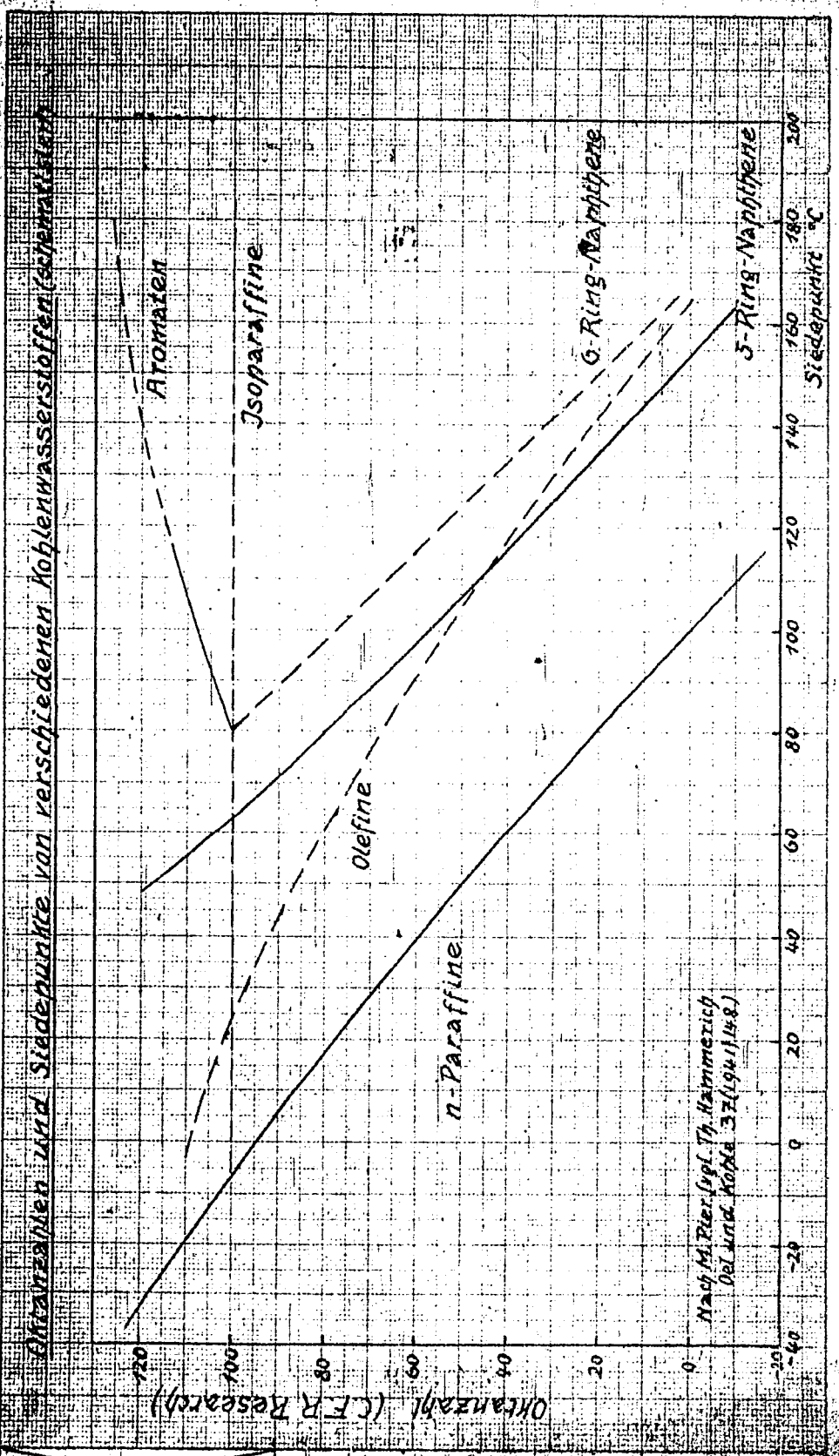


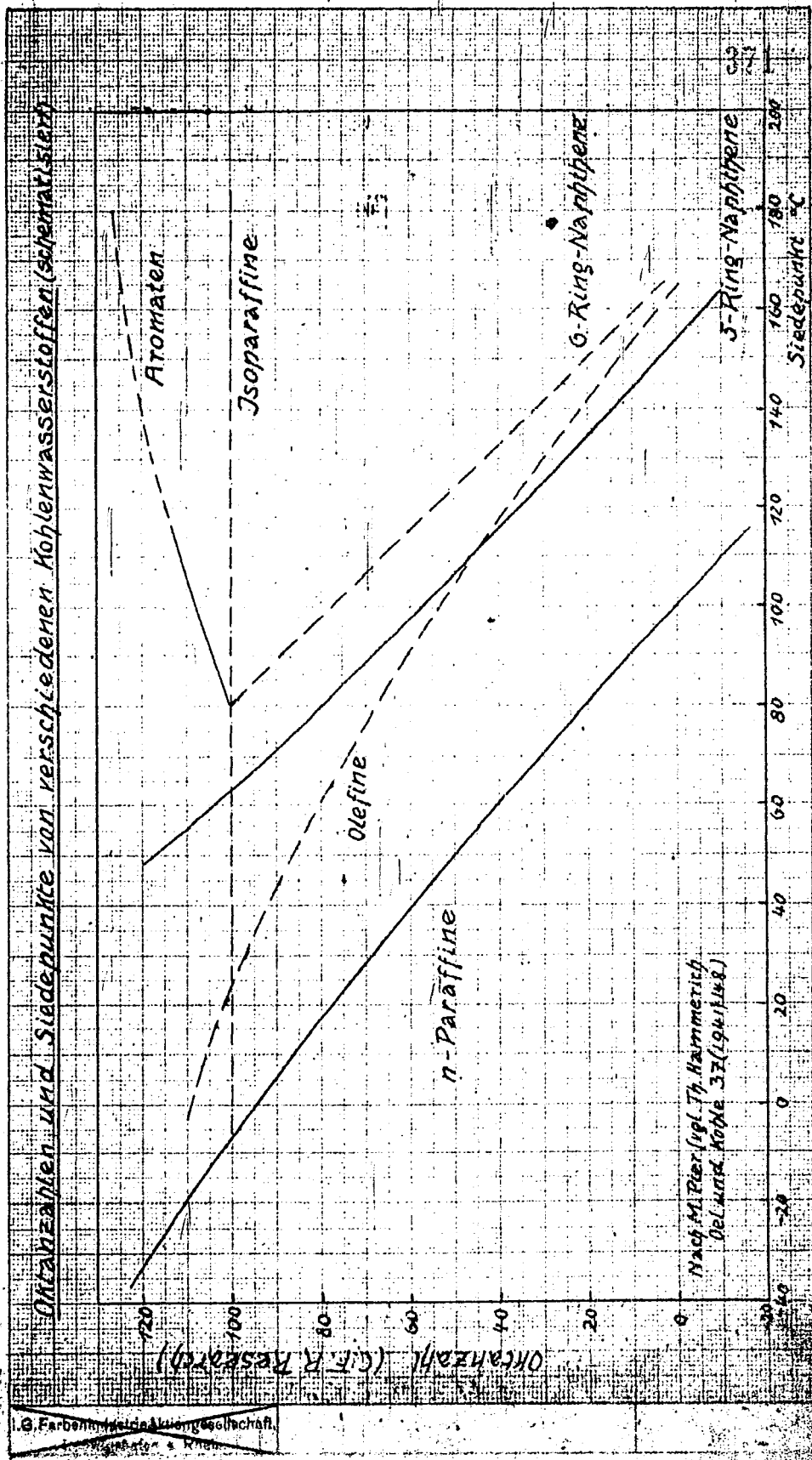
Nach M. Pier (vgl. Th. Hammerich
; Del und Kohle 37 (1941) 148)

I.G. Farbenindustrie AG, Ludwigshafen a. Rhein



Nach M. Pier: (vgl. Th. Hammerich
 Del. und. Kpda. 37 (1904/148))

Ordnungszahlen und Siedepunkte von verschiedenen Kohlenwasserstoffen (schematisch)



Nach M. Pier (vgl. Th. Hammerich
 Del. und. No. 32 (194/148))

Arbeitsblatt		Paraffin-Kohlenwasserstoffe					2 - 1	
Bezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz- pkt. °C	Siedepkt. C bei 760 mm	Dichte d. 20°C	Krit. Tp. °C	Krit. Dr. ata	
Methan	C ₁ H ₄	16	-182,5	-161,5	0,424 ¹⁾	-82,5	46	
Ethan	C ₂ H ₆	30	-183	-88,5	0,546 ¹⁾	35	49	
Propan	C ₃ H ₈	44	-187	-42	0,582 ¹⁾	96	45	
Butane:	C ₄ H ₁₀	58						
n-Butan			-138,5	- 0,5	0,602 ¹⁾	153	35,5	
Isobutan			-159,5	- 12	0,595 ¹⁾	134	36,5	
Pentane:	C ₅ H ₁₂	72						
n-Pentan			-129,5	+ 36	0,626	197	33	
2-Methylbutan (Isopentan)			-159,5	+ 28	0,620	188	33	
2,2-Dimethylpropan (Neopentan)			- 16,5	+ 9,5	0,613 ²⁾	184	33	
Hexane:	C ₆ H ₁₄	86						
n-Hexan			- 94	69	0,659	235	30	
2-Methylpentan			-153,5	60	0,656	228	-	
3-Methylpentan			-118	63	0,664	227	32	
2,2-Dimethylbutan			- 98	49,5	0,649	212,5	-	
2,3-Dimethylbutan			-129	58	0,662	227	31	
Heptane:	C ₇ H ₁₆	100						
n-Heptan			- 90,5	98,5	0,684	267	27	
Isoheptane			-125 bis -25	79-93	0,675-0,699	248-268	27-29	
Oktane:	C ₈ H ₁₈	114						
n-Oktan			- 57	125,5	0,703	296	25	
2,2,3-Trimethyl- pentan			-	110,5	0,716	285	-	
2,2,4-Trimethyl- pentan ("Isooktan")			-107,5	99,5	0,692	268	-	
übrige Isooktane			-111 bis +104 ⁶⁾	106,5-119	0,696-0,726	271-293	-	
Nonane:	C ₉ H ₂₀	128						
n-Nonan			- 53,5	150,5	0,718	323	23	
Isononane			-	122,5-144	0,705-0,753	293-318	-	
Dekane:	C ₁₀ H ₂₂	142						
n-Dekan			- 29,5	174	0,730	330	21,5	
Isodekane			-	147-168	0,721-0,755	-	-	
n-Hendekan	C ₁₁ H ₂₄	156	- 25,5	196	0,740	369	20	
n-Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	170	- 9,5	216	0,749	391	18,5	
n-Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	198	+ 5,5	251	0,767	429	16,5	
n-Hexadekan (Cetan)	C ₁₆ H ₃₄	226	+ 18	280	0,775 ³⁾	461	15	
n-Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈	254	+ 28	308	0,777 ³⁾	490	14	
n-Eikosan	C ₂₀ H ₄₂	282	+ 36,5	205 ⁴⁾	0,778 ³⁾	500	13,5	
n-Pentakontan	C ₂₅ H ₅₂	352	+ 53,5	259 ⁴⁾	-	-	-	
n-Triakontan	C ₃₀ H ₆₂	422	+ 66	304 ⁴⁾	0,778 ³⁾	593	10	
n-Pentatriakon- tan	C ₃₅ H ₇₂	492	+ 74,5	331 ⁴⁾	0,781 ³⁾	-	-	
n-Pentakontan	C ₅₀ H ₁₀₂	702	+ 92	421 ⁴⁾	0,794 ³⁾	708	7	

- 1) am Siedepunkt
- 2) bei 0°
- 3) am Schmelzpunkt / Flüssigkeit
- 4) bei 15 mm Hg
- 5) glasig bei tiefen Temperaturen.
- 6) + 104° = Hexamethyläthan.

