64 84-85
<u>Mittelöl über 160°</u>		
Spez. Gewicht	0,910 bis 0,920	0,890-0,911
Anilinpunkt	- 15 bis - 20°	-14 bis -16
Siedepunkt Phenole	330° bis 340° unter 0,02 %	300° unter 0,02
<u>Vergasung</u>		
Vg/A1 - 160° + Vg	22 bis 25 %	22-25 %
Gesamt-Butan im Gas	20 bis 24 %	15-20 %
Iso-Butan im Butan	20 bis 24 %	10-12 %

Die Rückführung ist bei Kat. 8688 von grossem Einflus. Im geraden Durchgang liefert der Kontakt mit Steinkohlverflüssigungsmittel bei gleichbleibender Leistung Benzine mit nur 34-36 % Aromen bei 42 % bis 100° siedenden Anteilen. Mit enhenolierterem Kontakt fallen Leistung und aromaten wie bei Kat. 7019 stark ab.

Die Aromatenverteilung in den Fraktionen ist beim Anfallprodukt von Kat. 8688 immerhin günstiger als bei 7019, als das Aromatenmisch in der Fraktion 15-150° weniger ausgeprägt ist.

Der Kontakt ist durch Abrennen mit Luft regenerierbar.
Benzin

Größere Proben des 8688 sind zur Prüfung im Überladesektor an der Technischen Prüfstand abgegangen. Insbesondere umgen über die Möglichkeit der Vergasung und der Benzinqualität vom Siedepunkt nicht in Angriff genommen.

Ältere Versuche, den Kontakt durch Variation des Trägers und der aktiven Komponenten besonders hinsichtlich Vergasung und Aromatenbildung zu verbessern, sind im Gange. Die Herstellung des Kontaktes erstes sich in kleineren Proben als reproduzierbar. Inzwischen ist eine 10 ltr.-Probe für die Prüfung in einem größeren Ofen hergestellt worden.

Der Zustand des Kontaktes nach 2100 Betriebsstunden ergibt folgendes Bild:

Die Kontaktpillen waren gut erhalten, fest und glänzend. In den Endungen des Kontaktrohres hatte sich aber (ebenso wie an Schlängenausgang) eine fest haftende Eisensulfidenschicht angesetzt, durch die der Rohrquerschnitt soweit verengt war (na ca. 3 mm) das der Kontakt festgelaßt und zum Teil nur durch Anabrennen ausgehohlet werden konnte. (Diese starke Eisensulfidablagerung wird beobachtet - ebenso wie Ammoniumoxidablagerungen am Ofenausgang - öfter beobachtet seit das So olvenen Verflüssigungsmittel ein höherer Schwefelgehalt von ca. 0,21 % aufweist.)

Verbinden mit

- Dr. v. Pauer
- Dr. Grall
- Dr. Gantner
- Dr. Kötter
- Dr. Isen
- Dr. Furst
- Dr. Lejus
- Dr. Meier

- gez. Faters
- " A Trofimow

Rechenen Sie die
Luft

Handwritten notes:
Luft
Luft

Prüfung über die Eigenschaften von Cr₂O₃ in der
Luft bei 750°C

Beispiel 11: Der Einfluss von Cr₂O₃ 1)

Versuche in 20 cm-Ofen mit reinem gezeigtem ZnS bei Anwendung
von Cr₂O₃ statt Cr₂O₃ die Anodenbildung untergebracht wird, ohne
die Reaktionsleistung gleich zu beeinflussen. In folgenden Versuchen
zur Ermittlung des ZnS nach Cr₂O₃ ersetzt um das günstigste Ver-
hältnis Cr₂O₃ : ZnS zu finden. In nachfolgender Tabelle sind die
Versuchsergebnisse zusammengefasst:

No.	Zusammensetzung	Zusammensetzung		Gewicht in %	Gewicht in %	Gewicht in %	Gewicht in %
		Cr ₂ O ₃	ZnS				
8340	Leichter Ton 10 ZnO 2 Cr ₂ O ₃	19	0	804	30	47	- 11
8341	do.	11	1	868	38	47	- 11
8342	do.	12	3	870	45	48	- 14
8343	do.	9	6	899	46	43	- 19
8347	do.	8	9	885	36	48,5	- 13
8348	do.	3	12	865	3	48	- 13
8349	do.	0	15	850	37	48	- 14

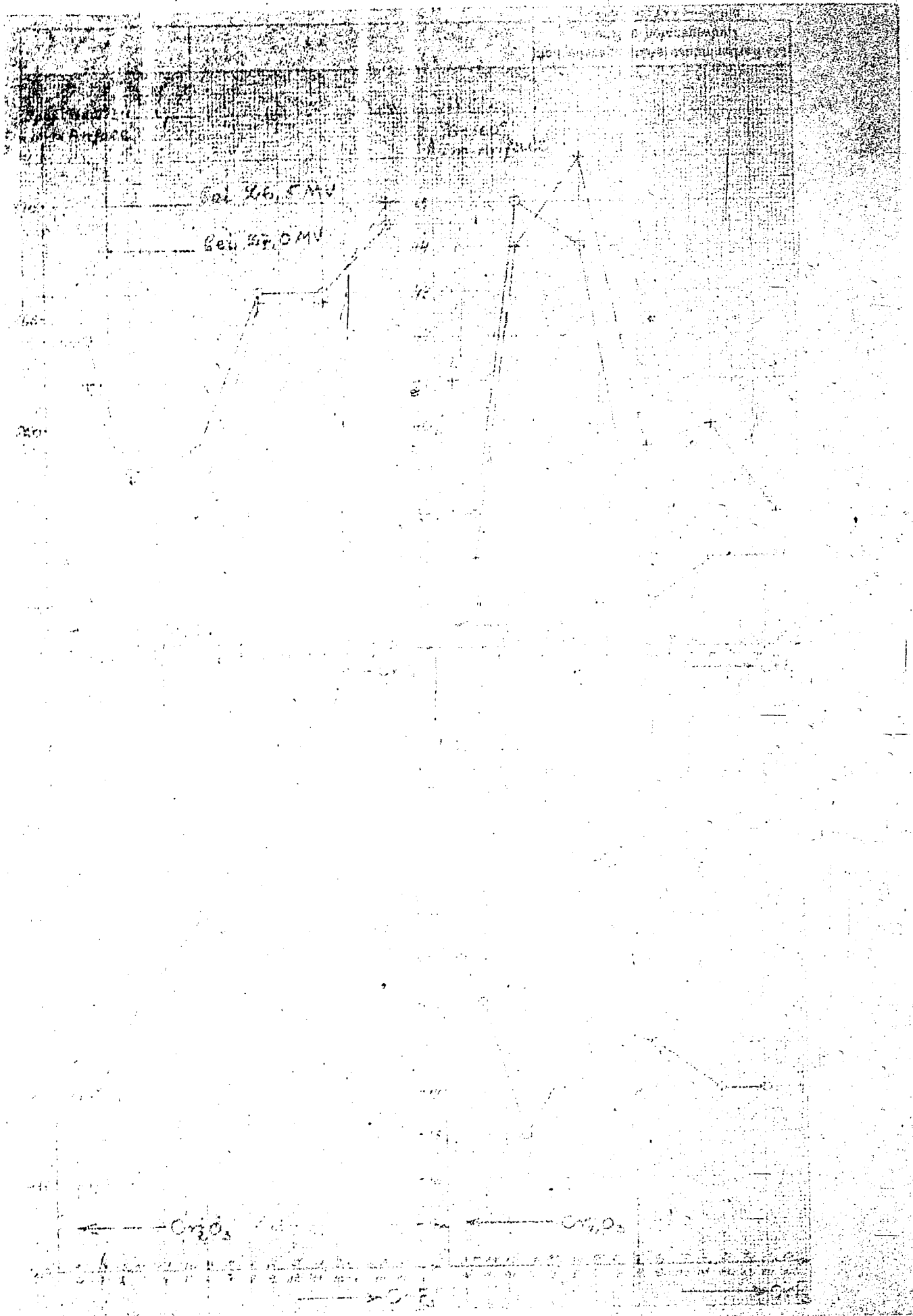
1) Bericht I o. Tra 19/191 v. 27. 11. 1941.

Die aus den Kurven zu ersehen ist, ergibt sich ein Maximum
der Spaltung bei der Konzentration von 10% leichter Ton,
10% CaO und 10% Ca_2O_3 und 5% CaO . Der Anteil hat 45%
ein 10% Ca_2O_3 anstelle CaO gegeben werden mit 15% Ca_2O_3 oder
15% CaO 20% Ca_2O_3 erhalten. Die Anwesenheitkonzentration im
denen schwach zwischen 4% und 5% Ca_2O_3 bei Konzentration 2545
von Ca_2O_3 10% Ca_2O_3 ist ein Maximum zu beobachten.

Gemacht wie
1. Pilsener Lager Bier
2. Antares Bier
3. Keller

mit: Eric Inow

Die α -1699 eine Menge durch Kolonnenabsorption bestimmt
die bei 100 Grad Celsius in 200 Grad Celsius, sondern Abdestillie-
ren und unter hohem Druck der Kolonnenabsorption.



TITLE PAGE

9. Versuche über drucklose Aromatisierung
von reinem n-Heptan und paraffinischem
Schwerbenzin.
Experiments concerning aromatization
at atmospheric pressure of pure
n-heptane and paraffine-containing
heavy gasoline.

Frame Nos. 409 - 411

Versuche über drucklose Aromatisierung von n-Heptan
und paraffinischem Rohbenzin

Die durch russische und amerikanische Veröffentlichungen (insbesondere von Zilinsky, Moldavsky, Ipatieff, Gross u. a.) in den letzten Jahren breiter bekannt gewordenen drucklose Cyclisierungen von paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit 6 und mehr C-Atomen ist von der Ruhrchemie und der Fischer-Werke anschließend intensiv bearbeitet worden. Es ist zu vermuten, daß von letztgenannter Seite versucht wird, diese Arbeitsweise zu einem technischen Verfahren zu entwickeln.

Die von der Ruhrchemie in verschiedenen Patentanmeldungen und in Einprüfungen gegen Neuanmeldungen von uns auf anderen Verfahrensgebieten (katalytisches Cracken, DHD, kombinierte Verfahren) gemachten Angaben über Ausbeute und Aromatengehalt der Reaktionsprodukte lauten derartig günstig, daß gegenüber den in russischen und amerikanischen Arbeiten genannten Zahlen bisher noch unerklärbare Diskrepanzen auftreten.

Wir haben seit Jahren auf diesem Gebiet ebenfalls gearbeitet, wobei unser Augenmerk hauptsächlich auf die Verbesserung bekannter bzw. Auffindung neuer Katalysatoren für die drucklose Cyclisierung gerichtet war. Berichte hierüber sind, wenn überhaupt, nur in kurzer allgemeiner Form gemacht worden.

Nach unseren bisher vorliegenden sehr zahlreichen Versuchen hat sich als bester Katalysator der alte Tonerde- Cr_2O_3 -Katalysator (K 6915), der durch Imprägnieren von aktiver Tonerde (Op) mit 10 % Cr_2O_3 hergestellt ist, bewährt.

Je nach Art der für die Herstellung verwendeten Tonerde wird aber auch dieser Katalysator (K 6915) sehr unterschiedlich in seiner Aktivität. Als beste Tonerde hatte sich eine früher in Op von Dr. Stöwener hergestellte α -Tonerde erwiesen. Mit ihr konnte als bestes Ergebnis der n-Heptan-Cyclisierung bei 75 % flüssiger Ausbeute ein Produkt mit 73 % Aromaten erhalten werden. Versuche, dieses Ergebnis mit anderen Tonerdechargen zu reproduzieren, sind bislang erfolglos verlaufen.

Weder Ersatz der Tonerde durch andere Träger, noch Ersatz von oder Zusätze zum Cr neben zu besseren Katalysatoren als K 6915 geführt. Waren bei von K 6915 abweichenden Katalysatorzusammensetzungen einmal bessere Ergebnisse als mit der beiden Versuchen stets mit eingebauten K 6915 Charge gefunden, so stellte sich immer heraus, daß diese besseren Ergebnisse nur in Aktivitätsunterschieden der verwendeten Tonerden zu suchen waren.

Die genannten von uns mit n-Heptan erhaltenen Ergebnisse sind im Vergleich zu den aus der russischen und amerikanischen Literatur bekannten als ausgezeichnet anzusehen. Als Durchschnittsergebnis (reproduzierbar) erhielten wir mit besten K 6915-Chargen und n-Heptan etwa 75 % Ausbeute an flüssigem Produkt mit 50 % Aromaten ($n_p = 1,430$). Die Cyclisierungstemperatur war hierbei $510^\circ C$.

In der Literatur wird durchweg nur eine Temperatur von $450-490^\circ C$ angegeben, wobei die geringe Ausbeute von etwa 70% an flüssigem Produkt (bei meist unter 50 % Aromaten) auffällt.

Die Ruhrchemie nennt in ihren Patentanmeldungen und ihren Einprüfungen gegen unsere Anmeldungen Ausbeuten von 95 % an flüssigem Produkt bei der Cyclisierung von Schwerbenzin ($100-200^\circ C$). Angaben über den Aromatengehalt fehlen, doch soll es sich um

Die Ruhrchemie nennt in ihren Patentanmeldungen und ihren Einsprüchen gegen unsere Anmeldungen Ausbeuten von 95 % an flüssigem Produkt bei der Cyclisierung von Schwerbenzin (100-200°). Angaben über den Aromatengehalt fehlen, dagegen soll eine O2-Erhöhung von 30 auf 85 eintreten (ob nach Motor- oder Res.-Methode bleibt offen). Die Angaben über die Länge der Cyclisierungsperioden fehlen. Als Katalysator wird $Al_2O_3 + 10\% Cr_2O_3$ verwendet.

Bei Nachprüfung des Versuches erhielten wir aus n-Heptan bei 400°, Durchsatz 0,2 Ltr./Ltr./Std. und 4 stündiger Cyclisierungsdauer (über K 6915):

64,5 Gew.% flüssiges Produkt
 2,6 " " Flüssiggas
 5,7 " " Trockengas
 27,2 " " Koks-Verlust

100,0 Gew.%

Aus einem Irak-Schwerbenzin (Siedegrenzen: 100-200°) wurde unter den gleichen Bedingungen erhalten:

65,5 % flüssiges Produkt
 1,4 % Flüssiggas
 5,2 % Trockengas (mit 50 % H_2)
 27,9 % Koks + Verlust

100,0 %

Die Untersuchung der Einspritz-Produkte und der flüssigen Reaktionsprodukte (redest.) hatte folgendes Ergebnis:

Produkt aus	n-Heptan (E=110°) = 91,7%	Irak-Schwer- benzin (E=200°) =/ 92,0%	Einspritz- Produkt n-Heptan	Einspritz- Produkt Irak-Schwer- benzin 100-200°
Open Gewicht	0,710	0,780	0,580	0,762
Anilinpunkt I	498°	26°	69°	55°
" II	68,5°	67°	---	---
% Aromaten	21,5	40,5	0	16,5
% Sdzahl	28,9	31,5	0	8,3
ASTM				
Beginn	74°	58°		88°
% - 70°	---	1,0		---
% - 80°	1,2	2,0		---
% - 90°	7,0	3,2		---
% - 100°	64,0	5,5		1,0
% - 110°	93,0	8,5		4,0
% - 120°		13,5		8,0
% - 130°		22,0		21,0
% - 140°		34,0		34,0
% - 150°		48,0		47,5
% - 160°		63,0		65,0
% - 170°		76,0		81,0
% - 180°		89,0		90,0
% - 190°		95,0		---
	110°	200°		215°

Produkt aus	n-Heptan (S = 100%) 91,7%	Irak-Schwer- benzin (S = 200%) 62,0%	Einapr- Produkt n-Heptan	Sinapr- Produkt Irak-Schwer- benzin 100-200%
C ₁₂ (Motor)	35	65,2	0	31
O ₂ (Koch-Matl.)	41	70,3	0	35
Spez. Gewicht (20°C/20°C)	0,720	0,733		
Kochpunkt	111° (6,0%)	120° (7,3%)		
Spez. Gewicht	0,696	0,914		
η _{sp}	0,49	1,5314		
Anfließpunkt	26,0°	9,5°		

Durch die Cyclisierung steigt die O.Z. des paraffinreichen Irak-Schwarbensins auf 65,2 (Motor) bzw. 70,3 (Koch), wobei aber allein der Kokeverlust bereits 27,9 % beträgt.

Es hat sich bisher in allen Fällen bestätigt, daß bei der drucklosen Cyclisierung sehr hohe Verluste auftreten. Umso überraschender sind die Angaben der Ruhrchemie über Ausbeuten an flüssigen Produkten in Höhe von über 90 %.

Ein von der Ruhrchemie zum Zweck angereicherter Cyclisierungskatalysator auf Tonerde-Chrom-Basis, mit dem besonders günstige Ergebnisse erhalten werden sollen, wurde von uns ebenfalls geprüft.

Die für diesen Katalysator verwendete Tonerde war durch Fällung aus K-Aluminat mit CO₂ und Auswaschen des Niederschlags bis p_H 8,5 des Nachwassers hergestellt. Die Imprägnierung mit Cr geschah durch Zusammenschmelzen von Cr (NO₃)₃ (Kristallwasserhaltig) mit dieser Tonerde.

Vergleichende Aktivitätsprüfungen ergeben, daß dieser Katalysator schlechtere Ergebnisse lieferte als ein in gleicher Weise aus K₂Aluminat hergestellter und bedeutend schlechterer als unser Katalysator K 6919.

Somit auch die Angaben der Ruhrchemie über ihre Fahrweise bei den Cyclisierungsversuchen lückenhaft sind und bei schärferem Fahren höhere Klopffwerte zu erreichen sein werden (in russischen Arbeiten wird mit Durchsatz 0,1 gefahren), bleibt die hohe Ausbeute an flüssigen Produkten bis jetzt noch unerklärlich.

Unter Mitarbeit von:

Dr. Vürst
Meier
Dahn.

gez. Frey
v. Fünser

TITLE PAGE

10. Kontaktversuche zur 250 und 600 atm Aromatisierung in 1 Ltr.-Ofen mit Tonerde, -Bleicherde, - und synthetischen Silikatkontakten.
Catalytic experiments concerning the 250 and 600 atm aromatisation in 1 ltr. furnaces with alumina, bleaching earth and synthetic silicate catalysts.

Frame Nos. 412 - 427

Kontakversuche
Lu 558

1. September 1941

Hse/EA

412

Kontaktversuche zur 250- und 600-atm-Aromatisierung
in 1-Ltr.-Öfen mit Tonerde-, Bleicherde- und synth. Silikatkontakten.

Zusammenfassung.

Unter einer größeren Anzahl von Aromatisierungskontakten, die im ersten Halbjahr 1941 in 1-Ltr.-Öfen geprüft wurden und für die charakteristische Daten in Tabellen angegeben werden, haben sich folgende als besonders gut heraus, ohne in den zwischen 200 und 1100 Stunden liegenden Betriebszeiten Abklängen zu zeigen.

Kontakt			Ergebnisse mit Steinschleiverflüssigungsmitteln					Restbil. CZ Mot.	Bemerkung
Nr.	Träger	aktive Komponente	Comp. mV	165er Di-Leistung	Bew. % Aromat	Verz. % Si+V			
250 atm									
7860	Akt. Tonerde	Mo	25,5	fast 0,4	30	16	65,5	Mit F-Zugab	
7876	"	" Zn	26,5	" 0,3	40	22	-	Ohne " "	
8241	"	" F	26,0	0,35	45	23-24	70	Mit " "	
8269	" +Bleicherde	" "	26,5	0,3	44	23	-	Ohne " "	
8077	Al-Silikat	" Cr	26,5	0,3	50	20	70	Ohne " "	
600 atm									
8151	Akt. Tonerde	Mo F	26,5	fast 0,4	etwa 40	etwa 22	66-67		
8255	Bleicherde	Mg, Zn, Cr, F	26,5	" 0,4	57	(127)	67,5		
8213	"	dto + Mo	26,0	0,65	44	17,5	-		
8239	"	" "	24,0	0,45	37	13,5	69,5		
8025	Al-Silikat	Mo, Zn, Cr	26,5	0,35	55	(237)	67,5		

Die Unterschiede in den Restbenzinoktanzahlen sind zum großen Teil auf Unterschiede in der Siedekurve der Benzine zurückzuführen. Im allgemeinen ergeben Tonerdekontakte etwas weniger leichte Anteile bis 100° als Bleiherde- und Silikatkontakte. Bei Tonerdekontakten lassen sich die leichten Anteile durch Fluor, das mit der Einspritzung zugeführt werden kann, stark erhöhen. Bei gleicher Siedekurve sind mit Bleiherde erhaltene Benzine im Restbenzin etwa 1 Oktanzahl besser als mit Tonerde- und möglicherweise auch als mit Silikatkontakten erhaltene. Ein direkter Einfluß des Druckes auf die Restbenzinqualität ist nicht nachzuweisen. Über Zusammenhänge zwischen Höhe und Zusammensetzung der Vergasung, Aromatengehalt des Benzins und Kontaktträger bei diesen Versuchen wurde in einer früheren Zusammenstellung bereits berichtet.

Allgemeines.

In den Monaten Januar bis Juli 1941 wurden in 1-Ltr.-Öfen 37 Aromatisierungskontakte eingebaut, die sich auf Versuche bei 250 und 600 atm verteilen. Als Träger wurden bei diesen Kontakten im wesentlichen aktive Tonerde, Bleiherde (Terrana) und synthetische Silikate verwendet. Die allgemeinen Ergebnisse über Höhe und Zusammensetzung der Vergasung bei diesen Versuchen in Abhängigkeit vom Aromatengehalt der Benzine, vom Kontaktträger und den Fahrbedingungen werden bereits mitgeteilt (Ber. 19075 I, Dr. Reitz vom 1.8.1941). Bei dieser Gelegenheit wurden auch schon nähere Angaben über die Ausführung der Versuche gemacht, über deren sonstige Ergebnisse, soweit sie sich auf Schmelzener Verflüssigungsmittel¹⁸¹ als Ausgangsmaterial beziehen, nunmehr im Zusammenhang berichtet werden soll.

In den anhängenden Tabellen sind zunächst für sämtliche Kontakte bei 250 und bei 600 atm (Tabelle 1 und 2), nach Kontaktträgern geordnet, kurze Angaben gemacht, die eine orientierende Beurteilung der mit ihnen zu erreichenden Ergebnisse ermöglichen. In 2 weiteren Tabellen (Tabellen 3 und 4) sind die

besten dieser Kontakte herausgegriffen (in den beiden ersten Tabellen unterstrichen) und durch genauere Daten charakterisiert. Nähere Angaben über Kontaktzusammensetzung und -herstellung sind in einem Anhang zu finden. In Kurvenblättern sind

1.) die im Verlauf der Versuche ermittelten Restbenzinoktanzahlen (Motor und Mot. + 0,12 Pb) in Abhängigkeit von den % bis 100° im Restbenzin aufgetragen. Wenn in dem oben erwähnten Bericht festgestellt wurde, daß nach Umrechnung der 0,2- auf gleiche % bis 100°, die nach der eingezeichneten mittleren Kurve erfolgen kann, die verschiedenen Kontaktträger keine größeren Unterschiede erkennen lassen, so ist verfeinert hinzuzufügen, daß bei genauerer Betrachtung (und unter Heranziehung ähnlicher Versuche von Dr. Potera) ein kleinerer Unterschied zu bestehen scheint in dem Sinne, daß im Mittel bei Gleicherdekontakten (um 1 - 1,5 Einheiten höhere Restbenzinoktanzahlen (sowohl ohne als auch mit Pb-Zusatz) erhalten werden als bei Tonerdekontakten (und wohl auch als bei synthetischen Silikaten). Außerdem sind die nicht auf gleiche Mischkurve umgerechneten Restbenzinoktanzahlen bei Tonerdekontakten meist aus dem Grunde schlechter als bei Gleicherdekontakten, weil die ersteren im allgemeinen weniger leichte Anteile im Benzin liefern als die letzteren. Die hier für Tonerde und synthet. Silikatkontakte eingezeichnete mittlere Kurve liegt unter Berücksichtigung der am 1. Mai eingeführten Änderungen in der Oktanzahlbestimmung um 1/2 Oktanzahleinheit höher als die in dem früheren Bericht wiedergegebene Kurve.

2.) Für 3 sieht bei 600 atm besonders hervorhebende Gleicherdekontakte mit verschiedenem Molybdängehalt bei sonst gleicher Zusammensetzung und Herstellung charakteristische Daten (165er Benzingleistung, Bromatengehalt des Benzins, Versäuerung und Jodzahl in Abhängigkeit vom Molybdängehalt und der Temperatur.

3.) Versuchsverlauf bei einem Tonerdekontakt für 250 atm, dessen Spaltaktivität durch mehrmalige Fluoridzugabe während des Betriebes gesteigert wurde. Näheres über diese Fahrweise im folgenden Abschnitt.

Aromatisierungskontakte für 250 atm

a) auf Tonerde.

Kontakte mit aktiver Tonerde ergeben im allgemeinen nur 30 bis 45 Gew.% Aromaten im Benzin bei guter Raffination, aber verglichen mit anderen Kontaktträgern bei relativ hoher Vergasung in Anbetracht des relativ niedrigen Aromatengehaltes. Der normale 7360 ergibt bei 25,5 mv 34% Aromaten bei Leistung 0,30 und 25% Vergasung. Der Aromatengehalt kann durch Zn- (und Mg-) Zusätze etwas erhöht werden. Die Spaltung läßt sich durch Fluorzusatz stark erhöhen, wobei entweder der Kontakt während der Herstellung mit Flußsäure getränkt werden kann oder das Fluor während des Betriebes in Form organischer Fluoride (z.B. Xylohexafluorid) mit der Einspritzung zugeführt werden kann. Die Wirkung des Fluors ist offenbar daran gebunden, daß es vom Kontakt in Form von HF langsam wieder abgegeben wird. Die Aktivität des fluorierten Kontaktes läßt nach einiger Zeit (7 - 10 Tagen) langsam nach und kann dann durch erneute Fluorzugabe wieder auf ihren alten Wert gebracht werden. Hierzu genügt im allgemeinen eine Xylohexafluoridmenge von 1/10 des Kontaktgewichtes, welche im Verlauf von 16 Stunden zugeführt wurde. Von dem zugeführten Fluor erscheint dabei nur ein geringer Bruchteil während dieser 16 Stunden wieder am Ofenausgang (im Wasser), sodas das meiste anscheinend vom Kontakt festgehalten wird. Das gleiche wird durch laufende ganz geringe Fluoridzugabe (0,05% der Einspritzung) erreicht. Bei dieser Fahrweise wurde in den Kleinversuchen Korrosion bisher noch nicht beobachtet. Sucht man das Fluor durch Zusätze zum Kontakt, welche in $H_2 - H_2O$ -Atmosphäre beständige Fluoride bilden wie Ca, zu binden, so bleibt die starke Steigerung der Spaltaktivität aus. Bei Mg, das Fluor offenbar noch abgibt, aber schon etwas fester hält als Al und Zn, ist der Effekt kleiner als bei Al und Zn. Diese Ergebnisse stimmen mit theoretischen Folgerungen aus der Beständigkeit der Fluoride (Ber. 19370 I von Dr. Frommherz - Dr. v. Muffling,

Ber. 1939 I von Dr. Reitz) überein. Die Steigerung der Spaltaktivität durch Fluor ist nicht von einer sichtbaren Änderung des Aromatengehaltes, der Vergasung oder des B-Mittelölanilinpunktes begleitet, sie äußert sich lediglich in einer Erhöhung der Benzinkonzentration im Abstraher (Beispiel 31% → 49%), der % bis 100° im Benzin (20 → 27%) und des Anilinpunktes II des Benzins (+48,7° → 52,5°), d.h. einer Verschiebung des Naphthen-Paraffinverhältnisses zu Gunsten der Paraffine.

Die Wirkung von Bleicherde- oder Kieselsäurezusätzen zum Kontaktträger in Höhe von 10 - 20% bringt keine eindeutige Erhöhung der Spaltaktivität; Kieselsäure steigert den Aromatengehalt, eine Fluoraktivität ist aber bei Anwesenheit dieser sauren Komponente (wie auch bei Bleicherdekontakten) nicht mehr möglich. Ein Kontakt mit 20% SiO₂ klang ab. Es wurde versucht, die Aromatenleistung bei Tonerdekontakten dadurch zu steigern, daß man (durch Fahren von Benzin unter Dehydrierbedingungen, etwa bei 10 atm) Koks auf den Kontakt aufbringt. Diese Versuche ergaben aber eine untragbar hohe Vergasung bei schlechter Leistung; der Isomerisierungsgrad des Butans der Vergasung entsprach dabei mehr einem Aktivkohlekontakt als einem Tonerdekontakt.

Im Einzelnen lieferten folgende Kontakte brauchbare Ergebnisse:

1) Kontakt 7360 bei Fluorzugabe. Bei 25,5 mV konnte eine Dauerleistung von knapp 0,40 bei 30 Gew.% Aromaten, 16% Vergasung und sehr guter Refination erhalten werden. Geeignet für milde Aromatisierung. Über die Dehydrierung des erhaltenen Benzins sowie einiger aliphatischer Benzine und die Bilanzierung einer solchen 2-stufigen Aromatisierung wird gesondert berichtet. Eine Fluoranzutränkung des Kontaktes vor dem Einbau (vgl. Kont. 8145) bringt gegenüber dem normalen 7360 keinen Vorteil. Auffallend ist bei beiden Kontakten der hohe Anilinpunkt des B-Mittelöls (über + 20°) bei niedrigem Siedepunkt.

2) Kontakt 7878, enthält 10% ZnO und etwas weniger Mo als 7360. Ohne Fluorzugabe bei 26,5 mV Leistung 0,27, 40 Gew.-% Aromaten bei 22% Vergasung, B-Mittelöl-A.P. etwa $+0^{\circ}$. Fluorierung scheint ausreicht, wie der folgende Kontakt zeigt.

3) Kontakt 8241, noch weniger (3%) Molybdän, mit Flußsäure getränkt. Bei Fluorzugabe bei 26 mV Dauerleistung 0,35, 45 Gew.-% Aromaten bei 23 - 24% Vergasung, Raffination ausreichend, B-Mittelöl-A.P. etwa -10° .

4) Kontakt 8269, MnMoH 7876, Träger enthält 20% Bleicherde, weniger Molybdän. Ohne Fluorzugabe bei 26,5 mV Leistung 0,30, 44 Gew.-% Aromaten bei 23% Vergasung, B-Mittelöl-A.P. -5° . Fluorierung wurde nicht untersucht.

Hinsichtlich der Wirkung der einzelnen Zusätze, die bei den Tonerde-Molybdänkontakten variiert wurden, lassen sich folgende Einflüsse auf Benzinleistung, Aromatengehalt des Benzins und B-Mittelölanilinpunkt feststellen (Einflüsse auf die Vergasung sollen als zu unklar nicht erörtert werden):

Steigerung des Mo-Gehaltes (Bsp. von 2 auf 6) erhöht die Leistung (von 0,20 auf 0,30), senkt die Aromaten (von 40 auf 34%) und hebt den Mittelölanilinpunkt (von -16 auf $+18^{\circ}$).

Ersatz von Mo durch Cr (Bsp. 10 Cr statt 6 Mo) steigert die Aromaten stark (von 34 auf 48%) bei gleichzeitiger Senkung des Mittelöl-AP (von $+18$ auf -20°).

Zusatz von 10% ZnO zum Kontakt oder von 20% kolloidal gemahlener Ferras zum Träger erhöhen in gleicher Weise Leistung und Aromatengehalt etwas.

Zusatz von 10% CaF₂ (CaO und Kontakt HF behandelt) zum Kontakt oder von 20% SiO₂ zum Träger erhöht den Aromatengehalt sehr stark (von etwa 40 auf 50) bei entsprechender Senkung des B-Mittelöl-AP (von etwa 0 auf -30°). Die Leistung geht dabei stark zurück und zwar ist sie bei Ca von Anfang an niedrig, bei SiO₂ ist sie zunächst gut, kühlt aber dann schneller oder langsamer ab.

Fluoridbehandlung der Kontakte oder Zufahren von organischen Fluoriden während des Betriebes erhöht die Leistung (Bsp. bei 6% Mo von 0,30 auf 0,50).

Zusatz von MgO wurde nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von ZnO oder von SiO_2 geprüft; der Effekt war nicht eindeutig.

b) auf Bleicherde.