Arbeitsblatt	Olefine (und Acetylene)					2 - 2	
Bezeichnung	Formel	Mol. Bew.	Schmelz-pkt. °C	Siedepkt. °C bei 760 mm	Wichte b. 20 °C	Krit. Tp. °C	Krit. Pr. ata
Monoolefine							
Athylen	C_2H_4	28	-169,5	-102,5	0,610 ¹⁾	+10	51
Propylen	C_3H_6	42	-185	- 47,5	0,610 ¹⁾	92	45
Butylene:	C_4H_8	56					
Butylen-1			-190	- 6,5	0,626 ¹⁾	144	-
cis-Butylen-2			-139,5	+ 3,5	-	-	-
trans- " -"			-106	+ 1	-	-	-
Isobutylen			-140,5	- 6,5	0,627 ¹⁾	154	-
Pentene (Amylene):	C_5H_{10}	70					
Penten-1			-	+ 30	0,643	201	40
übrige Pentene			-	+20 bis 38,5	0,631-0,660	192	~34
Hexene (Hexylene):	C_6H_{12}	84					
H exen-1			-138	+ 63,5	0,675	243,5	-
übrige H exene				+41 bis 73,5	0,652 bis 0,705	-	-
Heptene (Heptylene):	C_7H_{14}	98					
Hepten-1			-119	+ 93	0,697	-	-
übrige Heptene			-	+72 bis 99	0,682-0,722	-	-
Oktene (Oktylene):	C_8H_{16}	112					
Okten-1			(- 104) ⁶⁾	122,5	0,716	305	-
übrige Oktene			-	100-126	0,705-0,739	-	-
Nonen-1	C_9H_{18}	126	-	146	0,731	-	-
Deken-1	$C_{10}H_{20}$	140	-	171	0,744	-	-
Dodäken-1	$C_{12}H_{24}$	168	(-31) ⁶⁾	213	0,760	-	-
Tetradäken-1	$C_{14}H_{28}$	196	(-12) ⁶⁾	125,4	0,773	-	-
Hexadäken-1 (Ceten)	$C_{16}H_{32}$	224	+ 4	155,4	0,784	-	-
Oktadäken-1	$C_{18}H_{36}$	252	+18	179,4	0,789	-	-
Diolfine							
Propadien (Allen)	C_3H_4	40	-136	-34,5	0,663 ¹⁾	121	-
Butadien-1,3	C_4H_6	54	-108,5	- 4,5	0,650 ¹⁾	-	-
Pentadiene:	C_5H_8	68					
Pentadien-1,3 (Piperylen)			-	+42	0,682	-	-
2-Methylbutadien-1,3 (Isopren)			-147	+34	0,681	-	-
Hexadiene:	C_6H_{10}	82					
2,3-Dimethylbutadien-1,3			- 76	+69	0,726	-	-
Acetylene:							
Acetylen	C_2H_2	26	- 82	-83,5 ⁵⁾	0,618 ³⁾	40	62
M ethylacetylen (Allylen)	C_3H_4	40	-101,5 ⁵⁾	-23,5	0,617 ¹⁾	122	-
Dimethylacetylen	C_4H_6	54	(-24) ⁵⁾	+27	0,694 ²⁾	215,5	-
Diacetylen	C_4H_2	50	-36,5	+10,5	0,736	-	-

- 1) am Siedepunkt
- 2) bei 0
- 3) am Schmelzpunkt / Flüssigkeit
- 4) bei 15 mm Hg
- 5) Sublimationspunkt
- 6) werte in Klammern weniger genau.

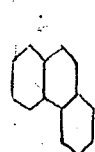
Arbeitsblatt		Naphthene und aromatische Kohlenwasserstoffe					2 - 3	
Bezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz- pkt. °C	Siedepkt. °C bei 760 mm	Dichte b. 20 °C	Krit. T. °C	Krit. Dr. ata	
Naphthene								
Zyklopentan	C ₅ H ₁₀	70	-94,5	+49,5	0,746	-	-	
Zyklohexan	C ₆ H ₁₂	84	+6	+81	0,778	281	40	
Zykloheptan	C ₇ H ₁₄	98	-12 bis -13	118	0,810	-	-	
Methylzyklopentan	C ₆ H ₁₂	84	-142	72	0,749	-	-	
Athylzyklopentan	C ₇ H ₁₄	98	-138	103,5	0,766	-	-	
Dimethylzyklopentane	C ₇ H ₁₄	98	-62 bis -136	88 - 99	0,749-0,772	-	-	
Propylzyklopentan	C ₈ H ₁₆	112	-121	131	0,777	-	-	
Methylzyklohexan	C ₇ H ₁₄	98	-126,5	100,5	0,769	301,5	-	
Athylzyklohexan	C ₈ H ₁₆	112	-129	132	0,788	-	-	
Dimethylzyklohexane	C ₈ H ₁₆	112	-34 bis -89,5	119 - 130	0,764-0,797	-	-	
Propylzyklohexan	C ₉ H ₁₈	126	-94,5	154,5	0,793	-	-	
cis - Dekahydronaphthalin (Dekalin)	C ₁₀ H ₁₈	138	{-45} 2)	193	0,896	-	-	
trans - " " "	C ₁₀ H ₁₈	"	{-33} 3)	185	0,871	-	-	
Ungesättigte Naphthene								
Zyklopentan	C ₅ H ₈	68	-98	44,5	0,772	-	-	
Zyklohexen	C ₆ H ₁₀	82	-80	83	0,810	-	-	
Zykloheptadien	C ₇ H ₁₀	66	-85	41	0,798	-	-	
Aromatische Kohlenwasserstoffe.								
Benzol	C ₆ H ₆	78	+5,5	80	0,879	289	48	
Benzolderivate:								
Toluol	C ₇ H ₈	92	-95	111	0,867	321	41,5	
O-Xylol	C ₈ H ₁₀	106	-25	144	0,880	358	37	
m- " "	"	"	-47,5	137	0,866	346	36	
p- " "	"	"	+13	138,5	0,861	344	35	
Athylbenzol	"	"	-93	136	0,867	346	36	
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	C ₉ H ₁₂	120	-45	165	0,865	368	33	
1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol)	"	"	-44	169	0,876	381	33	
1,2,3-Trimethylbenzol (Hemimellitol)	"	"	-25	176	0,895	-	-	
Propylbenzol	"	"	-89	159	0,863	366	32	
Isopropylbenzol (Cumol)	"	"	-96	152,5	0,858	363	32	
Diäthylbenzole	C ₁₀ H ₁₄	134	-	177-183	0,862-0,861	-	-	
Butylbenzole	"	"	-	169-183	0,861-0,867	-	-	
Diphenyl	C ₁₂ H ₁₀	154	71	254	-	528	41	

- 1) bei -40°C
 2) bei 0°C
 3) Werte in Klammern weniger genau.

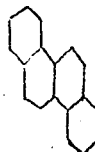
Arbeitsblatt		Aromatische Kohlenwasserstoffe (Fortsetzung)					2 - 4	
Bezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz- pkt. °C	Siedepkt. °C bei 760 mm	Dichte b. 20 °C	Krit. T. °C	Krit. Dr. ata	
Kondensierte Aromaten:								
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	128	80	218	1,145	476,5	39	
α-Methylnaphthalin	C ₁₁ H ₁₀	142	-31	238,5	1,025	-	-	
β- " "	"	"	-34	241	1,029	-	-	
Tetrahydronaphthalin (Tetralin)	C ₁₀ H ₁₂	132	-30	207	0,971	-	-	
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	178	215	342	1,147	-	-	
Phenanthren	"	"	96	340	0,977	-	-	
Chrysen	C ₁₈ H ₁₂	228	251	448	-	-	-	
Pyren	"	"	156	404	-	-	-	
Coronen	C ₂₄ H ₁₂	300	429-430	-	-	-	-	
Acenaphthen	C ₁₂ H ₁₀	154	96	281	-	530	-	
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	166	103	298	0,915	-	-	
Fluoranthen	C ₁₆ H ₁₄	206	110	-	-	-	-	



Anthracen



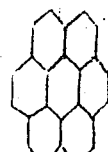
Phenanthren



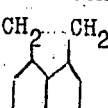
Chrysen



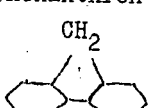
Pyren



Coronen



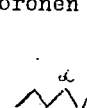
Acenaphthen



Fluoren



Fluoranthen



Naphthalin

Literatur:

Paraffinkohlenwasserstoffe, Olefine und Naphthene nach G. Egloff: Physical Constants of Hydrocarbons Bd. I - II New York 1939/1940 bzw. einige neuere Daten über Paraffine nach A.W. Francis, Ind. and Engin. Chem., Ind. Edit. 33 (1941) 554, Aromatische Kohlenwasserstoffe nach A.L. Ward and S.S. Kurtz, Ind. and Engin. Chem., Analyt. Ed. 10 (1938) 560 und nach M.P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, New York 1939.

Kritische Daten nach Landolt-Börnstein, ergänzt nach M.P. Doss.