Bei Zolam, weder mit gewöhnlicher, noch mit HF-behandelter Ferrana mit oder ohne Flußsäure- oder Fluorid- als Kontakte zu erhalten, welche bei brauchbarer Leistung kein Abklingen zeigten. Nur sehr langsam war dieses Abklingen bei Kontakt 8239, der bis 600 atm hervorragende Ergebnisse gezeigt hatte. Er gab in einem 200-Std.-Versuch bei 250 atm und 26 mV im Durchschnitt knapp 0,3 Leistung, bei 62 Gew. % Aromaten und anscheinend niedriger Vergasung.

c) auf synthetischem Aluminiumsilikat

Gute Ergebnisse, insbesondere niedrige Vergasung bei relativ hoher Aromatenleistung wurden mit dem Zn, Cr, Mo haltigen Kontakt 8077 erhalten. Er lieferte anfangs bei 26 mV, Leistung fast 0,4 und 22% Vergasung ein Benzin mit 49 Gew. % Aromaten, wurde dann durch Sumpfbenzinzusatz anscheinend irreversibel geschädigt und ergab nunmehr ohne weiteres Abklingen bei 26,5 mV noch Leistung knapp 0,3, 51 Gew. % Aromaten, 18 % Vergasung. Der B-Mittelpunkt war gegenüber dem Ausgangsmaterial nicht gerabgesetzt, die Jodzahl des Benzins lag mehr hoch.

Aromatisierungskontakte für 600 atm.

a) auf Tonbasis.

Unter den Kontakten mit aktiver Tonerde als Träger hob sich ein Kontakt durch gute Leistung heraus, dessen Träger mit Flußsäure behandelt war (Kontakt 8151). Der Kontakt gab in

einem 400-Stunden-Versuch bei 26,5 mV eine Dauerleistung von 0,35 - 0,40 bei guter Raffination. Im Verlauf des Versuches stieg der Aromatengehalt des Benzins allmählich von 38 auf 43,5 Gew.-% bei gleichzeitigem Absinken des Anilinpunktes II des Benzins (von + 47 auf + 44) und des N-Mitteldianilinpunktes (von + 5 auf - 12,5). Die Benzinleistung ging dabei um ein geringes zurück, während die Vergasung anstieg. Nach den Erfahrungen bei 250 atm sind alle diese Änderungen mit hoher Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß das Fluor aus den Kontakt wieder allmählich herausgeht, sodaß damit zu rechnen ist, daß bei geringer Zugabe organischer Fluoride die Anfangszahlen, die der Kontakt liefert, über lange Laufzeiten konstant gehalten werden könnten. Mit einigen der nachfolgend beschriebenen Bleicherdekontakte wäre der Kontakt aber auch dann nicht konkurrenzfähig, da er bei höherer Temperatur mit höherer Vergasung und geringerem Butanengehalt der Vergasung arbeitet und ein Benzin mit weniger Aromaten, weniger β bis 100° und einer auf gleiche Siedekurve bezogen um etwa 1 Punkt schlechteren Restbenzinoktanzahl liefert.

Ein Versuch, bei Kontakten auf aktiver Tonerde durch Zuführen von Koks auf den Kontakt ein aromatischeres Benzin zu erhalten, schlug fehl. Die Hauptwirkung des Kokses bestand in einer starken Erhöhung der Vergasung (vgl. auch die entsprechenden Versuche bei 250 atm).

b) auf Bleicherdebasis.

Mit aufgeführt in den Tabellen sind hier die Versuche mit einem Selwein-Kontakt (Kont. 7978), über den schon verschiedentlich berichtet wurde und der, von schlechter Raffination abgesehen, in jeder Beziehung günstige Ergebnisse zeigte.

Die übrigen Kontakte zerfallen scharf in 2 Gruppen. Die eine Gruppe besteht aus Kontakten, die anfangs zwar eine mittlere bis gute Benzinleistung ergeben, dann aber mehr oder weniger schnell abklingen (Kont. 7977; 7994, der mit ähnlichem Ergebnis auch im 40-Ltr.-Ofen geprüft wurde; 8104). Die zweite Gruppe (Kont. 8255 und der gleiche Kontakt mit verschiedenen

hohen Molybdängehalten) zeigt keine Spur von Abklängen und gibt zum Teil schon bei außerordentlich niedriger Temperatur eine sehr hohe Benzinzuleitung, die bei gleichem Aromatengehalt noch höher ist als bei der Weibelskontakt. Durch Variation des Molybdängehaltes hat man es dabei in der Hand, Benzine mit 37 bis 67% Aromaten zu erzeugen. Da sich diese beiden Kontaktgruppen weniger in der Zusammensetzung der aktiven Komponenten als in ihrer Herstellung unterscheiden, ist anzunehmen, daß die erwähnten großen Unterschiede auf der Herstellungsweise beruhen. Bei der Herstellung sind folgende Unterschiede festzustellen:

1) Bei den guten Kontakten wurde ZnO und MgO zur Weibelscherde zugebracht (in anderen Fällen Zn und Mg als Nitrate aufgebracht).

2) Die Kontakte waren aus einer feste mit der Strangpresse geförte (sonst gepulvert).

3) Die Kontakte wurden in H_2S -Strom geschwefelt, weitere Unterschiede bestehen in der Reihenfolge des Aufbringens der aktiven Komponenten (Mo zum Schluß), in der Fluorzugabe und in den Zwischenerhitzungstemperaturen. Es läßt sich zunächst nicht entscheiden, ob ein einzelner dieser Unterschiede allein für die außerordentliche Kontaktverbesserung verantwortlich zu machen ist (hierfür wäre eine größere Zahl von Versuchen erforderlich, die zur Zeit nicht ausgeführt werden können). Jedenfalls scheintes aber richtig, die obigen Gesichtspunkte nicht nur bei der Aromatisierung, sondern bei der Kontaktherstellung im weiteren Rahmen zu berücksichtigen und zu prüfen. Die 3 Kontakte 8255, 8213 (0,5% Mo) und 8239 (5% Mo) sind als die besten zu bezeichnen, die bisher für die Aromatisierung bei 600 atm von uns in 1 Ltr.-Öfen geprüft wurden. Sie gestatten ein reversibles Vor- und Zurückfahren der Temperatur, Aromatenbildung, Leistung usw. sind bei ihnen, da sie kein Abklängen zeigen, eindeutige Funktionen der Fahrbedingungen bzw. des Molybdängehaltes (s. Kurvenblatt). Der Molybdän-freie Kontakt wurde nur kurz geprüft, da der Ofen infolge unvorsichtiger Bedienung bis auf 60 mV durchging und der Kontakt hierbei geschädigt wurde. Die

Änderungen, die bei diesen Kontakten bei Zugabe von 0,5% Mo hervorgerufen werden, sind etwa ebensgroß wie die bei Zugabe von weiteren 4,5% Mo. Mit dem Molybdängehalt steigt die Benzinleistung außerordentlich stark an, der Aromatengehalt und damit parallel die Vergasung gehen zurück, die Raffinationswirkung, die bei dem Molybdän-freien Kontakt noch ungenügend ist, wird gut (Jodzahl und Bombentest des Benzins, Phenol- und Stickstoffgehalt des B-Mittelöls). Mit den Molybdän-reichsten Kontakten kann z. Bsp. mit Leistung 0,45 bei 24 mV ein rasbgerichtetes Benzin erhalten, das zum Stellen auf C₃-Qualität die Zugabe von 10-15% ET 110 erfordern würde, wobei die Vergasung nur 15% (auf B1 + Vergas.) beträgt und etwa zur Hälfte aus Butan mit 40% iso-Gehalt besteht.

c) auf synthetischen Silikaten.

Mit synthetischen Silikaten als Träger, insbesondere mit Al-Silikat, lassen sich höhere Aromatengehalte erreichen als mit Tonerdekontakten sowie mit den meisten Bleicherdekontakten. Ein geringer Molybdängehalt der Kontakte scheint zur Erzielung einer brauchbaren Benzinleistung erforderlich. Kontakt 8025 mit Zn, Cr und Mo ergab 55 Gew.-% Aromaten bei einer Leistung von 0,35. Der Kontakt scheint nicht abzuklingen. Die Vergasung, für welche schwankende Werte erhalten wurden, scheint in der Gegend von 20% zu liegen bei nur 23% Butan in der Vergasung. Hiernach und nach den 4 bis 100° im Benzin ist der Kontakt nicht ganz so gut wie der oben erwähnte Bleicherdekontakt 8255. Die Jodzahlen waren bei dem Silikatkontakt niedriger.

gez. Reitz

Gemittelt mit:

r. Donath
r. Honnauer
r. Forst
r. Koler
Lajus
r. Behn.

Tabelle 1

240 Atm-Arcschmelzverfahren von 31

Nr.	Verfahren Nr.	Art der Schmelzbehandlung	Schmelzgewicht	Druck Atm	Temperatur
1	7001 Ck 2	Träger: Aktiv. Tonerde 10 Cr ₂ O ₃	0,72	250	26,5 27
2a	7350	10 Cr ₂ O ₃	0,69	250	26,5 26,5
2b	7550	10 Cr ₂ O ₃	0,84	250	25,5
3	7875	10 Cr ₂ O ₃	0,85	250	26,5
4	8241	10 Cr ₂ O ₃ + 10 HF 3 MoO ₃	0,85	250	26 26
5	8317	10 Cr ₂ O ₃ + 10 HF 3 MoO ₃	0,86	250	26,5
6	8149	5 Cr ₂ O ₃ + 10 HF 3 MoO ₃	0,85	250	26,5
7	8149	10 HF 3 MoO ₃	0,85	250	26 26,5
8	8121	10 Cr ₂ O ₃	0,75	250	26,5
9	8321	20 Cr ₂ O ₃ + 10 Cr ₂ O ₃ 0,8 MoO ₃	0,77	250	26,5
10	8021 Cl 2	Träger: 12 Akt. Tonerde + 9 Cr ₂ O ₃ 2 Cr ₂ O ₃ 10 Cr ₂ O ₃ 0,5 MoO ₃	0,76	250	26,5 27,0
11	8269	Träger: 10 A. Tonerde + 20 Cr ₂ O ₃ 10 Cr ₂ O ₃ 3 MoO ₃	0,52	250	26,5
12	8200	Träger: 10 A. Tonerde + 20 Cr ₂ O ₃ 10 Cr ₂ O ₃ 3 MoO ₃	0,55	250	26,5
13	8106	Träger: Halocherde 5 MoO ₃ 5 Cr ₂ O ₃ 5 AlF ₃ 1 Al ₂ O ₃ 2,5 MoO ₃	0,79	250	26
14	8206	5 MoO ₃ 5 Cr ₂ O ₃ 5 AlF ₃ 1 Al ₂ O ₃ 2,5 MoO ₃	0,56	250	26,5
15	8250	5 MoO ₃ 5 Cr ₂ O ₃ 5 HF 3 MoO ₃	0,71	250	26
16	8127	Träger: Halocherde HF-behandelt 10 Cr ₂ O ₃ 15 Cr ₂ O ₃ 9 MoO ₃	0,86	250	26,5
17	8044	10 Cr ₂ O ₃ 5 AlF ₃	0,74	250	26,5
18	8077	Träger: Halocherde Al-Silikat 5 MoO ₃ 5 Cr ₂ O ₃ 3 MoO ₃	0,72	250	26 26,5
19	8126	Träger: Halocherde 5 MoO ₃ 5 Cr ₂ O ₃ 5 HF 1,5 MoO ₃	0,86	250	26,5

400-Aromatisierung von Holzöl-Verflüchtigungen

Stk. / Liter	Dose / Abm.	Temp. / Grad C.	D. / mm	Stk. -185 / Abm.	Gew. % / Arom.	A.R. / R.E. C.F. / R.V.	Verdamp. / g/h	Stk.	Stk.	Bemerkungen
0,72	250	25,5	1,0	0,20	40	- 1	26	640	Std.	Durch Fabrik unter Behälter- bedingungen Koks auf dem Boden aufgebracht.
		27	1,0	0,30	57	- 3	32,5			
0,9	270	25,5	1,0	0,30	34	+ 1	29,0	210	Std.	
		28,5	1,0	0,50	34	+ 1	-	210	Std.	mit Zugabe von F 1483
0,84	250	25,5	1,0	0,37	30	+ 2	16	770	Std.	nach Zugabe von P 1481
	250	26,5	1,0	0,27	40	+ 1	22	190	Std.	
	250	27	1,0	0,30	44	+ 1	22,5			
	250	26	1,0	0,30	45	- 1	23	900	Std.	
		26	1,0	0,35	48	- 2	25,5	900	Std.	nach Zugabe von 1481
0,56	250	25,5	1,0	0,20	55	- 2	-	115	Std.	
0,80	250	25,5	1,0	0,30	30	- 2	20 bei	160	Std.	
							Stk 0,7			
	250	25	1,0	0,27	29	+ 2	14	680	Std.	Konkret klingt langsam ab
		26,5	1,0	0,45	31	+ 2	16,5			
	250	25,5	1,0	0,30	38	- 2	20	530	Std.	
	250	25,5	0,7	0,25	56	- 2	42	65	Std.	F 1481-Zusatz ohne Erfolg
	250	25,5	1,0	0,27	40	- 2	22,5	340	Std.	
		27,0	1,0	0,30	51	- 2	31			
0,52	250	25,5	1,0	0,30	44	- 2	25	640	Std.	
0,35	250	25,5	1,0	0,27	59	- 3	16 + 30	410	Std.	11 Stk ab, auch mit F 1481
0,79	230	25	1,0	0,20	46	- 1	19,5	210	Std.	Konkret klingt ab
0,56	250	25,5	0,7	0,20	51	- 2	-	120	Std.	Konkret klingt langsam
0,71	250	25	1,0	0,20	52	- 1	(15)	190	Std.	Konkret klingt ab
0,86	250	25,5	0,8	0,20	47	- 2	22	210	Std.	
0,74	230	25,5	1,0	0,10	53	- 2	-	100	Std.	
0,72	230	25,5	1,0	0,27	51	- 2	16	1040	Std.	
	250	25,5	0,8	0,20	50	- 3	-	100	Std.	Konkret klingt ab

Tabelle 2

600 Abb. Aramulierung von Steinfeld

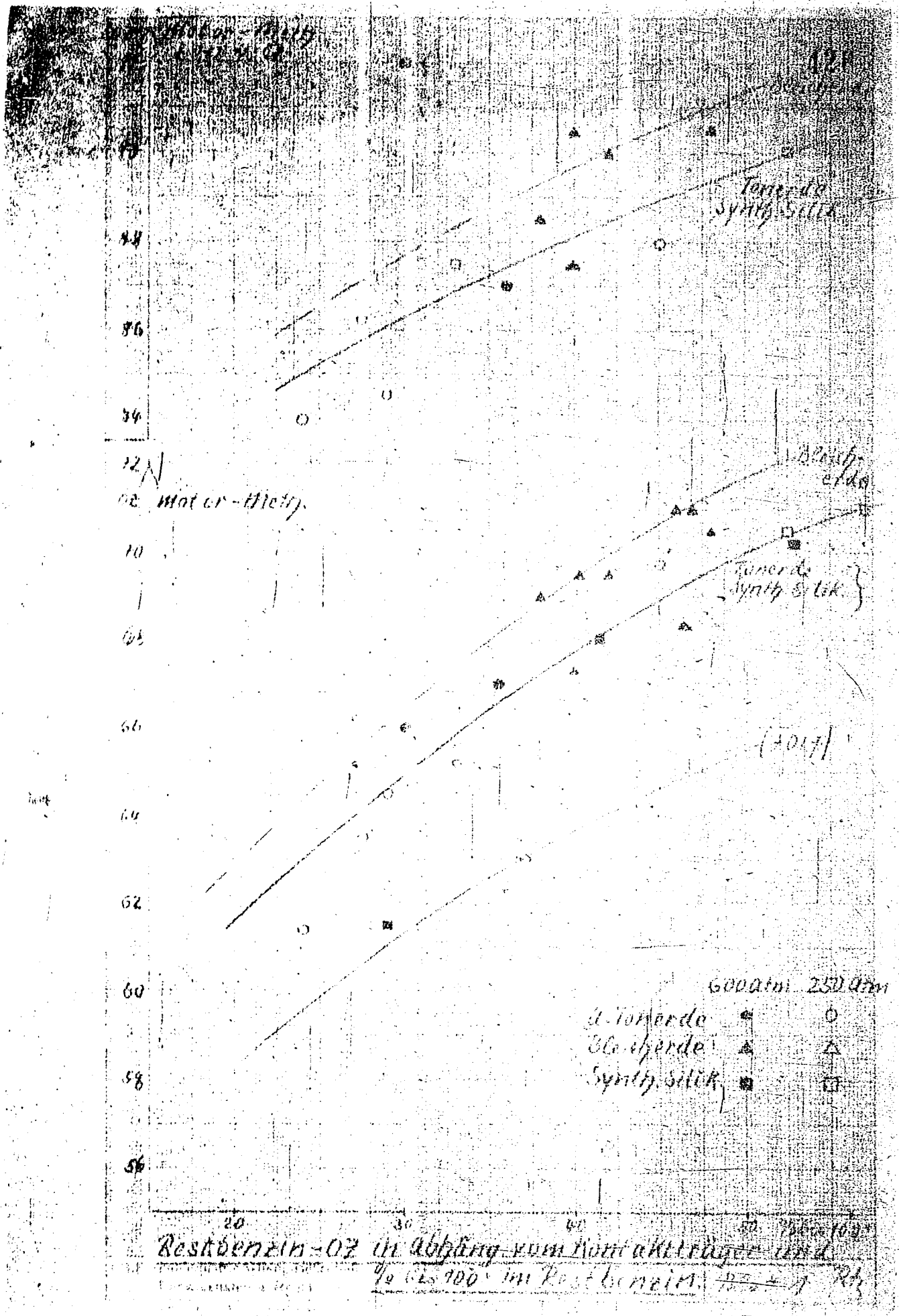
Nr.	Kontakt	Kontaktszusammensetzung	Schichtgewicht	Druck	Temp.	Durchsatz
<u>Träger: Aktive Tonerde</u>						
1	895	10 Cr ₂ O ₃ 5 AlF ₃	0,53	600	26,5	1,0
2	750	2 MgO	0,72	600	26,0	1,0
3	797	12 MgO, 2 Cr ₂ O ₃	0,84	600	27,0	1,0
4	815	1 MgO, 10 AlF ₃	0,97	600	26,5	1,0
<u>Träger: Bleicherde</u>						
5a	718	5,6 ZnO 2,1 Cr ₂ O ₃ 5,8 MgO 0,5 MgO	0,56	600	25	1,1
				470	25	1,1
6a	717		0,56	600	25,5	1,1
				600	26	1,5
7	721	5 ZnO, 5 MgO	0,65	600	26,5	1,0
8	723	5 ZnO, 0,5 MgO	0,65	510	25	1,1
					26	1,5
					25,5	1,5
9	722 Ch II	5 MgO	0,92	540	25	1,1
					24	1,1
10	7177	5 ZnO 5 Cr ₂ O ₃ 1 MgO	0,70	600	27	1,0
				470	27	1,0
10	7184	5 ZnO 10 Cr ₂ O ₃ 1 MgO	0,75	600	26	1,0
11	8106	5 ZnO 5 AlF ₃ 1 MgO	0,75	600	25	1,0
<u>Träger: Synth. Silikate</u>						
12	8001	Al Silikat 10 ZnO 10 Cr ₂ O ₃	0,75	600	26	1,0
				600	27	1,0
13	8025	5 ZnO 5 Cr ₂ O ₃ 0,3 MgO	0,68	600	26,5	1,0
14	8051	mit HCl-behandelt	0,72	600	26,5	1,0
15	7987	10 Cr ₂ O ₃	0,84	600	26,5	1,0
16	8048	5 Cr ₂ O ₃ 5 AlF ₃	0,62	600	26,5	1,0
17	7998	Cr Silikat HCl-behandelt 2 MgO	0,60	600	27	1,0
18	7952	Al-Cr-Silikat 5 ZnO 0,3 MgO	0,54	600	26,5	1,0

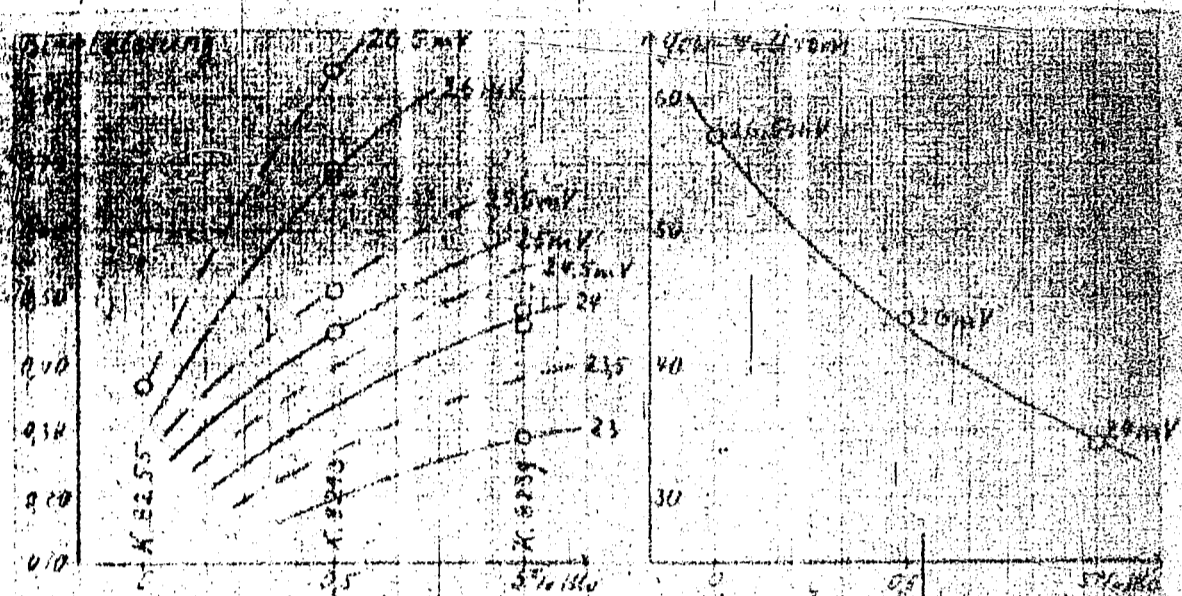
Tabelle 14

to-Aromatisierung von Stahlblechen

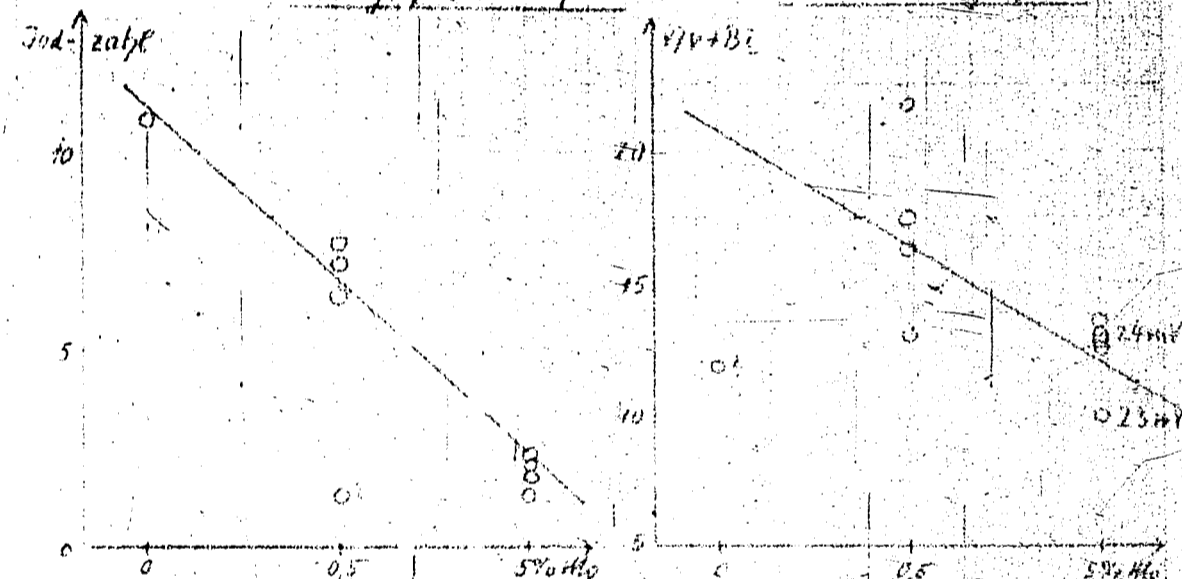
Schüttgewicht	Druck	Temp.	Dauer	Wärmeleitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeit	Wärmeleitfähigkeit
0,53	600	26,5	1,0	0,15	40	- 24	-	60	330	
0,78	600	26,0	1,0	0,10	35	+ 8	-	270	330	Durch Fahren unter Dampfdruckbedingungen Koks auf dem Kontakt gebracht.
0,84	600	27,0	1,0	(0,39)	41	+ 15	-	10/115	330	
0,87	600	27,0	1,0	(0,35)	(46)	+ 0	-	40/115	330	
		26,5	1,0	0,35	39	+ 5	- 25	27,5	400	330
0,56	600	25	1,1	0,46	34	- 14	14			
	470	25	1,1	0,45	37	- 15	14		350	330
0,56	600	25,5	1,1	0,44	39	- 19	20		2300	330
	600	26	1,5	0,53	39	- 20	24			
	600	26,5	1,0	0,37	37	- 32	12		130	330
		25	1,1	0,44	39	- 5	11		480	330
		28	1,5	0,66	44	- 14	17,5			
		26,5	1,5	0,60	44	- 13	-			
		21	1,1	0,40	40	+ 11	14,0		620	330
		24	1,1	0,45	37	+ 12	13,5			
0,70	600	27	1,0	0,35	42	- 17	15,5		300	330
	470	27	1,0	0,35	44	- 17	-			
0,73	600	26	1,0	0,42	29	+ 6	15,5		290	330
0,75	600	26	1,0	0,45-0,25	50	- 25	11,5		500	330
										Kontakt scheint etwas durch.
										Kontakt klingt ab. F-geh. von 3,97 (Einbau) auf 2,17 (Abbau) zurückgegangen.
0,73	600	27	1,0	0,18	40	- 23	13,5		180	330
	600	27	1,0	0,18	32	- 23	13,5			
0,68	600	26,5	1,0	(0,35)	55	- 19	0 (13)		200	330
0,72	600	26,5	1,0	0,30-0,20	55	- 29	15,5		230	330
0,84	600	26,5	1,0	(0,25)	45,5	- 23	-		70	330
0,62	600	27	1,0	0,7-0,10	45	- 19	- 25		90	330
0,60	600	27	1,0	0,24	41	+ 10	12,5		260	330
0,54	600	26,5	1,0	0,27	33	- 25	13		210	330

AVANTAGE

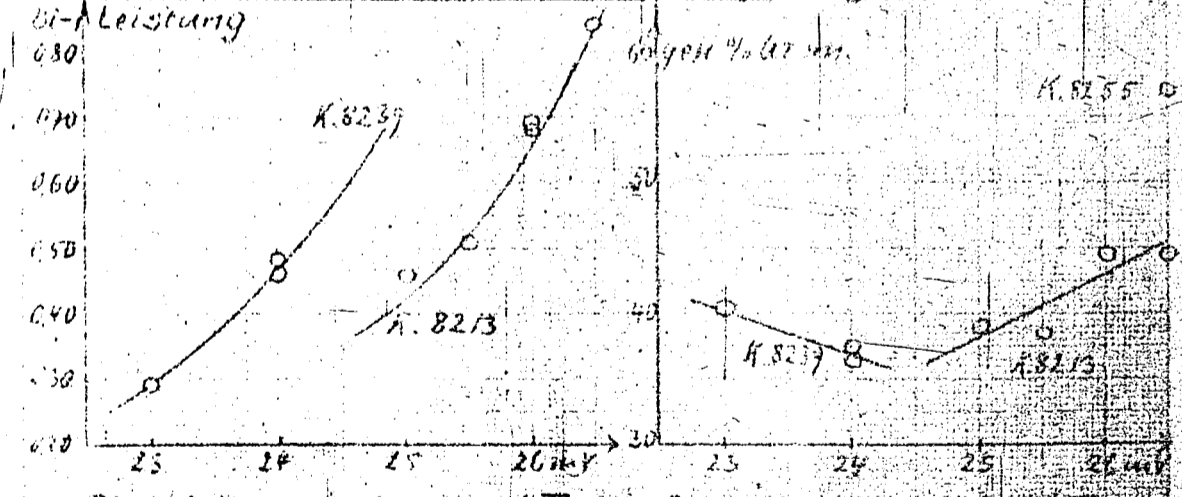




Bi-Leistung in Abh. vom Mo-Geh. u. Temp. (Aromatisierung des Bi im Abh. vom Mo-Gehalt)



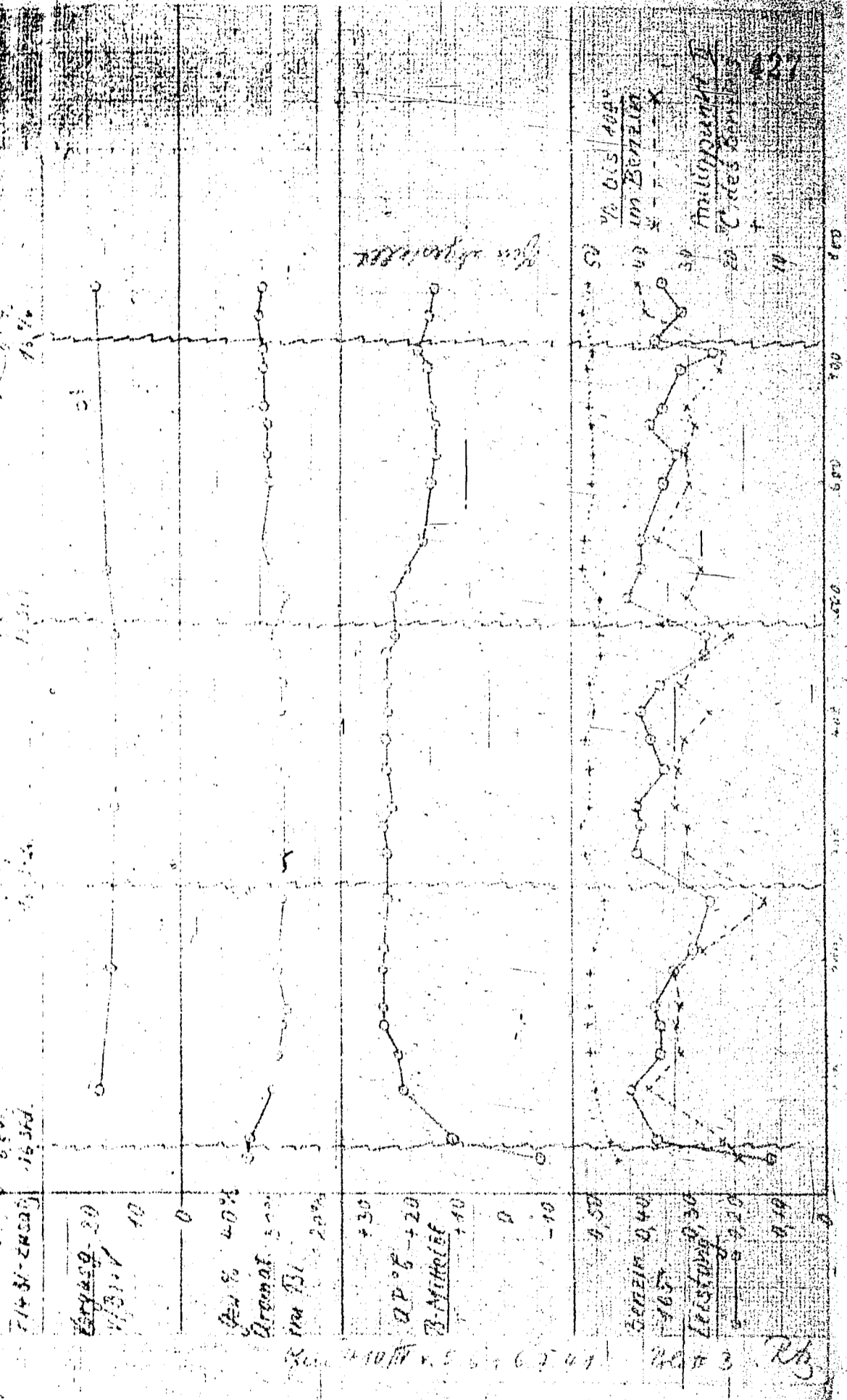
Iodzahl des Bi. in Abh. v. Mo-Geh. Vergärung in Abh. v. Mo-Geh.



Bi-Leistung in Abh. von d. Temp. Aromatisierung in Abh. v. d. Temp.