376 *Janze*

Arbeitsblatt		Paraffin-Kohlenwasserstoffe					201	
Bezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz-pkt. °C	Siedepkt. °C bei 760 mm	Dichte b. 20 °C	Krit. T.p. °C	Krit. Dr. ata	
Methan	$C_1 H_4$	16	-182,5	-161,5	0,424 ¹⁾	-82,5	46	
Ethan	$C_2 H_6$	30	-185	-88,5	0,546 ¹⁾	35	49	
Propan	$C_3 H_8$	44	-187	-42	0,582 ¹⁾	96	45	
Butane:	$C_4 H_{10}$	58						
n-Butan			-138,5	0,5	0,602 ¹⁾	153	35,5	
Isobutan			-159,5	12	0,595 ¹⁾	134	36,5	
Pentane:	$C_5 H_{12}$	72						
n-Pentan			-129,5	36	0,626	197	33	
2-Methylbutan (Isopentan)			-159,5	28	0,620	188	33	
2,2-Dimethylbutan (Neopentan)			-16,5	9,5	0,613 ²⁾	184	33	
Hexane:	$C_6 H_{14}$	86						
n-Hexan			5	69	0,659	235	30	
2-Methylpentan			-155,5	60	0,656	228	-	
3-Methylpentan			-118	63	0,664	227	32	
2,2-Dimethylbutan			-98	49,5	0,649	212,5	-	
2,3-Dimethylbutan			-129	58	0,662	227	31	
Heptane:	$C_7 H_{16}$	100						
n-Heptan			-90,5	98,5	0,684	267	27	
Isoheptane			-125 bis -25	79-93	0,675-0,689	248-268	27-29	
Oktane:	$C_8 H_{18}$	114						
n-Oktan			-57	125,5	0,703	296	25	
2,2,3-Trimethylpentan			-	110,5	0,716	285	-	
2,2,4-Trimethylpentan ("Isooktan")			07,5	99,5	0,692	268	-	
übrige Isooktane			-111 bis +104 ⁶⁾	106,5-119	0,696-0,726	271-293	-	
Nonane:	$C_9 H_{20}$	128						
n-Nonan			-53,5	150,5	0,718	323	23	
Isononane			-	122,5-144	0,705-0,753	293-318	-	
Dekane:	$C_{10} H_{22}$	142						
n-Dekalin			-29,5	174	0,730	330	21,5	
Isodekane			-	147-168	0,721-0,755	-	-	
n-Undekalin	$C_{11} H_{24}$	156	-25,5	196	0,740	369	20	
n-Dodekalin	$C_{12} H_{26}$	170	-9,5	216	0,749	391	18,5	
n-Tetradekalin	$C_{14} H_{30}$	198	+5,5	251	0,767	429	16,5	
n-Hexadekalin (Cetane)	$C_{16} H_{34}$	226	+18	280	0,775 ³⁾	461	15	
n-Oktadekalin	$C_{18} H_{38}$	254	+28	308	0,777 ³⁾	490	14	
n-Eikosan	$C_{20} H_{42}$	282	+36,5	205 ⁴⁾	0,778 ³⁾	500	13,5	
n-Pentacosan	$C_{25} H_{52}$	352	+53,5	259 ⁴⁾	-	-	-	
n-Triakontan	$C_{30} H_{62}$	422	+66	304 ⁴⁾	0,778 ³⁾	593	10	
n-Pentatriakontan	$C_{35} H_{72}$	492	+74,5	331 ⁴⁾	0,781 ³⁾	-	-	
n-Pentakontan	$C_{50} H_{102}$	702	+92	421 ⁴⁾	0,794 ³⁾	708	7	

- 1) am Siedepunkt
- 2) bei 0
- 3) am Schmelzpunkt / Flüssigkeit
- 4) bei 15 mm Hg
- 5) glasig bei tiefen Temperaturen.
- 6) + 104 = Hexamethyläthan.

Arbeitsblatt		Olefin (und Acetylene)					2 - 2	
Bezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz-pkt. °C	Siedepkt. bei 760 mm	Dichte b. 20°C	Krit. P. °C	Krit. Dr. ata	
Alkylene								
Ethylen	C_2H_4	28	-169,5	-102,5	0,610 ¹⁾	+10	51	
Propylen	C_3H_6	42	-185	-47,5	0,610 ¹⁾	92	43	
Butylene:								
Butylen-1	C_4H_8	56	-190	-6,5	0,626 ¹⁾	144	0	
cis-Butylen-2			-139,5	+ 3,5	-	-	0	
trans- " "			-106	+ 1	-	-	0	
Isobutylen			-140,5	- 6,5	0,627 ¹⁾	151	0	
Pentene (Amylene):								
Penten-1	C_5H_{10}	70	0	+ 30	0,643	201	40	
übrige Pentene			-	+20 bis 30,5	0,631-0,620	192	34	
Hexene (Hexylene):								
Hexen-1	C_6H_{12}	84	-158	+ 63,5	0,675	243,5	0	
übrige Hexene			-	+4 bis 21,5	0,652 bis 0,603	-	0	
Heptene (Heptylene):								
Hepten-1	C_7H_{14}	98	-119	+ 95	0,697	0	0	
übrige Heptene			-	bis 99	0,682-0,722	0	0	
Octene (Oktylene):								
Okten-1	C_8H_{16}	112	(-104) ⁶⁾	122,5	0,716	305	0	
übrige Octene			-	100-126	0,705-0,752	-	0	
Nonen								
Nonen-1	C_9H_{18}	126	-	146	0,731	-	0	
Decen-1	$C_{10}H_{20}$	140	-	171	0,744	-	0	
Endek-1	$C_{11}H_{22}$	168	(-31) ⁶⁾	213	0,760	-	0	
Tetradek-1	$C_{14}H_{28}$	196	(-12) ⁶⁾	125 ⁴⁾	0,773	-	0	
Hexadek-1 (Cet-1)	$C_{16}H_{32}$	224	+ 4	154 ⁴⁾	0,784	-	0	
Oktadek-1	$C_{18}H_{36}$	252	+18	179 ⁴⁾	0,789	-	0	
Diolefine								
Propadien (Allen)	C_3H_4	40	-136	-34,5	0,663 ¹⁾	121	0	
Butadien-1,3	C_4H_6	54	-108,5	- 4,5	0,650 ¹⁾	0	0	
Pentadiene:								
Pentadien-1,3 (Piperylen)	C_5H_8	68	0	+42	0,682	0	0	
2-Methylbutadien-1,3 (Isopren)			-147	+34	0,681	0	0	
Hexadiene:								
2,3-Dimethylbutadien-1,3	C_6H_{10}	82	0	+69	0,726	-	0	
Acetylene:								
Acetylen	C_2H_2	26	- 82	-83,5 ³⁾	0,618 ³⁾	40	62	
Methylacetylen (Allylen)	C_3H_4	40	-101,5 ⁵⁾	-23,5	0,617 ¹⁾	122	0	
Dimethylacetylen	C_4H_6	54	(-24) ⁶⁾	+27	0,694 ²⁾	213,5	0	
Miacetylen	C_4H_2	50	-36,5	+10,5	0,736	0	0	

- 1) am Siedepunkt
 2) bei 0°
 3) am Schmelzpunkt
 4) bei 15 mm Hg
 5) Sublimationspunkt
 6) Werte in Klammern weniger genau.
- / Flüssigkeit

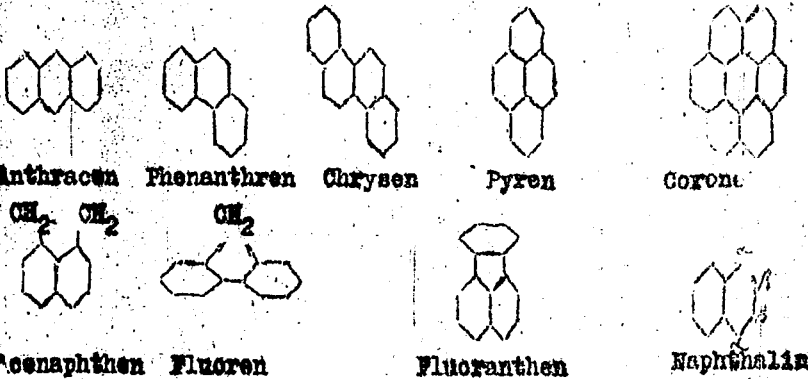
Arbeitsblatt		Naphthene und aromatische Kohlenwasserstoffe					2-3	
Bezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz- pkt. °C	Siedepkt. 760 mm °C	Dichte b. 20 °C	Krit. T. °C	Krit. Dr. atm	
Naphthene								
Cyklopentan	C ₅ H ₁₀	70	-94,5	+49,5	0,746	-	-	
Cyklohexan	C ₆ H ₁₂	84	+6	+81	0,778	281	40	
Cykloheptan	C ₇ H ₁₄	98	-12 bis -13	118	0,810	-	-	
Methylcyklopentan	C ₆ H ₁₂	84	-142	72	0,749	-	-	
Athylcyklopentan	C ₇ H ₁₄	98	-138	103,5	0,766	-	-	
Dimethylcyklopentan	C ₇ H ₁₄	98	-62 bis -136	88-99	0,749-0,772	-	-	
Propylcyklopentan	C ₈ H ₁₆	112	-121	131	0,777	-	-	
Methylcyklohexan	C ₇ H ₁₄	98	-126,5	100,5	0,769	301,5	-	
Athylcyklohexan	C ₈ H ₁₆	112	-129	132	0,788	-	-	
Dimethylcyklohexan	C ₈ H ₁₆	112	-34 bis -89,5	119-130	0,764-0,797	-	-	
Propylcyklohexan	C ₉ H ₁₈	126	-94,5	154,5	0,793	-	-	
trans-1,4-Dekahydronaphthalin (Dekalin)	C ₁₀ H ₁₈	138	(-45) ³⁾	193	0,896	-	-	
			(-33) ³⁾	195	0,871	-	-	
Unersättigte Naphthene								
Cyklopenten	C ₅ H ₈	68	-98	44,5	0,772	-	-	
Cyklohexen	C ₆ H ₁₀	82	-80	83	0,810	-	-	
Cyklopentadien	C ₅ H ₆	66	-85	41	0,798	-	-	
Aromatische Kohlenwasserstoffe								
Benzol								
Benzol	C ₆ H ₆	78	+5,5	80	0,879	289	48	
Benzolderivate:								
Toluol	C ₇ H ₈	92	-95	111	0,867	321	41,05	
O-Xylol	C ₈ H ₁₀	106	-25	144	0,880	358	37	
m- "	"	"	-47,5	137	0,866	346	36	
p- "	"	"	+13	138,5	0,861	344	35	
Athylbenzol	"	"	-93	136	0,867	346	38	
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	C ₉ H ₁₂	120	-45	165	0,865	368	33	
1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol)	"	"	-44	169	0,8	381	33	
1,2,3-Trimethylbenzol (Hemimellitol)	"	"	-25	176	0,895	-	-	
Propylbenzol	"	"	-89	159	0,863	366	32	
Isopropylbenzol (Cumol)	"	"	-96	152,5	0,858	363	32	
Diäthylbenzole	C ₁₀ H ₁₄	134	-	177-183	0,862-0,881	-	-	
Bäthylbenzole	"	"	-	169-183	0,861-0,867	-	-	
Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	154	71	254	-	528	41	

1) bei -40 °C

2) bei 0 °C

3) Werte in Klammern weniger genau.