Einige Bleicherdekontakte bei 600°C
Kont. 8255/8213/8237

Behauptung: 250 mm. 17.01.1912 (12.11.1912) Kont. 7360



0.50 490
 510 74
 100
 12
 12

TITLE PAGE

11. Aromatisierungskontaktprüfung bei 250
atm in 100 ccm-Bleibadöfen.
Testing of aromatisation catalyst
at 250 atm in 100 ccm lead bath
furnaces.

Frang Nos. 428 - 441

Hochdruckversuche
Lu 558

H. J. v. Jünger
frei H.
11. Oktober 1941. Hts/Ff.
Schmiedel

428

Aromatisierungskontaktprüfungen bei 250 atm in
100 ccm-Bleibadöfen (1. Bericht).

Zusammenfassung:

Zur Klärung einiger Fragen, die sich bei Aromatisierungsversuchen in 1 Ltr.-Öfen ergeben hatten, wurde eine Gruppe von 100 ccm-DHD-Öfen, die sich in einem gemeinsamen Bleibad befanden, vorübergehend für 250 atm-Aromatisierungsversuche eingesetzt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1) Tonerde-Molybdän-Kontakte mit Magnesia- und Kieselsäure-
zusatz:

Aus Versuchen mit Variation der Trägerzusammensetzung bei gleichem Molybdängehalt (3 Gew.% MoO₃) ergibt sich ein optimales Mischungsverhältnis von Al₂O₃ : MgO in der Gegend von 4:1. Ein Kontakt auf 50 Al₂O₃ + 10 MgO + 40 SiO₂ gab bei 26,5 mV 33% - 1650 bei etwa 43 Gew.% Aromaten, ein solcher auf 70 Al₂O₃ + 20 MgO + 10 SiO₂ 29% - 165° und etwa 50% Aromaten. ZnO-Zusatz zu Tonerde Kieselsäure wirkt in gleicher Richtung, aber weniger stark als MgO, nämlich leistungssteigernd.

2) Bleicherdekontakte: Unter 10 verschiedenen Bleicherden erwiesen sich Terrana und H Z 1 (Höbel, Preßburg) als die besten Kontaktträger; sie waren einander praktisch gleichwertig. Etwas weniger gut war H Spezial (Moosbierbaum). Sämtliche Kontakte zeigten dabei rasches Abklingen. Ein Vergleich mit Versuchen in 1 Ltr.-Öfen zeigt, daß die hier eingeschlagene Kontaktprüfungsweise eine rasche und empfindliche Prüfung auf Abklingfestigkeit darstellt.

3) Versuche mit synthetischen Silikaten waren unbefriedigend; bei den Zn-Silikaten ist der Grund hierfür vermutlich in einer ungeeigneten Herstellung der Träger zu suchen; Al-Silikatkontakte klangen ab.

Die Kontakte wurden unter den normalen Aromatisierungsbedingungen in 4 - 5-tägigen Versuchen mit Solvener Verflüssigungsmittelöl unter Verwendung eines Aromatisierungs-B-Mittelöls anstelle eigener Rückführung geprüft.

Ausführung der Versuche.

Die Versuche wurden in 100 ccm-Öfen ausgeführt, von denen sich 8 Stück in einem mit Rührer versehenen Bleibad befanden. Die übrigen Bedingungen waren die auch bei Versuchen in 1 Ltr.-Öfen angewandten, mit der Ausnahme, daß keine eigene Rückführung eingesetzt wurde:

Druck: 250 atm
Temperatur: 8 Stn. Tag bei 25 mV, dann 26,5 mV
" ev. zum Schluß der Versuche noch höhere Temp.
Durchsatz kg/Tag. Kontakt x Std.: 1.0
Gas: 3 cbm/kg Öl
Einspritzung: P 1271 red. + B-Mittelöl von Ofen 703
(aus P 1271, A.P. - 27°) 1:1.

Die Produktuntersuchungen beschränkten sich auf Bestimmung der ASTM-Siedekurve und der Anilinpunkte der aus der Siedekurve herausgeschnittenen Fraktionen bis und über 165°. Die Untersuchungsergebnisse sind der Übersichtlichkeit wegen nur graphisch wiedergegeben. Aussagen über Vergasung sind aus diesen Versuchen nicht erhältlich.

2. Einbau vom 18. 8. 41 (Versuch v. 29. 8. - 3. 9. 41)

Tonerde-Molybdänkontakte mit Magnesia- und Kieselsäurezusatz

Ofen	Kontakt	Zusammensetzung	Einbau- gewicht g	g MoO ₃ / 10g
1	8339 (J.-Nr. 4007)	80 Al ₂ O ₃ 10 SiO ₂ 10 MgO 3 MoO ₃	33	11,3
2	" (J.-Nr. 4075)	80 " 10 " 10 " 3 "	38	11,4
3	8403	50 " -- 50 " 3 "	54	16,8
4	8404	70 " 10 " 20 " 3 "	34	10,8
5	8405	50 " 40 " 10 " 3 "	48	15,6
6	8406	50 " 10 " 40 " 3 "	51	15,0
7	8407	20 " -- 80 " 3 "	73	18
8	8408	20 " 10 " 70 " 3 "	93	27

Die Kontakte wurden in der Weise hergestellt, daß zu einer Paste von bei $p_H = 7$ gefällter Tonerde Kieselsäurepaste und MgO-Pulver bzw. letzteres allein zugeischt wurden. Nach Trocknen und Pillen (5 mm) wurden die Träger auf 300° erhitzt, mit der entsprechenden Menge Molybdänsäure getränkt und nochmals erhitzt, und zwar der Kontakt von Ofen 1 auf 500°, die Kontakte von Ofen 2-4 auf 350° und die restlichen auf 400°. Die Kontakte in Ofen 1 und 2 unterscheiden sich, abgesehen von der Sinterhitze-temperatur, dadurch, daß zu ihrer Herstellung verschiedene Ansätze von Tonerdepaste verwendet wurden, während die Kontakte von Ofen 2 bis 8 aus der gleichen Paste hergestellt waren. Es ist zu beachten, daß auf Grund der verschiedenen Schüttgewichte die Molybdänkonzentrationen an Mo bei den verschiedenen Kontakten verschieden sind. Die Kontakte wurden 1 Tag bei 25 mV, 3 Tage bei 26,5 mV und noch je 1 Tag bei 27 und 27,5 mV geprüft (vgl. Kurvenblatt 1a und b).

A31

2. Einbau vom 3.9.41 (Versuch v. 5.-8.9.41)
Silikat- und Bleicherdekontakte.

Ofen	Kontakt	Zusammensetzung	Einbau- gewicht g	g MoO ₃ / Ltr.
1	8425	Tonerde (40 7360-Abfall + 60 Al ₂ O ₃ F ₂ 7) + 8 MoO ₃ + 3 Ni ₂ O ₃ geschwefelt	71	65
2	8448	6752 (synthet. Al-Silikat) + 5 ZnO + 5 Cr ₂ O ₃ + 3 MoO ₃ geschwefelt	79	21
3	8458	dto. mit Terrana als Träger	62	16,5
4	8459	" " Bleicherde M Spezial (Moosbier- baum)	48	13
5	8460	" " " " Nr. 250 (Sächs. " Bl.)	106	28
6	8461	" " " " N. 2	52	14
7	8462	" " " " N. 2	50	13
8	8463	" " " " N. U 2	65	17

Kontakt 8425 wurde versehentlich eingebaut; der Versuch soll hier nicht ausgewertet werden, da keine vergleichbaren Versuche vorliegen.

Bei den übrigen Kontakten wurde ZnO zum Trägerpulver zuge-
mischt, die Mischung mit 6,5 g CrO₃ je 100 g Trägerpulver getränkt,
in der Strangpresse gekörnt und auf 300° erhitzt. Dann wurden 3 g
MoO₃ aufgetränkt und die Kontakte bei 400° geschwefelt und gekörnt,
mit Ausnahme von Kontakt 8460, der zum Schluss pulverisiert und ge-
pilt (5 ma) wurde.

Die Kontakte wurden 4 Tage geprüft, wobei die Temperatur nach
3 Stunden von 25 auf 26,5 mV erhöht wurde. Untersuchungen bei 25 mV
liegen nur für Ofen 1 und 2 vor (vgl. Kurvenblatt 2).

3. Einbau vom 9.9.41 (Versuch v. 11.-16.9.41)

Silikat- und Bleicherdekontakte, Tonerde-Molybdänkontakte
mit Zusätzen:

Ofen	Kontakt	Zusammensetzung	Einbau- gewicht g	g MoO ₃ /Ltr.
1	8277	6752 + 5 ZnO + 50 SiO ₂ + 3 MoO ₃	69	24
2	8479	80 Al ₂ O ₃ + 10 SiO ₂ + 10 MgO + 55 g MoO ₃ /Ltr.	53	55
3	8480	80 Al ₂ O ₃ + 10 SiO ₂ + 10 MgO + 55 g MoO ₃ /Ltr.	41	55
4	8481	Superfiltral + 5 ZnO + 5 Cr ₂ O ₃ + 3 MoO ₃ geschwefelt	78	21
5	8482	Japan. Bleicherde Br. 5	55	15
6	8483	Tonsil	52	14
7	8484	kuman. Bleicherde (Vegetalin)	46	12,5
8	8485	90 % Al ₂ O ₃ + 10 SiO ₂ + 55 g MoO ₃ / Ltr.	42	55

Die Bleicherdekontakte (Ofen 4 bis 7) wurden in der gleichen Weise hergestellt wie die Bleicherdekontakte von Einbau 2. Der Silikatkontakt (Ofen 1) unterscheidet sich von dem Kontakt gleicher Zusammensetzung (K 8448, Einbau 2) dadurch, daß das Zn als Formiat aufgetränkt wurde, daß nach Trocknen MoO₃ und nach abermaligen Trocknen CrO₃ aufgetränkt wurde. Der Kontakt wurde dann gepillt und auf 550° erhitzt, blieb also geschwefelt. Die 3 Tonerdekontakte wurden hergestellt wie die Tonerdekontakte mit Zusätzen von Einbau 1, mit dem Unterschied, daß eine höhere und bei den 3 Kontakten auf Volumen bezogene gleiche Mo-Menge aufgetränkt wurde (55 g MoO₃/Ltr.) und daß sie zum Schluss auf 500° erhitzt wurden.

Die Kontakte wurden 1 Tag bei 25 mV und 3 weitere Tage bei 26.5 mV geprüft.

4. Einbau vom 20.9.41 (Versuch vom 22.-24.9.41)
Zinksilikate.

Ofen	Kontakt	Zusammensetzung	Einbau- gewicht g	g MoO ₃ / Ltr.
1	8513	Träger: 3 Mol ZnO, 1 Mol SiO ₂ , 10 Cr ₂ O ₃ , 2,5 MoO ₃	62	14
2	8514	" " " " 2,5 MoO ₃	56	14
3	8515	" " " " 10 HF 10 Cr ₂ O ₃ , 2,5 MoO ₃	79	17
4	8516	" 1 " " 1 " " 10 HF 10 Cr ₂ O ₃ , 2,5 MoO ₃	130	29
5	8517	" 2 " " 1 " " 10 Cr ₂ O ₃ , 2,5 MoO ₃	59	13
6	8518	" 0,25 " " 1 " " " " "	55	22
7	8519	" 3 " " 1 " " " " "	115	26
8	8520	" 0,25 ZnO, 0,25 MgO, 1 Mol SiO ₂ , 10 Cr ₂ O ₃ , 2,5 MoO ₃	47	10,5

Die Zinksilikate wurden aus Wasserglas mit ZnCl₂ unter Neutralisation (mit Lackmus bzw. Kontakt 8516 mit Methylorange) gefällt, gewaschen, getrocknet (bei Kontakt 8515 mit HF getränkt), mit MoO₃ getränkt, getrocknet, mit CrO₃ getränkt, getrocknet, gepulvt und auf 500° erhitzt.

Ergebnisse der Versuche

1. Tonerde-Mol. adämkontakte mit Zusätzen von Kieselsäure, Magnesia, Zinkoxyd.

Die hierher gehörigen Versuche wurden in Kurvenblatt 1 ausgewertet:

Die Kontakte wurden nach ihrer Trägerzusammensetzung in folgenden Gruppen zusammengefasst:

- 1) 70 % Tonerde + 30 % MgO + SiO₂ in wechselndem Mischungsverhältnis
- 2) Tonerde-Magnesia
- 3) do. + 10 % SiO₂
- 4) 30 % Tonerde + 10 % SiO₂ + 10 % Zusatz von MgO bzw. ZnO, dazu der entsprechende zusetzfreie Kontakt 90 Tonerde + 10 SiO₂

Die Prozentgehalte an den in diesen Trägergruppen variierenden Komponenten wurden jeweils als Abszisse gewählt, als Ordinate 1.) $\epsilon - 150^\circ$ im A-Streifer bei 23, 25, 27 und 27,5 mV (2.1 A.F. + 10³) bei den gleichen Temperaturen, 3.) A.F. - 165^o bei 26,5 mV (hier wurde wegen der nur geringen Temperaturabhängigkeit nur eine Temperatur gewählt, later der nach Versuchen mit Tondekontakten in 1. Kurvenblatt zulässigen Annahme, das der A.F. II - 15^o mit nur geringen Abweichungen bei verschlossenen Kontakten bei ca. 48^o liegt, entspricht A.F. I + 10 etwa 40 Gew. % Arconten, A.F. II etwa 20 Gew. % A.F. - 10 etwa 60 % Arconten.

Unter den Tondekontakten mit 3 % Mo haben sich 2 besonders heraus, und zwar Kontakt 25 1405 (50 Al₂O₃, 40 SiO₂, 10 MgO) der bei 26,5 mV und etwa 33 % Arconten 33 % - 165^o erzielt, und Kontakt 1004 (70 Al₂O₃, 10 SiO₂, 20 MgO) der bei gleicher Temperatur über 90 % Arconten und 29 % - 165^o lieferte. Beide Kontakte enthalten Al₂O₃ + MgO ungefähr in gleichen Verhältnissen (4 : 1 bzw. 3,5 : 1), bei weicher wie aus den Kurven ergibt, ein Optimum vorzuliegen scheint. Bei der 4. Kontaktgruppe des Kurvenblattes (mit 10 % Mo) ist zu annehmen, das sowohl MgO- als auch ZnO-Zusatz zu einem Tonerde-SiO₂-Kontakt günstig ist, wobei MgO der wirkungsvollere der beiden ist.

sätze ist (bei 26,5 mV 38 % - 165 und fast 50 % Aromaten). Wenn man ein Penzin mit 50 Gew.% Aromaten anstrebt, so dürfte nach diesen Versuchen ein Tonerdekontakt mit etwa 10% SiO_2 , 10-20% MgO und zwischen 3 und 10 % Mo die beste Leistung ergeben. Noch mehr Aromaten könnten nur mit geringerem Mo-Gehalt (höchstens 3 %) und bei höherer Temperatur (27 mV) erhalten werden.

Kontakt 8339/J -Nr. 4007 (Ofen 1) war in einem früheren Versuch im 1 Ltr.-Ofen geprüft worden (Ofen 316 v. 27.7. - 30.8.) mit folgendem Ergebnis: Im Mittel der ersten 14 Tage, in denen die Versuchsbedingungen mit der ~~...~~ vergleichbar waren, 32 % - 165°, A.P. - 165° + 1, >165° - 18° gegenüber ~~...~~ Zahlen bei 26,5 mV im 100 cm-Ofen von 27 % - 165 A.P. - 165° - 1, >165° - 17°. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen mit den verschiedenen Ofengrößen ist also befriedigend.

2. Bleicherdekontakte:

Sämtliche untersuchte Bleicherdekontakte zeigten schon während der kurzen Versuchsdauer Kontaktabklingen, welches nach früheren Versuchen mit Bleicherdekontakten in 1 Ltr.-Öfen bei dem Versuchsdruck von 250 atm zu erwarten war. Offensichtlich ist das Abklingen in den kleineren Öfen aus irgendwelchen versuchstechnischen Gründen aber noch rascher als in 1 Ltr.-Öfen. Da anzunehmen ist, daß trotz dieses Abklingens Parallelen zwischen dem Verhalten bei 250 und bei 600 atm bestehen, sollten diese Versuche lediglich dazu dienen, die Eignetheit einer Reihe von Bleicherdeproben für Aromatisierungskontakte zu prüfen. Die Kontakte waren hierzu alle genau gleich hergestellt, und zwar mit Zusätzen, die nach früheren Versuchen relativ gute Leistung und hohe Aromaten erwarten ließen.