Arbeitsblatt		Aromatische Kohlenwasserstoffe (Fortsetzung)				2 - 4	
Namensbezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz- pkt., °C	Siedepkt. 760 mm	Dichte bei 20°C	Krit. Tp. °C	Krit. Dr. mm
Kondensierte Aromaten							
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128	80	218	1,0145	476,9	59
Methylnaphthalin	$C_{10}H_8$	142	52	238,5	1,025	—	—
"	$C_{11}H_{10}$	"	54	241	1,029	—	—
Tetrahydronaphthalin (Tetralin)	$C_{10}H_{12}$	132	-30	207	0,98	—	—
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178	213	342	1,147	—	—
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	"	96	340	0,977	—	—
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	228	251	448	—	—	—
Pyren	"	"	156	404	—	—	—
Coronen	$C_{24}H_{12}$	300	429-430	—	—	—	—
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	154	96	281	—	530	—
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	166	183	298	0,915	—	—
Fluoranthren	$C_{16}H_{14}$	206	110	—	—	—	—



C. Literatur:

Paraffinkohlenwasserstoffe, Olefine und Naphtene nach G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons Bd. I - II New York 1939/1940 bzw. einige neuere Daten über Paraffine nach A.W. Francis, Ind. and Engin. Chem., Ind. Edit. 33 (1941) 554, Aromatische Kohlenwasserstoffe nach A. Lo Ward and S.S. Kurze, Ind. and Engin. Chem., Analyt. Ed. 10 (1938) 560 und nach M.P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, New York 1939.
 Kritische Daten nach Landolt-Börnstein, ergänzt nach M.P. Doss.

JBTC 389

Arbeitsblatt (Primäre) Alkohole, Phenole u. Sauerstoffverbindungen

Bezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz- punk. °C	Siedg. punk. °C	Dichte bei 20°C	Kg To- löl
Aliphatische Alkohole						
Methylalkohol (Methanol)	CH ₃ OH	32	-94	64,5	0,792	140
ethyl " (Ethanol)	C ₂ H ₅ OH	46	-112	78	0,789	123
-Propyl " (Propanol)	C ₃ H ₇ OH	60	-126	97,5	0,803	104
iso- " " (Dimethyl- carbinol)	" "	60	-99,5	82,5	0,789	123
n-Butyl " (Butanol)	C ₄ H ₉ OH	74	-90	117	0,810	102
iso- " " (2-Methyl- propanol)	" "	74	-108	108	0,802	103
n-Amyl " (C ₅ H ₁₁ OH)	C ₅ H ₁₁ OH	88	-119,5	137	0,812	100
iso-Amyl " (C ₅ H ₁₁ OH)	C ₅ H ₁₁ OH	88	-117	131	0,805	107
n-Hexyl " (C ₆ H ₁₃ OH)	C ₆ H ₁₃ OH	102	-91,5	157	0,814	97
n-Heptyl " (C ₇ H ₁₅ OH)	C ₇ H ₁₅ OH	116	-94	175	0,819	95
n-Oktyl " (C ₈ H ₁₇ OH)	C ₈ H ₁₇ OH	130	-95	194,5	0,821	93
n-Oktyl " (C ₁₀ H ₂₁ OH)	C ₁₀ H ₂₁ OH	158	-96	233	0,830	90
n-Oktyl " (C ₁₆ H ₃₃ OH)	C ₁₆ H ₃₃ OH	242	+49,5	344	0,8171)	87
Ungesättigte Alkohole						
Allylalkohol (Propenol-3)	C ₃ H ₅ OH	58	-93	97	0,847	92
Zyklische Alkohole						
Zyklohexanol	C ₆ H ₁₁ OH	100	+23,5	161,5	0,944	86
Aromatische Alkohole						
Benzylalkohol	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	108	+15,5	206	1,04	81
Phenole						
Phenol	C ₆ H ₅ OH	94	41	182	1,071	79
o-Kresol	C ₆ H ₄ (CH ₃) OH	108	30	191	1,051	80
m- " "	" "	108	10	203	1,035	82
p- " "	" "	108	35	201	1,039	80
Xylenole (6 Isomere)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ OH	122	28-75	205-222	1,035	81
o-Naphthol	C ₁₀ H ₇ OH	144	95	280	1,022	77
p- " "	" "	144	122	286	1,027	76
Ketone						
Dimethylketon (Aceton)	C ₃ H ₆ O	58	-94	56,5	0,791	126
Methyläthylketon	C ₄ H ₈ O	72	-79	81	0,806	109
Acetophenon	C ₈ H ₈ O	120	20	202	1,028	82
Benzophenon	C ₁₄ H ₁₀ O	210	35	301	1,035	77
Zyklohexanon	C ₆ H ₁₀ O	98	-95	156,5	0,948	84
Aldehyde						
Formaldehyd	CH ₂ O	30	-92	181	0,815	113
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	44	-120	21	0,781	128
Benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	106	-55 bis -56	179	1,047	80
Äther						
Äthyläther	C ₄ H ₁₀ O	74	-113	34,5	0,714	134

1) bei 50°C
2) bei 30°C
3) bei 0°C

Ergänzungs- und Verbesserungsvorschläge zu dem
Entwurf einer Arbeitsmappe für Mineralöl-Ingenieure.

Allgemeines.

Bei den Kurven und Diagrammen wäre eine Quellenangabe, die nur z.T. vorliegt, allgemein erwünscht. Die Beschriftung der Kurvenblätter könnte durchweg so angebracht werden, daß man die Mappe beim Gebrauch nicht fortwährend zu drehen braucht. Bei einer Reihe von Kurvenblättern (2-5, 6, 9, 10, 13, 14) wäre zusätzlich zu den Kurven eine Eintragung der einzelnen Meßpunkte wünschenswert, wie dies auch in einzelnen Fällen bereits geschehen ist, um dem Benutzer dadurch gleichzeitig eine Vorstellung davon zu vermitteln, welche Genauigkeitsansprüche er an die dargestellten Gesetzmäßigkeiten stellen kann. In vielen Fällen würde man dabei erkennen, daß die Daten für Anfangsglieder homologer Reihen stärker streuen, während die Gesetzmäßigkeit erst bei höheren Gliedern befriedigend wird. Die Bezeichnung der chemischen Individuen ist in vielen Fällen unexakt oder sogar geradezu irreführend, dies gilt insbesondere für die Bezeichnung Paraffine, worunter meist, wie eine Nachprüfung der Daten zeigt, aber durchaus nicht in allen Fällen, die Normalparaffine verstanden sind, während Daten für die heute technisch mindestens ebenso wichtigen, wenn nicht sogar wichtigeren Isoparaffine ganz fehlen. Die Unterschiede in den physikalischen Daten von Normal- und Isoparaffinen sind z.T. aber recht erheblich. Aus Blatt 2-7 und ebenso aus Tabelle 2-1 würde man so z.B. für Isooktan einen um nahezu 30° zu hohen Siedepunkt entnehmen. Einige Isoparaffine wären daher in die entsprechenden Tabellen aufzunehmen, auf den Kurvenblättern könnten Grenzkurven für die Isoparaffine mit dem höchsten Verzweigungsgrad, daneben evtl. noch Kurven für solche mit nur einer Verzweigung gegeben werden. Ähnliches gilt für die Olefine, bei denen meist nur die geradkettiger mit endständiger Doppelbindung aufgeführt sind, während bei gewissen großtechnischen Prozessen bevorzugt verzweigte Olefine oder solche mit einer in der Kette mittelständigen Doppelbindung entstehen. Die Bezeichnung Aromate (die übrigens durch die in der Chemie gebräuchlichere Pluralbildung Aromaten ersetzt werden könnte) ist wahlweise für Benzolderivate mit einer oder mehreren Seitenketten und für mehrkernige ("Kondensierte") Aromaten angewandt. In den Überschriften sind häufig nur Kohlenwasserstoffe aufgeführt, während die Tabellen und Kurvenblätter auch Sauerstoffverbindungen wie Phenole und Alkohol oder sonstige organische Verbindungen enthalten.

Ergänzungsvorschläge.

Zu 1 (Allgemeines)

Nomogramm zur Bestimmung des Viskositätsindex, aus der Zähigkeit bei 38/54, 5/99°C (s. Anlage).
Abhängigkeit der Thermospannung der wichtigsten Thermolemente (insbes. Eisen-Konstanten) von der Temperatur (Kurvenblatt oder Umrechnungstabellen). Evtl. Umrechnungsnomogramme für einige wichtige Maße.

Zu 2 (Thermische Festpunkte)

Schmelzpunktsdiagramm von Kohlenwasserstoffhydraten (s. Anlage 2).

20065

Zu 3 (Wichte).

Dichte von Erdölfraktionen in Abhängigkeit von 50 % Punkt und H₂-Gehalt bzw. Anilinpunkt (nach Anlage 3)

Zu 4 (Dampfdruck)

Dampfdruck von Benzin in Abhängigkeit von der Temperatur (etwa wie Anlage 4)

Nomogramm zur Bestimmung des Dampfdruckes von Benzin (Temperatur/10% A.S.T.M.-Kurve/Dampfdruck)

Dito für Schmieröle (Siedepunkt/Flammpunkt/Brennpunkt/Dampfdruck)

Zu 6 (Spezifische und latente Wärmen)

Mittlere Spez. Wärmen reiner Gase und Dämpfe in kcal/m³ von 0 bis t⁰C bei konstantem Druck (H₂, N₂, CO, O₂, H₂O, CO₂, Luft, NH₃, H₂S), nach H. Brückner Gas- und Wasserfach 78 (1935) 637.

Zu 8 (Zähigkeiten).

Zähigkeiten von Mineralölmischungen zwischen 1,5 und 60⁰E (Tabelle nach Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin 1933, S.13)

Diagramm zur Berechnung des Naphthengehaltes aromatenfreier Benzine aus Anilinpunkt und 50 % Siedepunkt (nach Holde, S. 211).

Zu 9 (Wärmeleitung)

Evtl. Wärmeübergangszahlen für die wichtigsten Materialien von Wärmeaustauschern.

Ferner evtl. Kurvenblatt Spez. Gewicht- Brechungsindex von Kohlenwasserstoffen (wie Anlage 5).

Tabelle der Löslichkeit von Wasser in Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur (z. Bsp. nach Landolt-Börnstein).

Vorschläge zu den einzelnen Blättern:

1-1: Evtl. Angaben der ungefähren spez. Gewichte hinter den Produkten, Umrechnung der bbl - Werte in gall in einer 2. Spalte; Erläuterung der Abkürzung in der Überschrift (barrels = bbl).

1-3: bezeichnung der einen Kurve ist wohl falsch, müßte richtig heißen $lbxgall = j \times \frac{0,99904}{0,11985} = 8,3574$. Da das Symbol j für die Dichte nur dem Ingenieur gebräuchlich ist, nicht aber dem Chemiker, der die Tabellen ebenfalls mit Nutzen verwenden könnte, könnte hinter die Beschriftung der Ordinate Dichte kg/l zur Erklärung (=j) hinzugesetzt werden.

1-4: Die Längenmaße könnten ergänzt werden durch Landmeile (statute mile) = 1,60934 km und Seemeile (sea mile) = 1,853 km, die Raummaße evtl. durch pinte und quart (Engl. und U.S.A.), und register-ton.

1-5: Die Überschrift Dichte ist falsch, es handelt sich dabei um ein Maß für spez. Volumen. Bei ounce und ton ist genauere Angabe wünschenswert, da die bezeichnungen nicht eindeutig sind, in welchen Fällen nach long ton und in welchen nach ton net (auch short ton) oder nach fluid ounce und ounce troy gemessen wird. Auch pound ist mehrdeutig!

1-6: Hier (ebenso auch bei 1-4 und 1-5) wären die Abkürzungen, etwa bei ihrem 1. Auftreten, zu erläutern. Unter Leistung könnte 1 B.T.U./sec = 1,054 KW = 1,43 PS mitaufgenommen werden.

1-7: Wäre vielleicht noch nach etwas tieferen Temperaturen zu ergänzen. Die Ablesung wäre bei stärkerer Unterscheidung zwischen kurzen und langen Strichen erleichtert.

- 1-8: Hinter Poise und Stokes könnten die hierfür gebräuchlichen Abkürzungen gebracht, sowie centipoise und centistokes erklärt werden.
- 1-10: Für lubricants ist auch die Bezeichnung lubricantöl gebräuchlich.
- 2-1: Überschrift "Normalparaffine", könnte ebenso wie die folgenden Tabellen durch Angabe des Brechungsindexes n_D^{20} etwa nach Ind. Eng.Chem. 10 S. 560 ff oder Gustav Egloff Physical Constants of Hydrocarbons, New York, ergänzt werden. Es fehlt die entsprechende Tabelle für Isoparaffine.
- 2-2: Bezeichnung ungenau, vorwiegend geradkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung mit Ausnahme des Eikosen, bei dem die Daten für ein pentamerer Isobutylen angegeben sind, und des Hexadekylens? Die Siedepunkte von Oktylen und Dekylen wären nachzuprüfen, die angegebenen Daten sind möglicherweise veraltet. Die Diolefine wären genauer zu kennzeichnen, es handelt sich z.B. um Pentadien- (1,4), Hexadien- (1,4), Heptadien- (1,4), Oktadien- (1,5), das Nonadien ist ein 2,6 - Dimethylheptadien- (1,5), das Dekadien ein -? Verzweigte Olefine wie Isobutylen müssten aufgenommen werden.
- 2-3: Könnte ergänzt werden durch cis- und trans-Dekalin, evtl. auch durch einige ungesättigte Naphthene (Zyklopenten, -hexen, -hepten), durch einige Dimethyl - pentane und hexane und Propyl - pentan und hexan.
- 2-4: Könnte ergänzt werden durch Diäthylbenzole, n- und iso-Propylbenzol, Tetralin. Es fehlt eine entsprechende Tabelle über Alkohole und ähnliche als Beimengung zu Kraftstoffen in Frage kommende Stoffe.
- 2-5: Überschrift "normale" Paraffine, oder Aufnahme von 1-fach, 2-fach usw. verzweigten Paraffine und Grenzkurve für höchsten Verzweigungsgrad, ist aber nicht so wichtig wie eine entsprechende Ergänzung bei den Siedepunkten auf Blatt 2-7.
- 2-6: Bezeichnung Olefine ungenau!
- 2-7: Kurven für verzweigte Paraffine und Olefine bzw. Grenzkurven und Streubereich angeben. Die Aromatenkurve bezieht sich nur auf mehrkernige Aromaten und müsste etwas steiler gelegt werden (Acenaphthen Mg 154 Kp 277°, Anthracen = Phenanthren Mg 178 Kp 338-340°. Die Kurve für die technisch ebenfalls wichtigen Benzolderivate, die ähnlich wie die Kurve für Naphthene verläuft, fehlt.
- 2-8: Gilt für normale Paraffine, könnte durch Kurven, ^{für} andere für die Destillation wichtige Drucke z.B. 1 Atm., 20 mm, 10 mm, und 1 mm ergänzt werden (etwa nach E. Cox, Ind.Eng.Chy. 15 S. 592.
- 2-9
u.
2-10: Kurve für Isoparaffine?
- 2-11: Die gewählte Ordinatenenteilung ist schlecht abzulesen. In der Hilfskurve könnte hinzugefügt werden "Erläuterung siehe Blatt 4-5
- 2-13: "Normale" Paraffine. Pentan weicht stark von der Kurve ab, die Punkte für die einzelnen Individuen könnten eingezeichnet werden.
- 2-14: Hierfür gilt ähnliches wie bei 2-13, starke Abweichung bei Propan.

- 3-1: Die Paraffinkurve ist eine mittlere Kurve. Es würde sich die zusätzliche Einzeichnung der Kurve für n-Paraffin und des Streubereiches der Paraffine empfehlen. An Stelle der einen Kurve für Aromaten könnten mehrere treten, da die verschiedenen substituierten Benzolderivate (etwa monosubstituierte, u. 1,2 (-1,2,4), 1,2,3 - und 1,2,3,4-Derivate) jeweils auf wohldefinierten Kurven liegen.
- 3-2: Die Auswahl ist sehr willkürlich, es fehlen gerade die heute für uns wichtigsten Öle wie (deutsche/norddeutsche und ostmärkische), rumänische, galizische, ungarische, russische, irakische Öle, Bahrein-Öl etc. Die Tabelle könnte evtl. fortbleiben, da die allgemeine Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur noch an anderer Stelle gegeben wird.
- 3-3: Wozu kg/dm^3 ? Die Dichte ist sonst immer in kg/ltr. angegeben.
- 3-4: Dto. - „Anderung der Dichte von Mineralölen mit der Temperatur“ würde den Inhalt des Kurvenblattes besser charakterisieren.
- 4-1: „Normale“ Paraffine.
- 4-2: Die Eintragung der kritischen Punkte in die Kurven u. nur gestrichelte Verlängerung über diesen hinaus (zur Abschätzung des Verhaltens von Mischungen) wäre erwünscht. Die Bezeichnungen Isohexan und Isoheptan sind nicht eindeutig. Einzelne Kurven sind falsch und zwar die für Mesithylen grobfalsch, die für Propylen und Isobutan in zunehmendem Maße nach niedrigeren Drucken zu, die für Isopentan, Naphthalin und Diphenyl zunehmend bei höheren Drucken.
- 4-6: Die Definition der Flüchtigkeit könnte beigegeben werden.
- 5-1: Gelten die Abhängigkeiten allgemein für Kohlenwasserstoffe oder u. speziell für Paraffine?
- 5-2:
- 5-3: Könnte näher erläutert werden. Schreibfehler $V_p=0,5$, muß heißen V_R .
- 6-1: Normalparaffine?
- 6-5: Quellennachweis. Im wesentlichen paraffinische Öle? Die aus unseren Erfahrungen abgeleiteten Kurven schneiden die vorliegenden bei 50°C , laufen aber wesentlich flacher.
- 6-7: „Organische Verbindungen“. Könnte ergänzt werden durch höhere Paraffinkohlenwasserstoffe, Zylohexan, Zyklopentan.
- 6-9: „Organische Verbindungen“.
- 6-10: Quelle wohl Ind. Eng. Chem. 22 S. 788.
- 6-11: Wie 6-9, zu ergänzen durch Propan, Butan, Pentan, Hexan, den Wert für Wasser z. Vgl. angeben.
- 6-12: Wie 6-9. n-Paraffine?
- 6-14: Kennfaktorformel erläutern.
- 7-1: Anmerk. betr. vorwiegend paraffin. Minerlöle in die Überschrift.

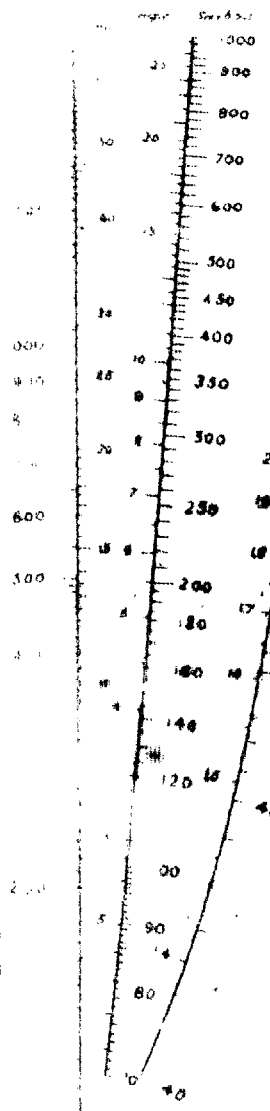
x) Die Auswahl wäre aber auch dann hinsichtlich des jeweils herangezogenen Feldvorkommens noch willkürlich.