Die beiden besten unter den 10 untersuchten Trägern waren nach diesen Versuchen Terrana und H2 1 von Nobel, Preßburg. Beide Proben scheinen völlig gleichwertig zu sein. Terrana gab bei 26,5 mV 30 - 15 % bis 165° (der Pfeil bedeutet Abklingen vom 1. bis zum 4. Tag, A.P. - 165 - 3 - 8, A.P. >165 - 20 - - 26, Spez. Gew. des Abstreifers 0,890 - 0,910, H2 1 entsprechend 20 - 15 %, A.P. 165 - 4 - 7, A.P. 165 - 19 - - 23, 0,890 - 0,910. Mit geringem Abstand folgt M Spezial (Moosbierbaum) mit 26 - 13 %, A.P. -165 - 3 bis - 5, A.P. >165 - 21 - - 24, - 0,890 - 0,910.

Sämtliche übrigen Proben hatten von Anfang an wesentlich schlechtere Leistung, spez. Gewicht 0,900 und darüber und gaben nach dem A.P. - 165 zu urteilen weniger Aromaten in Benzin. Anscheinend etwas langsames Abklingen zeigte noch Ton 1 (19 → 15 %).

3. Synthetische Silikate.

Sämtliche Zinksilikate (Einbau 4) ergaben außerordentlich schlechte Benzinleistung (nur 7 - 17% bis 165° bei 26,5 mV) bei hohem Aromatengehalt (50 - 60 Gew.%). Da nach früheren aussichtsreichen Versuchen mit synthetischen Zinksilikaten vermutet werden muß, daß in der Herstellungsweise der Träger der untersuchten Kontaktserie ein prinzipieller Fehler liegt (ein solcher könnte in einem zu hohen Alkaligehalt aus dem Füllungsprozeß zu vermutet sein), soll von einer näheren Diskussion dieser Versuche abgesehen werden.

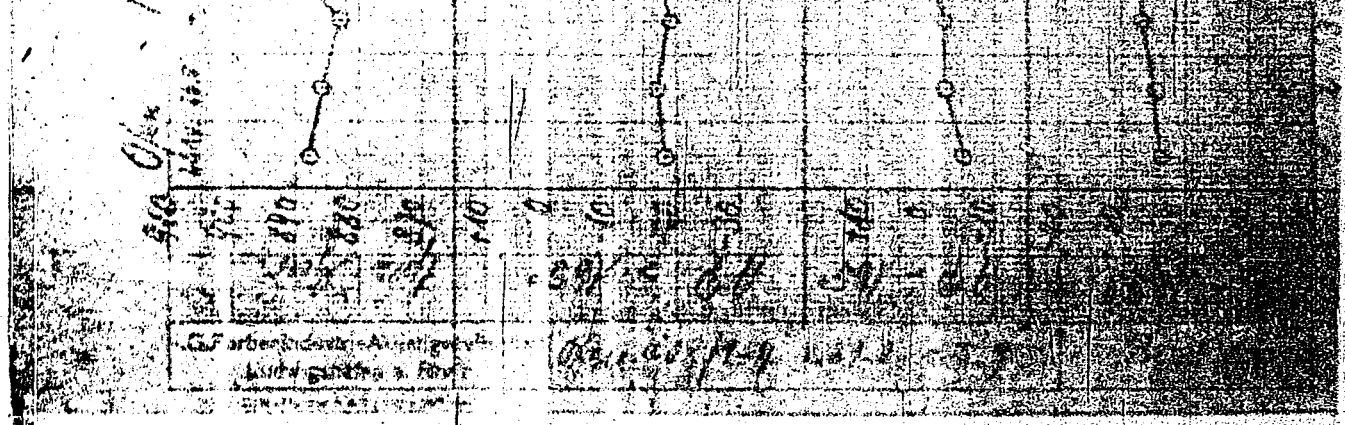
Die beiden Kontakte auf Aluminiumsilikat (K 8448 - Einbau 2, Ofen 2 und K 8077 - Einbau 3, Ofen 1), die gleiche Zusammensetzung aber sehr verschiedene Herstellung aufweisen, zeigen so ähnliches Verhalten, daß ein Vorteil einer der beiden Herstellungsweisen nicht zu erkennen ist. Auffallend ist in beiden Fällen das rasche Abklingen der Kontakte (innerhalb von 4 Tagen gingen die % - 16 von 43 auf 12 bzw. von 42 auf 14 zurück bei gleichzeitigen Aromatenanstieg). Bei einem Paralleleinbau von K 8448 im 1 Ltr.-Ofen (Ofen 316 v. 3.-20.9.) gingen die Prozente bis 165° von anfangs ebenfalls 43% im Verlauf von 14 Tagen auf 27% zurück; der A.P. - 165° allerdings um 5° (und zeitweise noch mehr) tiefer als im 100 ccn-Ofen.

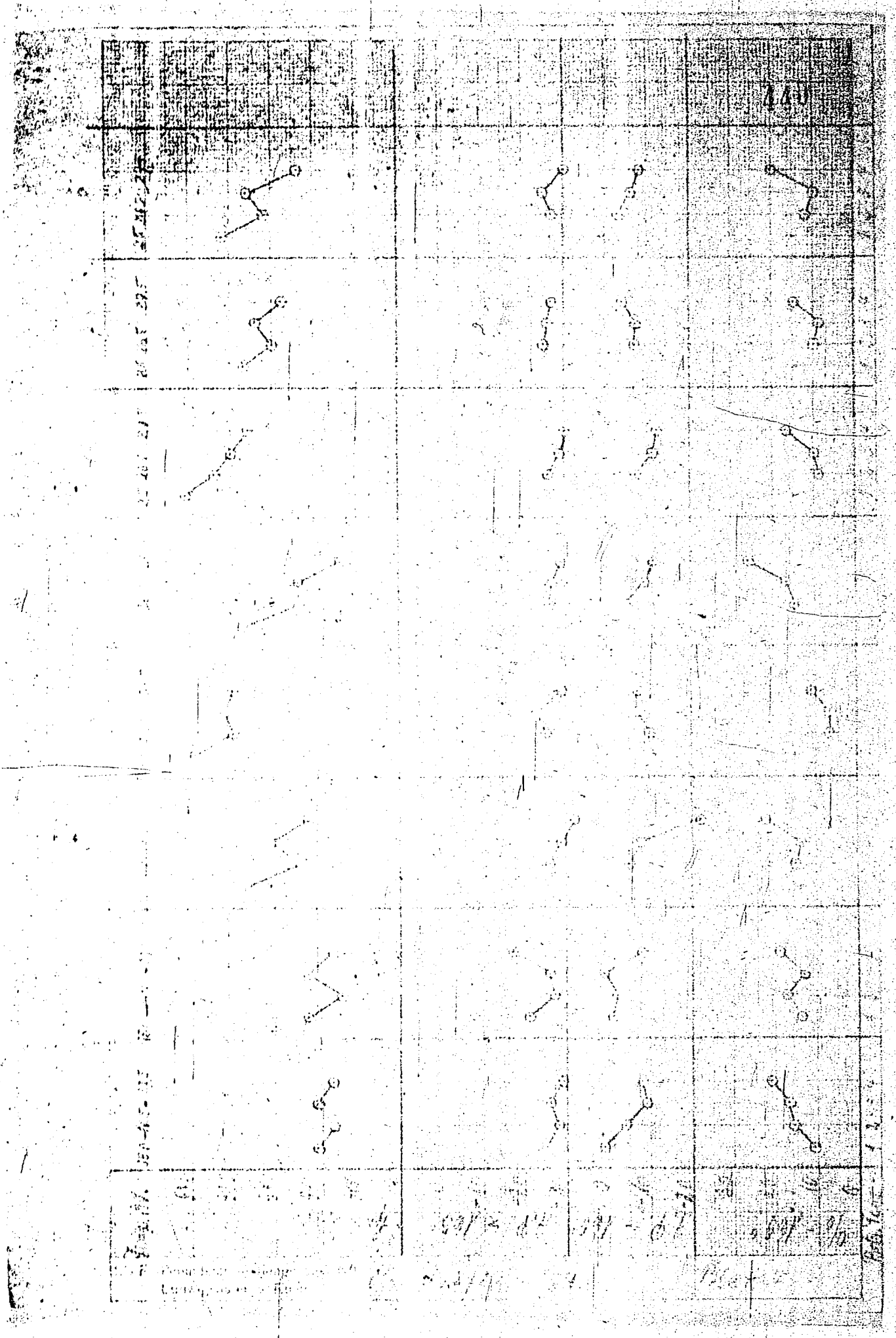
Die hier eingeschlagene Kontaktprüfungsweise scheint danach eine empfindliche und rasche Prüfung auf Abklingfestigkeit zu sein. Ob und wie weit der tiefe A.P. des verwendeten B-Mittelöls hierbei eine Rolle spielt, wäre zu prüfen. In früheren Versuchen mit Kontakten auf synthetischen Silikaten hatten sich zwar ebenfalls gewisse Anzeichen für Kontaktabklingen bei längerer Versuchsdauer gezeigt, jedoch schien es nicht ausgeschlossen, daß ein Abklingen bei geeigneter Versuchsführung zu vermeiden wäre. Diese Annahme scheint indessen nach den jetzigen Ergebnissen zweifelhaft.

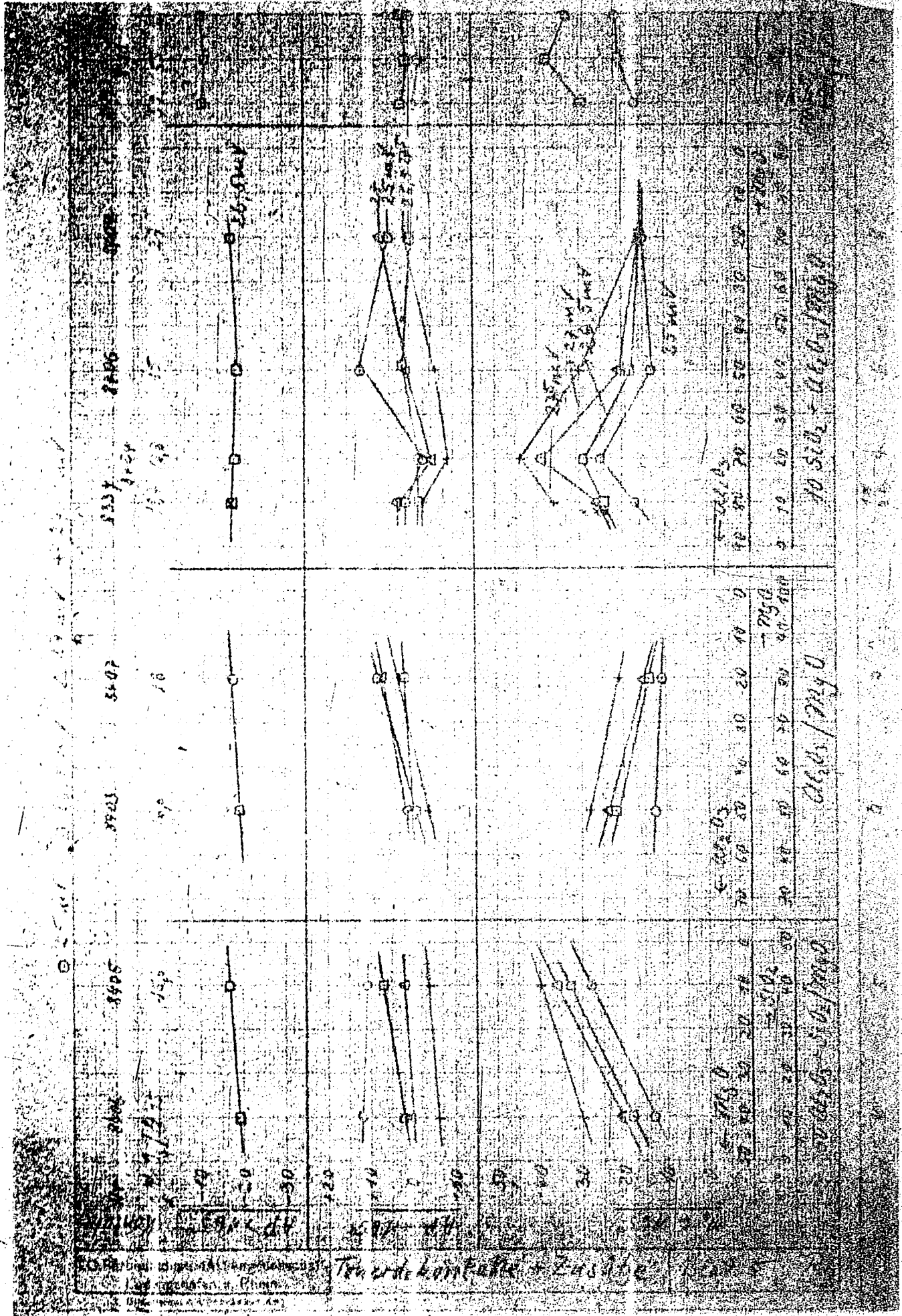
Gemeinsam mit

Er. Donath,
" Hoppenmayer
" v. Finer,
" Fürst.

gez. Reitz







TITLE PAGE

12. Höhe und Zusammensetzung der Vergasung bei der Aromatisierung von Steinkohlverflüssigungsmitteln in Abhängigkeit von Katalysator und Versuchsbedingungen. Amount of gasification and composition of the gases in the aromatisation of bituminous coal liquefaction middle oil, as dependent on the catalyst used and the experimental conditions.

Frame Nos. 442 - 452.

Bleicherdekontakten, bei 600 atm unter gleich hoher Vergasung ein Benzin mit mehr leichten Anteilen erhalten werden als bei 250 atm.

Für die milde Aromatisierung (30 bis 40 % Aromaten) scheinen bei 250 atm fluorhaltige Tonerdekontakte, bei 600 atm Bleicherdekontakte, zur Erreichung von über 50 % Aromaten in beiden Fällen Kontakte auf synthetischen Silikaten am aussichtsreichsten.

Im ersten Halbjahr 1941 wurden in 1-Ltr.-Öfen 15 Kontakte für die 250 atm-Aromatisierung und 17 Kontakte für die 600 atm-Aromatisierung geprüft. Als Träger wurden bei diesen Kontakten aktive Tonerde, Bleicherde und synthetische Silikate verwendet; als aktive Bestandteile die Metalle Mo, Cr, W, als aktivierende Bestandteile Zn, Mg, Al. Die Metalle lagen auf den fertigen Kontakten meist in Form von Oxyden, in einigen Fällen auch in Form von Fluoriden ^{und Sulfiden} vor. In einigen Fällen waren die Träger (aktive Tonerde und Bleicherde) vor Aufbringung der Metalle mit Flußsäure behandelt; ferner wurde bei Tonerdekontakten auch eine Fluorierung während des Betriebs im Ofen durch Zufahren von organischen Fluorverbindungen zur Einspritzung durchgeführt. Die im Verlaufe dieser größeren Versuchereihe ausgeführten Gasanalysen werden im folgenden zur Erkennung von Gesetzmäßigkeiten bei der Aromatisierung (Einfluß von Katalysatorzusammensetzung und -träger, von Druck und Temperatur, Zusammenhänge mit Eigenschaften des Benzins usw. in verschiedenen Richtungen statistisch ausgewertet, da Einzelbestimmungen der Vergasung für derartige Schlussfolgerungen mit zu großen Unsicherheiten und Zufälligkeiten behaftet sind. Zum Vergleich werden nur Aromatisierungsversuche mit dem gleichen Ausgangsprodukt (Scholvener Verflüssigungsmittel 181) herangezogen, sodaß die Versuche untereinander vergleichbar sind.

Die Versuche wurden in senkrechten Ofen (Strömungsrichtung von oben nach unten) mit Vorheisschlangen ausgeführt. Das entspannte Produkt wurde in einer an den Ofen anschließenden Kolonne in Benzin - 165° und B-Mittel 181 165° zerlegt. Das Mittel 181 wurde im ungefähren Anfallverhältnis zurückgeführt. Die allgemeinen Versuchsbedingungen waren: Durchsatz 0,8-1,5.

Über die Versuche wird gesondert berichtet.

in allgemeinen 1,0 kg/Ltr. Kontakt und Stunde; Frischöl zu Rückführung meist wie 1 : 1 oder 60 : 40, 3 cbm Gas je kg Öl, es wurde nur mit Frischgas ohne Gaskreislauf gefahren. Schwefelzusatz 0,2 % P 471 oder 0. Die Versuche wurden mit geringem Durchsatz (0,25) mit Zusatz eines wasserstoffarmen Aromatisierungs-B-Mittels angefahren. Der Durchsatz wurde dann im allgemeinen im Verlauf von 1-2 Tagen unter Umstellung auf eigene Rückführung auf 2 erhöht, wobei die anfangs niedrigere Temperatur zur Erzielung einer Benzinkonzentration von möglichst 40 % im Abstreifer gleichfalls erhöht wurde.