- 7-3: Ergänzen für Naphthene, Olefine, evtl. Wasser.
- 7-4: " " " " , Wasserstoff, Stickstoff und Wasserdampf.
- 7-5: " "Pentane " "
- 7-9: " " Butanol?
- 7-10:
u. Mineralöle vorwiegend paraffinischer Natur?
- 7-11:
- 8-1: Angabe der Dichte und des Viskositätsindex hinter den Namen?
bis Bei 8-4 auch evtl. Flammpunkt und Kurve für Flugmotorendl.
- 8-4:
- 8-5: Genauere Bezeichnung der beiden aufgeführten Benzine und des Petroleums. Evtl. auch Hexan und schraffierte Bereiche für Benzine, Dieselöle, Heizöle, Rohöle.
- 8-6: Organische Verbindungen.
- 9-3: Dto. evtl. Wasser z. Vgl.
- 9-4: Wie 7-10?
- 9-5: Wie 8-6.Ergänzen durch Zylohexan, Wasserstoff, Stickstoff und Wasserdampf z. Vgl., evtl. auch O_2 , Luft, CO , CO_2 .
- 10-1:In der Überschrift .. einiger Kohlenwasserstoffe. Ergänzen durch Zylohexan und -pentan.
- 10-2:Könnte ausführlicher sein. In der letzten Formel für Zylohexan ist hinter C_6H_{12} zur Erläuterung (Hexen) zu setzen.
- 10-3:Überschrift: Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus den Elementen.
- 10-4:Abszisse % thermisch gespaltene Öl, Überschrift: Reaktionswärme für thermische Spaltung von Gasölen. Vermerk: Reaktion endotherm oder Energieverbrauch an der Ordinate.
- 10-5:Überschrift thermische Spaltung in Klammer hinzufügen oder ähnlich wie bei 10 - 4.
- 10-6: 2.Spalte H₂-Verbrennungswärme (vgl. 10-7)hinzufügen, weitere Spalte für Literheizwerte, ferner Zylohexan, evtl. Zylopentan und verschiedene Kohlen z. Vgl. Werte für Motorenbenzol scheinen etwa 500 Kcal zu hoch. Spiritus (35 %) soll wohl heißen 95 %.
- 10-7:Überschrift oberer Heizwert hinzufügen, vgl. 10-6.
- 10-8:Ergänzen durch CO und technische Gemische wie Leuchtgas, Stadtgas, Kraftgas, Kokereigas, Generatorgas usw., für die Gemische Grenzen angeben. Anmerkung $Nm^3 = 0,760$ mm, da in der Industrie auch andere Normalbedingungen (15°, 735 mm) gebräuchlich sind. Überschrift entsprechend erweitern " Gasgemische".

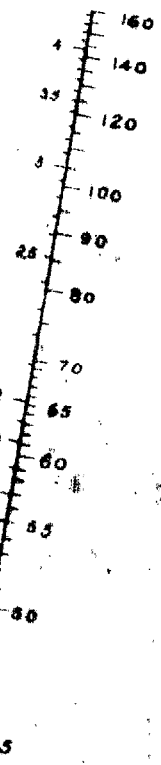
Rh

MONOGRAMM ZUR BESTIMMUNG DES VISKOSITÄTS-INDEXES

Flüssigkeit bei 54,5°C - 130°F



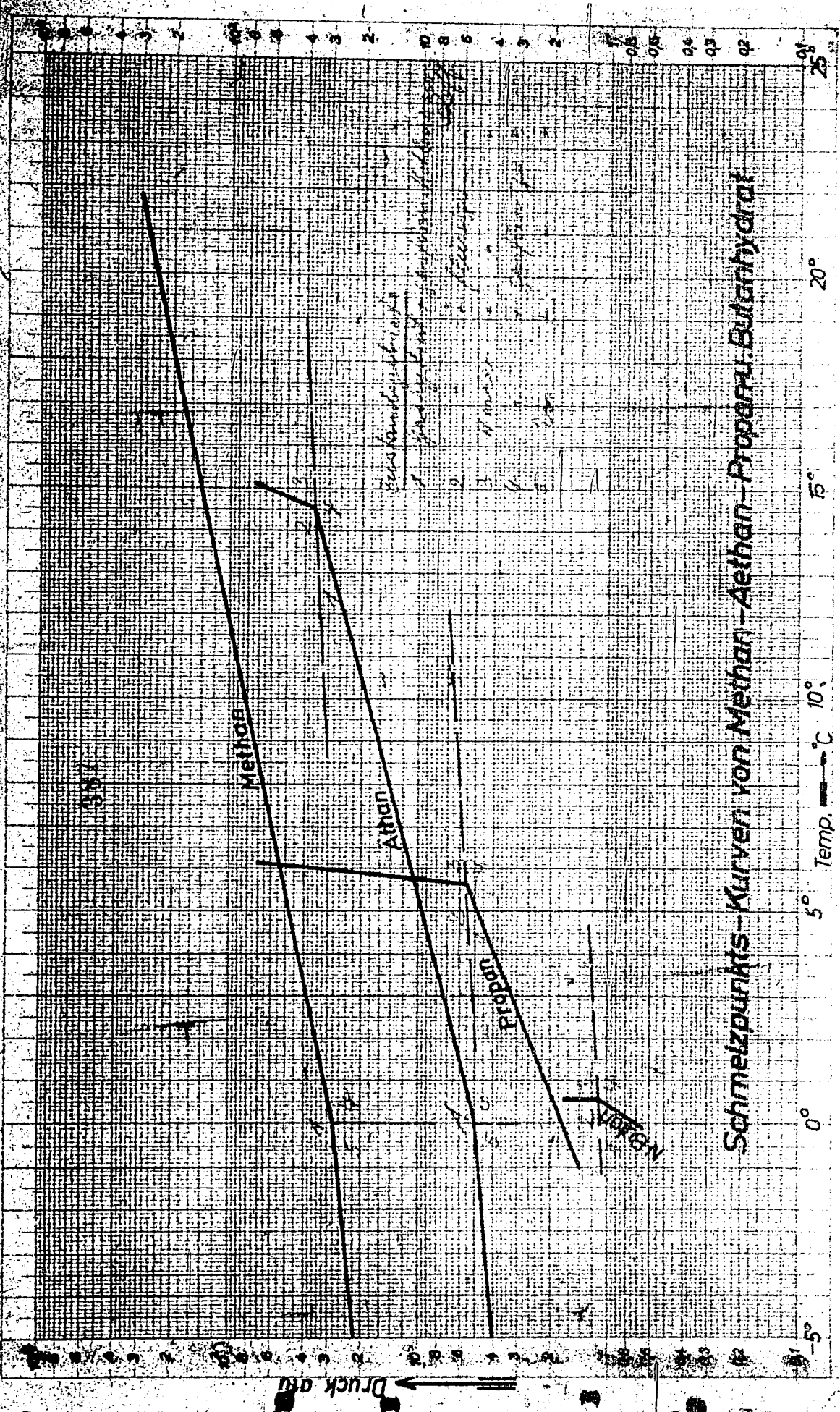
Viskosität bei 99°C - 210°F
"Engler-Sapbalt"



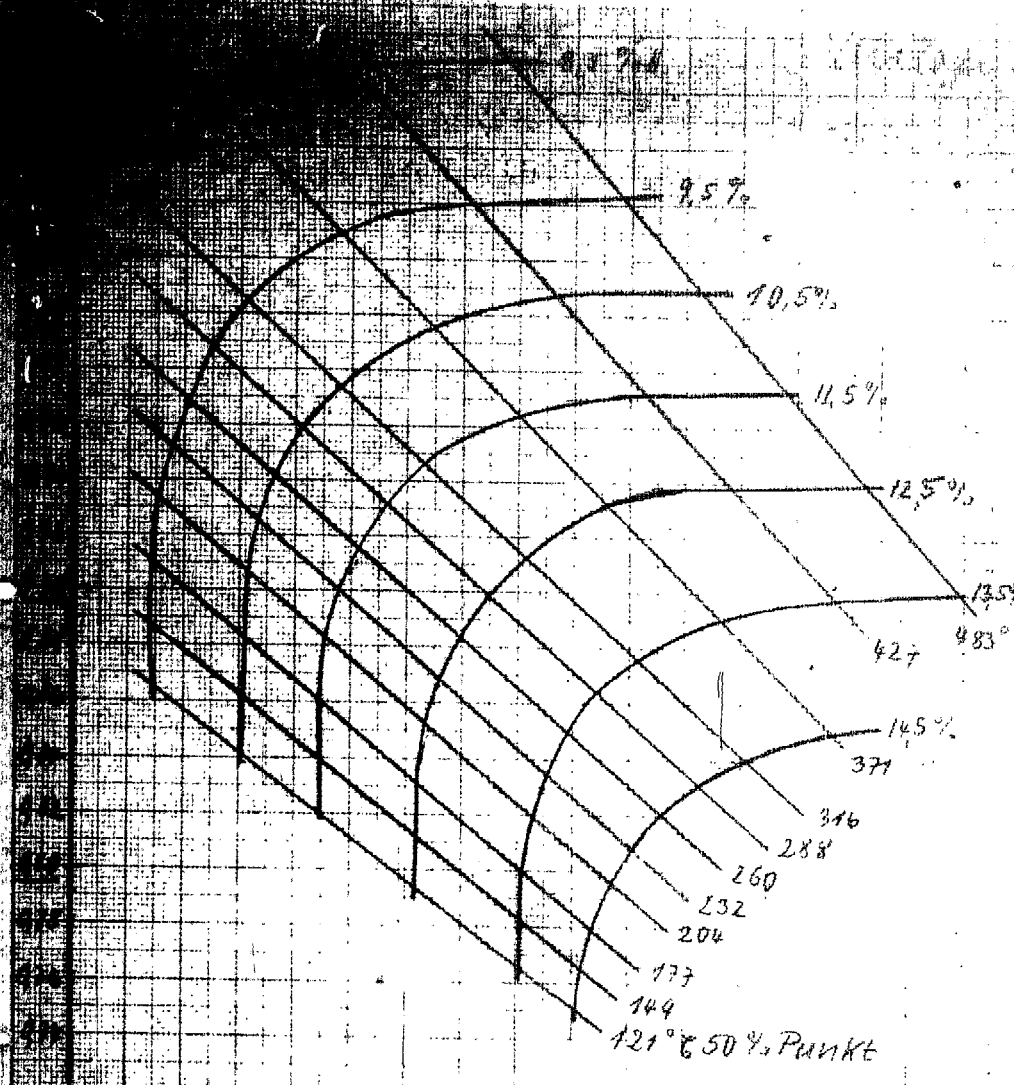
VISKOSITÄTS-INDEX



Umrechnung von Sapbalt in "Engler nach Reichardt" und
Prüfung v. Schmiermitteln" 1926, S. 78.



Schmelzpunkte - Kurven von Methan - Ethan - Propan - Butanhydrat

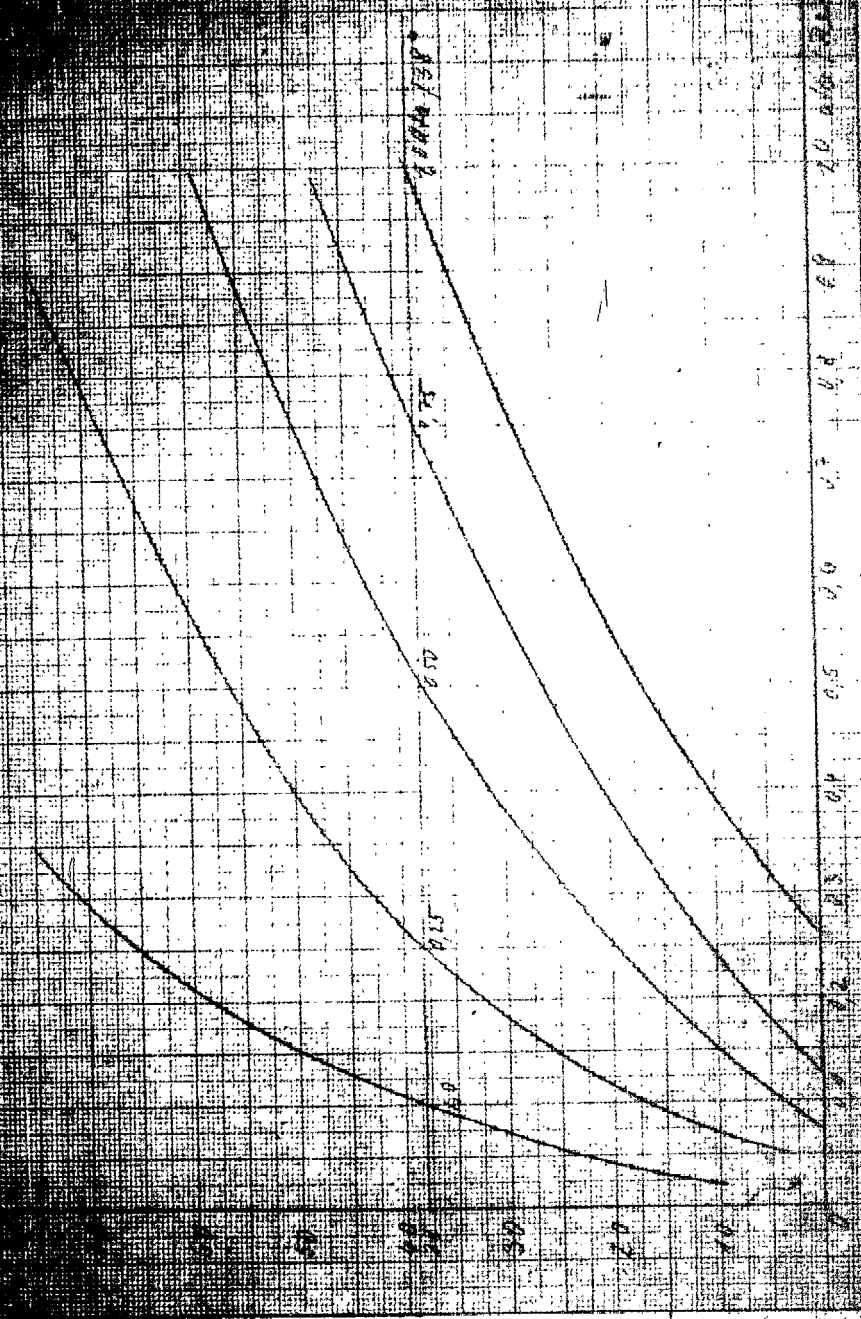


-20 ±0 +20 +40 +60 +80 +100 +120 °E
 → Anilinpunkte

*Wichte, Wasserstoffgehalt (Anilinpunkte) und 50%-
 Punkte von Mineralölen insbesondere Erdölen*

RA

Power vs. Frequency



0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 3.0

1000/300

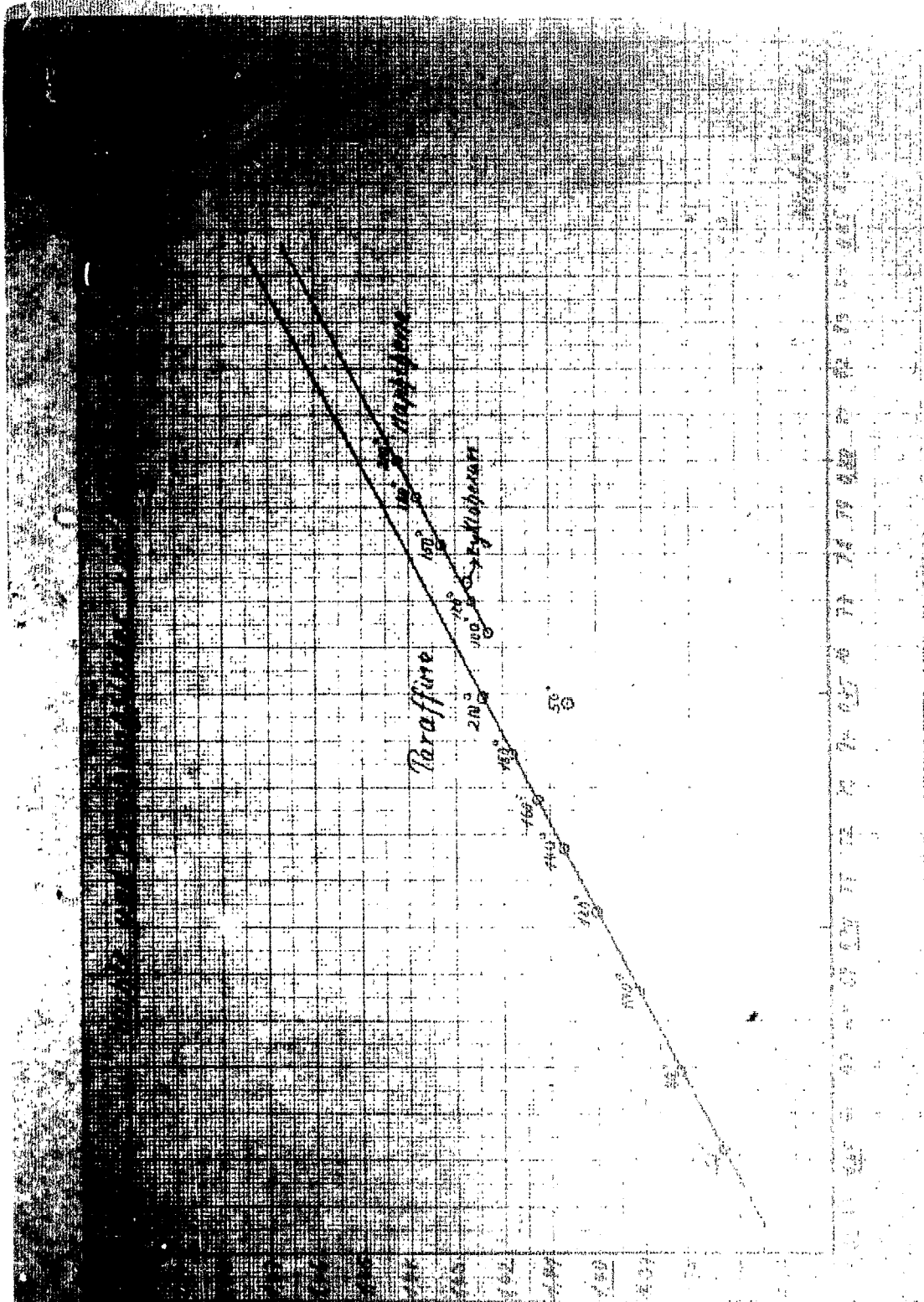
1.0

1.5

2.0

3.0

Power vs. Frequency



Paraffine

Kochsalz

Chemische Fabrikation
Köln a. Rhein.
1907

Zeit 0 5 10 15 20

Temperatur

Ergänzungs- und Verbesserungsvorschläge zu dem
Entwurf einer Arbeitsmappe für Mineralöl-Ingenieure.

Allgemeines.

Bei den Kurven und Diagrammen wäre eine Quellenangabe, die nur z.T. vorliegt, allgemein erwünscht. Die Beschriftung der Kurvenblätter könnte durchweg so angebracht werden, daß man die Mappe beim Gebrauch nicht fortwährend zu drehen braucht. Bei einer Reihe von Kurvenblättern (2, 5, 6, 9, 10, 13, 14) wäre zusätzlich zu den Kurven eine Eintragung der einzelnen Messpunkte wünschenswert, wie dies auch in einzelnen Fällen bereits geschehen ist, um dem Benutzer dadurch gleichzeitig eine Vorstellung davon zu vermitteln, welche Genauigkeitsansprüche er an die dargestellten Gesetzmäßigkeiten stellen darf. In vielen Fällen würde man dabei erkennen, daß die Daten für Aufgliederung homologer Reihen stärker streuen während die Gesetzmäßigkeit erst bei höheren Gliedern befriedigend wird. Die Bezeichnung der chemischen Individuen ist in vielen Fällen unexakt oder sogar geradezu irreführend, dies gilt insbesondere für die Bezeichnung Paraffine, worunter meist, wie eine Nachprüfung der Daten zeigt, aber durchaus nicht in allen Fällen, die Normalparaffine verstanden sind, während Daten für die heute technisch mindestens ebenso wichtigen, wenn nicht sogar wichtigeren Isoparaffine ganz fehlen. Die Unterschiede in den physikalischen Daten von Normal- und Isoparaffinen sind z.T. aber recht erheblich. Aus Blatt 27 und ebenso aus Tabelle 24 würde man so z. B. für Isooktan einen um nahezu 50° zu hohen Siedepunkt entnehmen. Einige Isoparaffine wären daher in die entsprechenden Tabellen aufzunehmen, auf den Kurvenblättern könnten Grenzkurven für die Isoparaffine mit dem höchsten Verzweigungsgrad eingezeichnet noch Kurven für solche mit nur einer Verzweigung gegeben werden. Ähnliches gilt für die Olefine, bei denen meist nur die geradkettigen mit endständiger Doppelbindung aufgeführt sind, während bei gewissen großtechnischen Prozessen bevorzugt verzweigte Olefine oder solche mit einer in der Kette mittelständigen Doppelbindung entstehen. Die Bezeichnung Aromate (die übrigens durch die in der Chemie gebräuchlichere Pluralbildung Aromaten ersetzt werden könnte) ist wohlweisen für Benzolderivate mit einer oder mehreren Seitenketten und für kohlenkernige (kondensierte) Aromaten angewandt. In den Überschriften sind häufig nur Kohlenwasserstoffe aufgeführt, während die Tabellen und Kurvenblätter auch Sauerstoffverbindungen wie Phenole und Alkohole oder sonstige organische Verbindungen enthalten.