Auswertung der Gasanalysen.

Tabelle 1.

Kontakt-träger	250 atm						600 atm					
	Zahl der Kont.	der Anal.	V/V + Bi	C ₄	Iso-C ₄	Arom.	Zahl der Kont.	der Anal.	V/V + Bi	C ₄	Iso-C ₄	Arom.
Aktive Ton-erde	5	11 (2)	21,2	25,5	17,4	41,9	1	4 (0)	22,6	—	—	40,2
Bleicherde	2	2 (0)	21,0	—	—	43,0	5	23 (11)	19,1	36,4	3,8	41,9
Synthetische Silikate	1	6 (1)	19,8	31,9	30,0	50,3	5	9 (4)	23,1	38,8	36,9	51,5
Insgesamt	8	19 (3)	20,7	27,5	21,6	44,7	11	36 (15)	20,5	37,0	33,2	44,1
Aktive Kohle s.Vgl.	1	14 (1)	20,5	10,5	10,2	59						

In obiger Tabelle sind die geprüften Kontakte nach ihrem Träger in Gruppen eingeteilt, die wiederum nach dem verwendeten Druck (250 bzw. 600 atm) unterteilt sind. Für jede Untergruppe sind angegeben: Anzahl der verschiedenen Kontakte, die eingebaut wurden; Anzahl der insgesamt ausgeführten Gasanalysen und (in Klammern) der C₄- und Iso-C₄-Bestimmungen; mittlere Vergasung bei diesen Analysen, bezogen auf Benzin - 165° + Vergasung; mittlerer C₄-Gehalt der Vergasung; mittlerer Iso-C₄-Gehalt im C₄ der Vergasung; mittlerer Aromatengehalt des Benzins. Am unteren Ende der Tabelle sind sämtliche Kontakte bei 250 sowie 600 atm

zusammengefaßt.

In den angehängten Kurvenblättern sind die Gasanalysen nochmals in verschiedener Richtung graphisch ausgewertet, und zwar auf Blatt 1 Vergasung in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Benzins bis 165° für jede Kontaktträgergruppe. Durch die Maßpunkte sind jeweils nach der Methode kleinster mittlerer Abweichung Geraden gelegt, die in der obersten Figur nacheinander zusammengefaßt sind.

Blatt 2 oben: Vergasung in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Benzins bis 165° für alle Kontakte zusammengefaßt.

unten: Vergasung in Abhängigkeit von der Kontakttemperatur.

Blatt 3 oben: Vergasung in Abhängigkeit von der Benzineistung

unten: Vergasung in Abhängigkeit von % bis 100 im Benzin.

Blatt 4 oben: Abhängigkeit des C_4 - und $iso-C_4$ -Gehaltes der Vergasung von der Temperatur für Bleicherdekontakte bei 600 atm

unten: Restbenzinoktanzahl in Abhängigkeit von % bis 100° im Benzin.

Ergebnisse der Auswertung.

1. Vergasung in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Benzins.

Betrachtet man die Vergasung lediglich in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Benzins, so besteht in der absoluten Höhe der Vergasung kein Unterschied zwischen der Fahrweise bei 250 und 600 atm. Hierzu ist zu bemerken, daß die Zusammensetzung der Vergasung, worauf weiter unten noch näher eingegangen werden soll, bei 600 atm etwas günstiger ist (mehr Butan in der Vergasung, mehr iso -Butan im Butan) und daß bei gleicher Gesamtvergasung das 600-atm-Benzin etwas mehr % bis 100° enthält. Allgemein steigt die mittlere Vergasung relativ stark mit dem Aromatengehalt des Benzins an. Dabei ist eine starke Abhängigkeit vom Kontaktträger zu beobachten. Bei gleich hoher Vergasung ist im Mittel der Aromatengehalt bei Kontakten auf aktiver Tonerde am kleinsten, bei Bleicherde etwas höher, noch höher bei synthetischen Silikaten und am höchsten bei Aktivkohle (Kontakt 7C19). Der Vergleich mit

zusammengefaßt.

In den angehängten Kurvenblättern sind die Gasanalysen nochmals in verschiedener Richtung graphisch ausgewertet, und zwar auf Blatt 1 Vergasung in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Benzins bis 165° für jede Kontaktträgergruppe. Durch die Messpunkte sind jeweils nach der Methode kleinster mittlerer Abweichung Geraden gelegt, die in der obersten Figur nochmals zusammengefaßt sind.

Blatt 2 oben: Vergasung in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Benzins bis 165° für alle Kontakte zusammengefaßt.

unten: Vergasung in Abhängigkeit von der Kontakttemperatur.

Blatt 3 oben: Vergasung in Abhängigkeit von der Benzinleistung

unten: Vergasung in Abhängigkeit von % bis 100 im Benzin.

Blatt 4 oben: Abhängigkeit des C_4 - und iso- C_4 -Gehaltes der Vergasung von der Temperatur für Bleicherdekontakte bei 600 atm

unten: Restbenzinzahlenzahl in Abhängigkeit von % bis 100° im Benzin.

Ergebnisse der Auswertung.

1. Vergasung in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Benzins.

Betrachtet man die Vergasung lediglich in Abhängigkeit vom Aromatengehalt des Benzins, so besteht in der absoluten Höhe der Vergasung kein Unterschied zwischen der Fahrweise bei 250 und 600 atm. Hierzu ist zu bemerken, daß die Zusammensetzung der Vergasung, worauf weiter unten noch näher eingegangen werden soll, bei 600 atm etwas günstiger ist (mehr Butan in der Vergasung, mehr iso-Butan im Butan) und daß bei gleicher Gesamtvergasung das 600-atm-Benzin etwas mehr % bis 100° enthält. Allgemein steigt die mittlere Vergasung relativ stark mit dem Aromatengehalt des Benzins an. Dabei ist eine starke Abhängigkeit vom Kontaktträger zu beobachten. Bei gleich hoher Vergasung ist im Mittel der Aromatengehalt bei Kontakten auf aktiver Tonerde am kleinsten, bei Bleicherde etwas höher, noch höher bei synthetischen Silikaten und am höchsten bei Aktivkohle (Kontakt 7C19). Der Vergleich mit

Aktivkohle wurde herangezogen, um eine Extrapolation der hier ermittelten Daten auf großtechnische Verhältnisse zu ermöglichen. Hierbei ist zu beachten, daß die 3 erstgenannten Kontaktträger fast gleiche Restbenzinqualität (nur abhängig von der Siedekurve), Aktivkohle aber eine schlechtere Restbenzinqualität ergeben. Bei einer mittleren Vergasung von 20 % kann bei Kontakten auf aktiver Tonerde im Mittel ein Benzin mit 38 Gewichts-% Aromaten, bei Bleicherdekontakten mit 42 % Aromaten und bei synthetischen Silikaten als Träger mit 51,5 % Aromaten erhalten werden, während 7019 etwa 59 % Aromaten liefern würde. Wegen des starken Anstieges der Vergasung mit dem Aromatengehalt des Benzins ist eine Steigerung der Aromatenbildung durch Kontaktänderungen unter Beibehaltung des Kontaktträgers teuer erkauft. Es ist vorteilhafter, zur Steigerung der Aromaten zu einem anderen Kontaktträger überzugehen, wobei synthetische Silikate zur Erzielung eines möglichst hohen Aromatengehaltes nächst A-Kohle am vorteilhaftesten erscheinen, während für die milde Aromatisierung bei 250 atm HF-behandelte Tonkontakte und bei 600 atm Bleicherdekontakte den Vorzug hoher Leistung aufweisen. Innerhalb der einzelnen Kontaktträgergruppen lassen sich, wie besonders geprüft wurde, keine Kontakte feststellen, die über den normalen Streubereich der Einzelanalysen hinaus vom Mittelwert ihrer Gruppe abweichen, auch nicht in den Fällen, in denen mehrere Analysen bei dem gleichen Kontakt vorliegen. Die Vergasung - Aromaten - Beziehung scheint danach durch den Träger allein weitgehend bestimmt zu sein, und insbesondere scheint es nicht möglich, durch geeignete Zusätze auf dem Träger eine wesentlich günstigere Beziehung zu erhalten. Nach unseren Versuchen, die noch nicht in die statistische Auswertung mit aufgenommen sind, verhalten sich Tonkontakte mit 10 bis 20 % Zusatz von Kieselsäure, Bleicherde, ZnO oder MgO hinsichtlich der Vergasung - Aromatenbeziehung praktisch wie reine Tonerdekontakte, d.h. die mangelfähig in ihnen überwiegende Komponente bestimmt in diesen Mischkatalysatoren die Höhe der Vergasung.

2) Vergasung in Abhängigkeit von der Ofentemperatur.

Die mittlere Vergasung steigt unterhalb einer Ofentemperatur von 26 mV langsam, oberhalb dieser Temperatur rascher an. Die hier gefundenen Mittelwerte liegen

für eine Temperatur von	25	25,5	26	26,5	27 mV
bei	18,4	18,7	19,0	20,4	22,5 %

Gleichzeitig sinken sowohl der Gesamtbutangehalt der Vergasung wie der Isobutangehalt des Butans der Vergasung stark mit steigen der Temperatur, wie für Bleicherdekontakte bei 250 atm in der oberen Figur auf Kurvenblatt 4 veranschaulicht ist. Die nachteiligen Einflüsse der Temperatur auf die Vergasung werden dabei durch eine eventuelle Zunahme der leichten Anteile (% bis 1000) und der Aromaten im Benzin nicht genügend kompensiert, sodass eine Fahrweise bei möglichst tiefer Temperatur am vorteilhaftesten ist. Der Butangehalt der Vergasung sinkt zwischen 25 und 26,5 mV von 50 auf 35 %, der Isobutangehalt des Butans gleichzeitig von 49 auf 28 %. Butan- und Isobutangehalt der Vergasung bei der 600 atm-Benzinierung von vorhydriertem Steinkohleverflüssigungsmittel 181 bei 19,5 mV passen gut in diese Temperaturabhängigkeit hinein (s. Kurve), die als praktisch linear angesehen werden kann.

3) Zusammensetzung der Vergasung (vgl. Tabelle 1).

Sowohl der Butan- als auch der Isobutangehalt der Vergasung ist anscheinend bei 600 atm etwas höher als bei 250 atm. Bei Beurteilung der Zahlenangaben in der Tabelle ist allerdings die relativ große Unsicherheit der C_4 - und iso- C_4 -Bestimmungen zu berücksichtigen. Mit Sicherheit werden C_4 - und iso- C_4 -Gehalt bei 600 atm aber günstiger sein, wenn man, was bei 600 atm möglich ist, bei etwas tieferer Temperatur fährt als bei 250 atm. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kontaktträgergruppen hinsichtlich der Vergasungszusammensetzung sind ebenfalls nicht allzugroß. Sowohl C_4 - als auch iso- C_4 -Gehalt sind anscheinend bei Tonerde am niedrigsten, bei Bleicherde am höchsten. Den nur verhältnismäßig kleinen Unterschieden entspricht auch die Beobachtung, daß sich bei Betrachtung der Oktanzahlen der Restbenzine (bezogen auf gleiche Siedekurve (s. Kurvenblatt 4 unten) keine Kontaktträger-

gruppe mit Sicherheit herausläßt, da ja im allgemeinen Isomerisierungsgrad des Butans und des Benzins parallel gehen³⁾. Auch ein Vorteil der 600-atm-Fahrweise bezüglich der Restbenzinqualität ist nur insoweit festzustellen als bei 600 atm die Restbenzine im Mittel mehr klopfeste, leichte Anteile enthalten. Die 7019-Benzine sind deutlich schlechter.

Zusammenhänge zwischen Vergasung, Benzinleistung und Benzinsiedekurve.

Einfache Zusammenhänge zwischen Höhe der Vergasung und Benzinleistung oder Vergasung und Benzinsiedekurve bestehen nicht (vgl. Kurvenblatt 3). Wohl aber zeigt sich, daß bei gleicher Vergasung bei 600 atm im allgemeinen eine höhere Benzinleistung erreicht wird und ebenfalls bei 600 atm bei Bleicherdekontakten, bei den übrigen Kontaktträgergruppen allerdings nicht angesprochen, mehr leichte Anteile im Benzin bei gleich hoher Vergasung erhalten werden können. Letzteres bedeutet eine Fortsetzung der günstigeren Vergasungsverteilung in den Benzinsbereich hinein bei 600 atm.

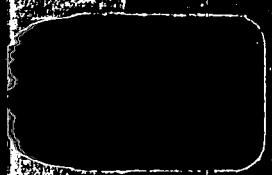
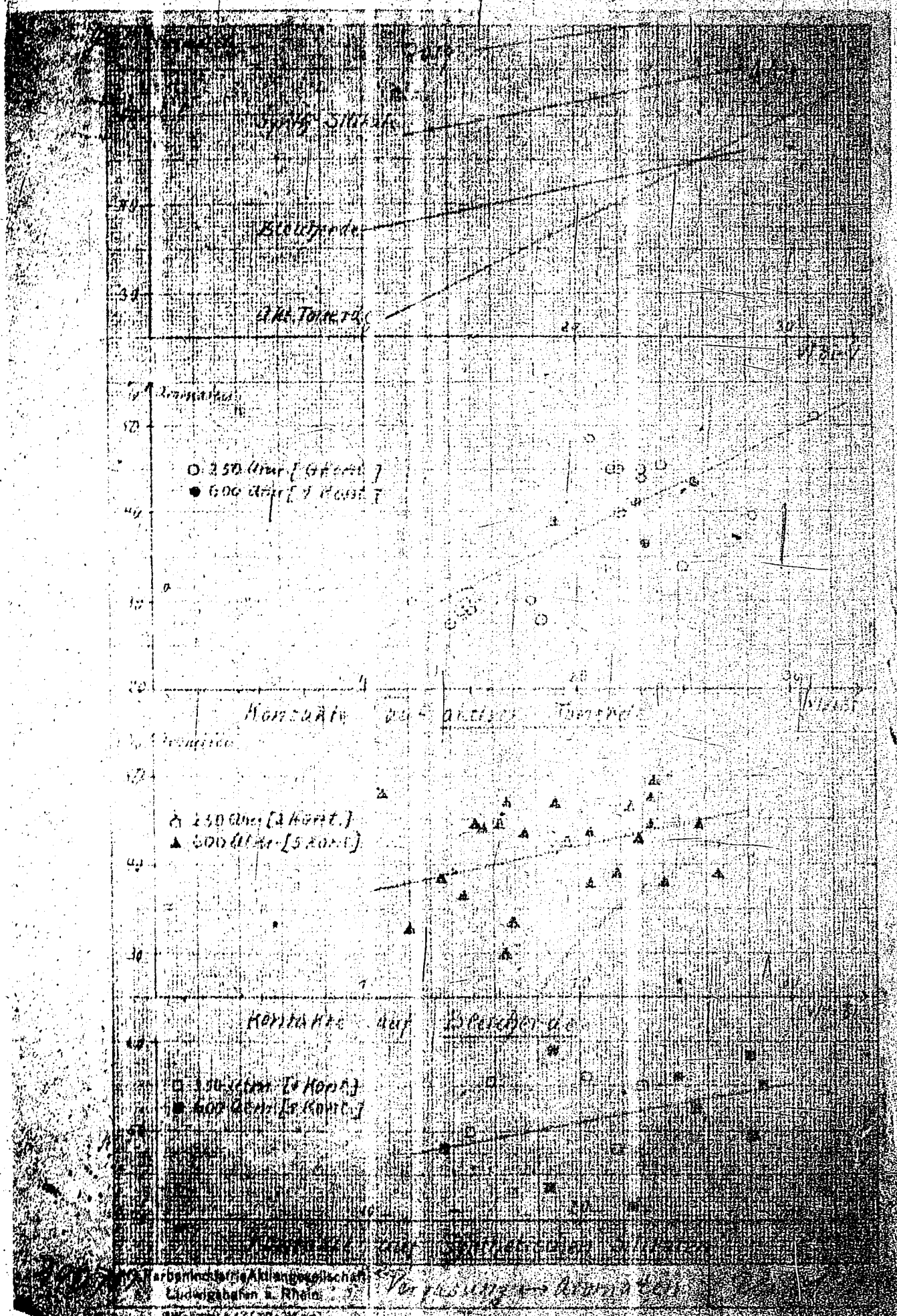
Die hier wiedergegebenen Schlußfolgerungen sind, soweit vergleichbar, in Übereinstimmung mit ähnlichen Folgerungen im Ber. 18 506 1 von Dr. Günther vom 10. April 41. Die dortige Folgerung „bei 600 atm geringere Vergasung und weniger Aromaten als bei 250 atm“ steht nicht im Widerspruch zu der hier abgeleiteten Folgerung „bei gleichem Aromatengehalt bei 600 und 250 atm gleich hohe Vergasung“.

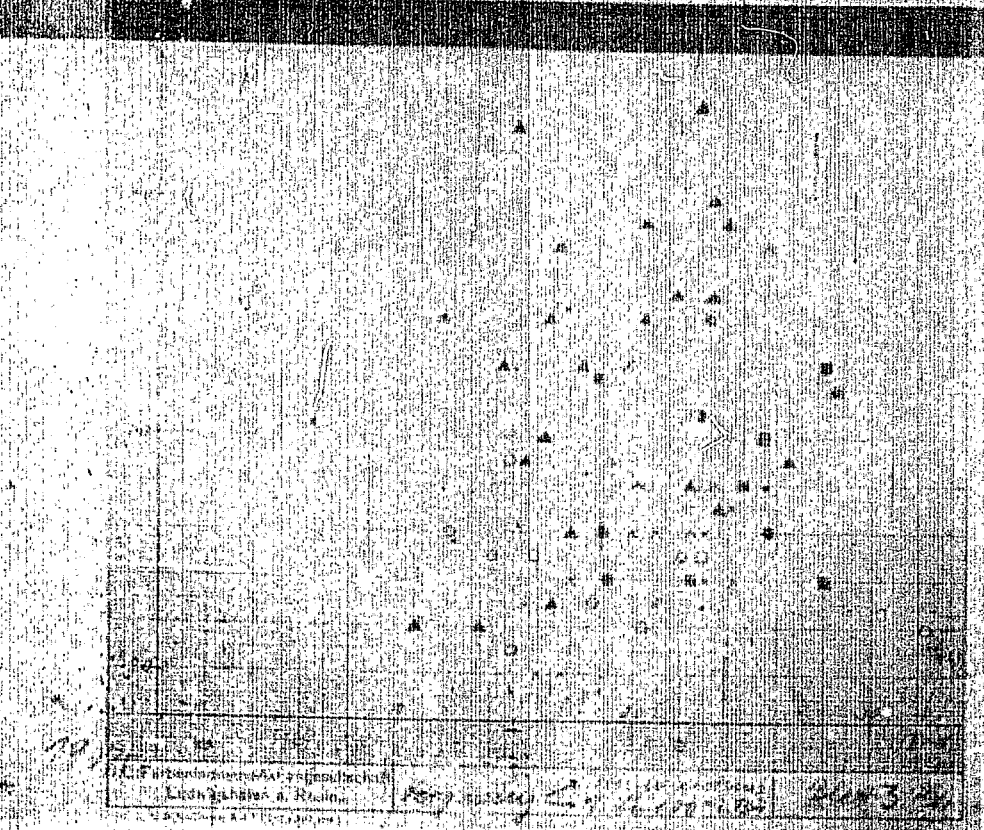
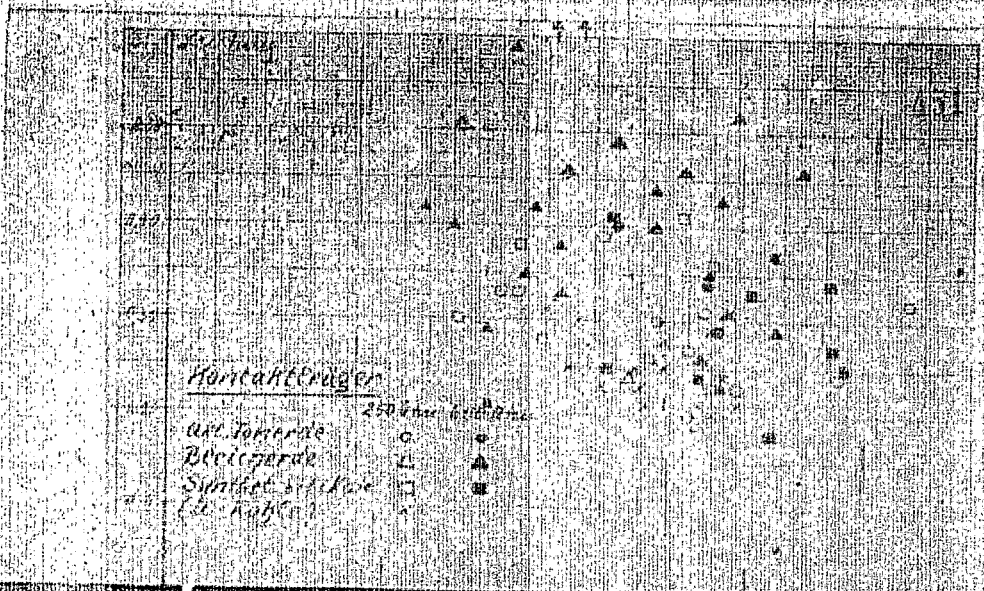
Gemeinsam mit
Dr. Donath
" Hornenmacher
" Meier

gez. Reitz

4 Kurvenblätter.

Da die untersuchten Restbenzine von Tonerdekontakten durchweg weniger % bis 100° hatten, scheint es bei Betrachtung der Meßpunkte möglich, daß die Restbenzine bei Tonerdekontakten etwas schlechter sind als bei Bleicherde- und Silikatkontakten.





C

D

A

X

S

A
R
C
H
I
V

TITLE PAGE

13. Ursachen für Qualitätsunterschiede von Restbenzinen aus Aromatisierung von Steinkohleverflüssigung.
Reasons for differences in quality between rest gasolines from the aromatisation of bituminous coal liquefaction.

Frame Nos. 453 - 462

Arbeit Nr. 453
L. 5/3

Prof. Dr. H. H. G. Meyer
*Arbeitsgruppe für
physikalische Chemie
an der Universität
Göttingen*

April 1941

453

(13)

Ursachen für die großen Unterschiede von Restbenzinen
bei der Aromatisierung von Bleibehlersverflüchtigung.

Zusammenfassung.

1. Für die von 1 bis 10 eines Restbenzins bei Aromatisierungs-
versuchen, gemessen bei 0,2 Meter Abstand vom Heizrohr, sind 3 Faktoren
aufzuzählen:

a) die Siedekurve dieses Restbenzins

b) der Naphten- und Paraffinanteil des Restbenzins

c) der Isolationsgrad der Paraffine des Restbenzins.

2. Der Verlauf der Siedekurve wurde festgestellt, indem bei
10 Restbenzinen die 0,2 Meter im Abstand von der Heizfläche an
100°C siedende Anteile aufgetragen wurde. Zwischen 15 und
100°C steigt die 0,2 im Mittel von 52 auf 75.
(Kurvebild 1).

3. Die Siedekurve des Restbenzins wird durch die Art des
Kontaktes wesentlich beeinflusst. Kohlekontakte geben Restbenzine
mit dem wenigsten 100°C, etwas höher liegen die Tonerdekontakte
und wesentlich höher Teflonkontakte.

4. Die 0,2 eines Restbenzins ist um so höher, je mehr es
Naphtene enthält. Für die Naphtene bis 150°C kann 0,2 bis 75
angenommen werden. Für die Paraffine ergibt sich daraus je nach Iso-
merisationsgrad 0,2 bis 35 (Ableitung Tabelle 1).

Auch dieser Verlauf ist kontaktbedingt, indem stärker
überhöhte Kontakte bei hoher Aromaten im Restin und sehr Napht-
ene in Restin enthalten.

5. Aus der Molekulargewichtszahl der Restbenzine und der Oktanzahl
kann durch Simulation, die 0,2 für die Naphtene eine 0,2 für
die Paraffine errechnet werden. Trotz der diese in Abhängigkeit
von Siedepunkten (Siedepunkte) sind, so sieht man, da umso
weniger 0,2 der Restbenzine erhalten werden, je mehr das Restbenzin

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

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

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

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

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

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

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

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

Sowohl die Siedekurve des Restbenzins als auch das Naphthen : Paraffinverhältnis und der Isomerisierungsgrad der Paraffine sind wesentlich durch Kontaktzahl oder die Wahl der Hydrierbedingungen zu beeinflussen.

A) Einfluss der Kontakt-Träger auf die Restbenzingqualität

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

1.) Siedekurve u. d. O. Z. von Restbenzin

Sämtliche Punkte des Diagramms liegen auf einem ziemlich schmalen Band; mit dem % Gehalt an bis 10000 siedenden Anteilen steigt auch die O. Z. um. Es wurden ungefähr erhalten:

bei 20% bis 1.000	Stktnzahl	75 ± 4
" 30% "	"	61 ± 4
" 40% "	"	66 ± 4
" 50% "	"	70 ± 3
" 60% "	"	72 ± 3
" 70% "	"	75 ± 1 (nur 1 Wert)

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

2.) Restbenzinqualität in Abhängigkeit vom verwendeten Kontakt

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

- Kohlekontakte durch liegendes Kreuz.
- Tonerdekontakt durch stehendes Kreuz.
- Terrankontakte durch Kreis.
- Mischkontakte durch Zueinanderschieben der entsprechenden Symbole.

Das Diagramm weist folgende Gesetzmäßigkeiten:

1.) Betrachtet man die Gruppe der 1600- bzw. die der 1800-Bonnie für sich, so haben die Kohlekontakte Restbenzins die geringsten Gehalt an tiefsiedenden Anteilen, darauf folgen die Tonkontakte-Restbenzins und die Restbenzins von Terrankontakten haben die meisten % < 1000. Damit ist ein Einfluss des Kontaktträgers auf die Siedekurve (und damit auf die O. Z.) des Restbenzins festgestellt.

2.) Betrachtet man die einzelnen Punkte des Diagramms hinsichtlich ihrer Lage zu drei vorgezogenen Linien, die eine ungefähre Mittelwertkurve über alle Punkte darstellen soll, so zeigt sich:

- a) Sämtliche Kontaktkontakte liegen unter der Kurve.
- b) Die Terrana- und Pueris-Kontakte liegen meist über der Kurve, die Terranakontakte jeweils höher als die Isomerdekontakte.

Diese scheinbar kontaktspezifische Streuung kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden:

- 1.) Verschiedenheiten im Naphthen : Paraffin-Verhältnis in den Restbenzinen.
- 2.) Verschiedenheiten im Isomerisierungsgrad der Paraffine der Restbenzine.

Zu 1.) Die Naphthen : Paraffin-Verhältnisse in den Restbenzinen sind bekannt. Wie im Abschnitt 5 erläutert wird, kann man für die Naphthene aus CV 5 Oktanwert Motor 75 einsetzen. Vermutlich gilt diese Zahl auch für die Naphthene bei anderen Kontakten, da zwischen den niederen Naphthenen (bis mit 8 C-Atomen) nur geringe Unterschiede in der O.Z. bestehen. Durch Rechnung kann man so den unterschiedlichen Naphthengehalt der Restbenzine berechnen und eine O.Z. der Paraffine im Restbenzin berechnen.

Zu 2.) Trägt man diese errechnete O.Z. der Paraffine in einem Diagramm in Abhängigkeit vom γ -Gehalt bis 10 °C der Restbenzine (genau genommen müsste die Siedekurve der Paraffine allein bestimmt werden) auf, so sind Abweichungen von der Mittelwertkurve als reiner Isomerisierungseffekt zu deuten.

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

1.) Wie zu erwarten, sind die Oktanzahlen der Paraffine vom Siedeverhalten (charakterisiert durch $\gamma = 100^\circ$ im Restbenzin) noch stärker abhängig als die Oktanzahlen der gesamten Restbenzine. Die berechneten O.Z. erstrecken sich über einen Bereich von 4 bis 77.

2.) Durch die Gesamtzahl der Punkte läßt sich eine Linie legen, die nach steigendem $\gamma = 10^\circ$ zu in der Oktanzahl ansteigt und im ganzen etwas tiefer als eine gedachte Mittelwertlinie liegt. Durch diese Linie wird die Fläche des Diagramms in zwei

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

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

Von den 8 Punkten, die reine Tonerde-Kontakte bezeichnen, liegen 5 im Gebiet der schlechteren Isomerisierung.

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

B) Zur Oktanzahl der Paraffine und der Naphthene in einem Restbenzin aus CV₂b.

(vgl. die Diagramme IIIa und IIIb).

Ein Restbenzin aus CV₂b (R 1) hatte bei 34 % - 100°C die O. Z. 59 (Punkt A des Diagramms IIIa). Es enthielt 26 % Paraffine und 74 % Naphthene. Das Benzin wurde über Ni-W-S dehydriert und aus dem Anfall die Aromaten durch Extraktion entfernt. Das übrigbleibende Restbenzin (R 2) hatte bei 39 % - 100°C die O. Z. 51 (Punkt B). Es enthielt 47 % Paraffine und 53 % Naphthene. R 2 wurde ebenso wie R 1 behandelt. Das übrigbleibende Restbenzin (R 3) hatte bei 51 % bis nur mehr O. Z. 45 (Punkt C). Es enthielt 69% Paraffine und 31% Naphthene. Nunmehr wurde die O. Z. der Benzine R 2 und R 3 auf Benzine mit der Siedekurve von R 1, aber den Zusammensetzungen von R 2 und R 3 korrigiert. Zu diesem Zwecke wurde die in Abschnitt A festgestellte Abhängigkeit der O. Z. des Restbensins vom Gehalt an bis 100°C siedenden Anteilen benutzt (vgl. Kurventlatt I). Durch die Punkte B und C wurde je eine Kurve (gebrochen) parallel zur Mittelwertskurve des Kurvenblattes I gezogen. Diese Kurven schneiden die Gerade (34 % - 100°C) bei O. Z. 48 (für R 2) und O. Z. 35 (für R 3). Damit sind jetzt für

Drei 7019-Restbenzine, die 26 bzw. 47 bzw. 5 % Paraffine enthalten, angenäherte Oktanzahlen gefunden. Trägt man nun die für 34 % - 100 erhaltenen Oktanzahlen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf (Diagramm IIIb), so sieht man, daß sie auf einer Geraden liegen. Die Gerade schneidet „100 % Naphthen“ bei 79, „100 % Paraffine“ bei 18. Diese Werte scheinen nach den bisherigen Annahmen über die 7019-Aromatisierung als recht vernünftig; sie bestätigen, daß die Vernachlässigung einiger Tatsachen, die rechnergemäß nicht erfaßt werden konnten (Siedekurve der Paraffine-Siedekurve des Restbenzins gesetzt, Anreicherung von Ring-Naphthenen infolge Verschwindens von 6 Ringnaphthen nicht berücksichtigt, Verschwinden von Paraffinen durch Vergasung nicht berücksichtigt), das Ergebnis nicht entscheidend beeinflusst hat.

Eine weitere Kontrolle des Wertes 18 für die O.Z. Motor der Paraffine des CV₂b-Restbenzins mit 34 % - 100 gibt das Kurvenblatt 2. Legt man dort durch die Punkte, die die Kohle-Kontakte bezeichnen, eine Kurve, so schneidet diese die Gerade 34 % - 100 bei O.Z. 28. Die Übereinstimmung zwischen 18 und 28 muß in Anbetracht der Ungenauigkeiten, mit denen die beiden (weitgehend unabhängigen!) Rechnungen belastet sind, als gut bezeichnet werden. Man kann danach schätzen, daß die Paraffine gleichen Siedebereichs von Terrana-Kontakten eine um ca. 7 Punkte höhere O.Z. haben als die von Kohlekontakten. Da die Restbenzine im allgemeinen ca. 30 % Paraffine enthalten, würde der Isomerisierungseffekt allein in der Restbenzinoktanzahl einen Unterschied von nur 2 Punkten zwischen Terrana- und Kohle- (bzw. Ton-) Kontakten bedingen. Im allgemeinen bestehen nur zwischen Terrana- und Kohle-Kontakten ca. 10 Punkte Unterschied. Diese können auf Grund der vorstehend gewonnenen Erkenntnisse wie folgt aufgeteilt werden:

- 40 % beruhen auf Unterschieden in der Siedekurve
- 40 % beruhen auf Unterschieden im Naphthen : Paraffin-Verhältnis
- 20 % beruhen auf Unterschieden in der Isomerisierung.

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

3 Kurvenblätter.