Ergänzungsvorschläge.

Zu 1 (Allgemeines)

Nomogramm zur Bestimmung des Viskositätsindex aus der Zähigkeit bei 38/54,5/99°C (s. Anlage 1).
Abhängigkeit der Thermospannung der wichtigsten Thermoelements (insbes. Eisen-Konstanten) von der Temperatur (Kurvenblatt oder Umrechnungstabellen). Evtl. Umrechnungsnomogramme für einige wichtige Maße.

Zu 2 (Thermische Festpunkte)

Schmelzpunktendiagramm von Kohlenwasserstoffhydraten (s. Anlage 2)

2990

Zu 3 (Wichte).

Dichte von Erdölfraktionen in Abhängigkeit von 50 °F Punkt und H₂-Gehalt bzw. Anilinpunkt (nach Anlage 3)

Zu 4 (Dampfdruck)

Dampfdruck von Benzinen in Abhängigkeit von der Temperatur (etwa wie Anlage 4)

Nomogramm zur Bestimmung des Dampfdruckes von Benzinen (Temperatur/10⁴ A.S.T.M.-Kurve/Dampfdruck)

Dito für Schmieröle (Siedepunkt/Flammpunkt/Brennpunkt/Dampfdruck)

Zu 6 (Spezifische und latente Wärmen)

Mittlere Spez. Wärmen reiner Gase und Dämpfe in kcal/m³ von 0 bis t °C bei konstantem Druck (H₂, N₂, CO, O₂, H₂O, CO₂, Luft, NH₃, H₂S) nach H. Brückner Gas- und Wasserfach 79 (1935) 537

Zu 8 (Zähigkeiten)

Zähigkeiten von Mineralölmischungen zwischen 15 und 60 °E (Tabelle nach Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, Berlin 1933, S. 13)

Diagramm zur Berechnung des Naphthengehaltes aromatisierter Benzine aus Anilinpunkt und 50 % Siedepunkt (nach Holde, S. 211)

Zu 9 (Wärmeleitung)

Evtl. Wärmeübergangszahlen für die wichtigsten Materialien von Wärmeaustauschern.

Ferner evtl. Kurvenblatt Spez. Gewicht- Brechungsindex von Kohlenwasserstoffen (wie Anlage 5)

Tabelle der Löslichkeit von Wasser in Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur (T. Masch. nach Landolt-Börnstein)

Vorschläge zu den einzelnen Blättern:

1-1: Evtl. Angaben der ungefähren spez. Gewichte hinter den Produkten Umrechnung der hbl - Werte in gall in einer 2. Spalte, Erläuterung der Abkürzung in der Überschrift (barrals = bbl).

1-3: Bezeichnung der einen Kurve ist wohl falsch, müsste richtig heißen $lb_{xgall} = x \frac{0,99904}{0,11985} = 8,3374$. Da das Symbol für die Einheit nur dem Ingenieur gebräuchlich ist, nicht aber dem Chemiker, der die Tabellen ebenfalls mit Nutzen verwenden könnte, könnte hinter die Beschriftung der Ordinate Dichte kg/l zur Erklärung (=) hinzugesetzt werden.

1-4: Die Längenmaße könnten ergänzt werden durch Landmeile (statute mile) = 1,60934 km und Seemeile (sea mile) = 1,852 km, die Maße evtl. durch pinte und quart (Engl. und U.S.A.) und registriert.

1-5: Die Überschrift Dichte ist falsch, es handelt sich dabei um ein Maß für spez. Volumen. Bei ounce und ton ist genauere Angabe wünschenswert, da die Bezeichnungen nicht eindeutig sind, in welchen Fällen nach long ton und in welchen nach short ton (auch short ton) oder nach fluid ounce und ounce troy gem. an wird. Auch pound ist mehrdeutig!

1-6: Hier ebenso auch bei 1-4 und 1-5) wären die Abkürzungen, etwa bei ihrem 1. Auftreten, zu erläutern. Unter Leistung könnte 1 B.F.U./sec = 1,054 KW = 1,43 PS mitaufgenommen werden.

1-7: Wäre vielleicht noch nach etwas tieferen Temperaturen zu ergänzen. Die Ablesung wäre bei stärkerer Unübersichtlichkeit durch kürzeren und langen Strichen erleichtert.

- 1-8: Hinter Poise und Stokes könnten die hierfür gebräuchlichen Abkürzungen gebracht sowie centipoise und centistokes erklärt werden.
- 1-10: Für lubricants ist auch die Bezeichnung lubricant/oil gebräuchlich.
- 2-1: Überschrift "Normalparaffine", könnte ebenso wie die folgenden Tabellen durch Angabe des Brechungsindex n_D^{20} etwa nach Ind. Eng. Chem. 10 S. 560 ff oder Gustav Egloff Physical Constants of Hydrocarbons, New York, ergänzt werden. Es fehlt die entsprechende Tabelle für Isoparaffine.
- 2-2: Bezeichnung ungenau, vorwiegend geradkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung mit Ausnahme des Eikosen, bei dem die Daten für ein pentamerer Isobutylen angegeben sind, und des Hexadecylens? Die Siedepunkte von Oktylen und Dekylen wären nachzuprüfen, die angegebenen Daten sind möglicherweise veraltet. Die Diolefine wären genauer zu kennzeichnen, es handelt sich z.B. um Pentadien-(1,4), Hexadien-(1,4), Heptadien-(1,4), Octadien-(1,4) das Nonadien ist ein 2,6 - Dimethylheptadien-(1,5), das Dekadien ein 7 Verzweigte Olefine wie Isobutylen sollten aufgenommen werden.
- 2-3: Könnte ergänzt werden durch die- und trans-Dekalin, evtl. noch durch einige ungesättigte Naphthene (Zyklopenten - henen, hepten), durch einige Dimethyl - pentane und hexane und Propyl - pentan und hexan.
- 2-4: Könnte ergänzt werden durch Diäthylbenzole, n- und iso-Propylbenzol, Tetralin es fehlt eine entsprechende Tabelle über Alkohole und ähnliche als Beimengung zu Kraftstoffen in Frage kommende Stoffe.
- 2-5: Überschrift "normale" Paraffine, oder Aufnahme von 1-fach, 2-fach usw. verzweigten Paraffine und Grenzkurve für höchsten Verzweigungsgrad, ist aber nicht so wichtig wie eine entsprechende Ergänzung bei den Siedepunkten auf Blatt 3-7
- 2-6: Bezeichnung Olefine ungenau!
- 2-7: Kurven für verzweigte Paraffine und Olefine bzw. Grenzkurven und Streubereich angeben. Die Aromatenkurve bezieht sich nur auf mehrkernige Aromaten und müßte etwas steiler gelegt werden (Acenaphthen Mg 154 Kp 277°, Anthracen = Phenanthren Mg 178 Kp 340-340°. Die Kurve für die technisch ebenfalls wichtigen Benzolderivate, die ähnlich wie die Kurve für Naphthene verläuft, fehlt.
- 2-8: Gilt für normale Paraffine, könnte durch Kurven, ^{FÜR} andere für die Destillation wichtige Drücke z.B. 1 atm., 20 mm, 10 mm, und 1 mm ergänzt werden (etwa nach E. Cox, Ind Eng. Chy. 12 S. 592)
- 2-9: Kurve für Isoparaffine?
- 2-10:
- 2-11: Die gewählte Ordinatenenteilung ist schlecht abzulesen. In der Hilfskurve könnte hinzugefügt werden "Erläuterung siehe Blatt 4-5"
- 2-13: "Normale" Paraffine. Pentan weicht stark von der Kurve ab, die Punkte für die einzelnen Individuen könnten eingezeichnet werden.
- 2-14: Hierfür gilt ähnliches wie bei 2-13; starke Abweichung bei Propan.

- 293
- 4 -
- 3-1: Die Paraffinkurve ist eine mittlere Kurve. Es würde sich die zusätzliche Einzeichnung der Kurve für n-Paraffin und des Streubereiches der Paraffine empfehlen. An Stelle der einen Kurve für Aromaten könnten mehrere treten, da die verschiedenen substituierten Benzolderivate (etwa monosubstituierte, u. 1,2 (-1,2,4), 1,2,3 - und 1,2,3,4-Derivate) jeweils auf wohldefinierten Kurven liegen.
- 3-2: Die Auswahl ist sehr willkürlich, es fehlen gerade deshalb für uns wichtigsten Öle wie (deutsche/norddeutsche und österrische), rumänische, galizische, ungarische, russische, irakische Öle, Bahrain-Öl etc.²⁾ Die Tabelle könnte evtl. fortbleiben, da die allgemeine Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur noch an anderer Stelle gegeben wird.
- 3-3: Wann kg/dm³? Die Dichte ist sonst immer in kg/ltr. angegeben.
- 3-4: Dto. - „Änderung der Dichte von Mineralölen mit der Temperatur“ würde den Inhalt des Kurvenblattes besser charakterisieren.
- 4-1: „Normale“ Paraffine.
- 4-2: Die Eintragung der kritischen Punkte in die Kurven u. nur gestrichelte Verlängerung über diesen hinaus (zur Abschätzung des Verhaltens von Mischungen) wäre erwünscht. Die Beschriftungen Isohexan und Isoheptan sind nicht eindeutig. Einzelne Kurven sind falsch und zwar die für Hexithylen grob falsch, die für Propylen und Isobutan in zunehmendem Maße nach niedrigeren Drücken zu, die für Isopentan, Naphthalin und Diphenyl zunehmend bei höheren Drücken.
- 4-6: Die Definition der Flüchtigkeit könnte beigegeben werden.
- 5-1: Gelten die Abhängigkeiten allgemein für Kohlenwasserstoffe oder u. speziell für Paraffine?
- 5-2:
- 5-3: Könnte näher erläutert werden: $\frac{V_{20}}{V_R}$ mit halben V_R .
- 6-1: Normalparaffine?
- 6-5: Quellennachweis. Im wesentlichen paraffinische Öle? Die aus anderen Erfahrungen abgeleiteten Kurven schneiden die vorliegenden bei 50°C, laufen aber wesentlich flacher.
- 6-7: „Organische Verbindungen“ könnte ergänzt werden durch höhere Paraffinkohlenwasserstoffe, Cyclohexan, Cyclopentan.
- 6-9: „Organische Verbindungen“.
- 6-10: Quelle wohl Ind. Eng. Chem. 22 S. 768.
- 6-11: Wie 6-9, zu ergänzen durch Propan, Butan, Pentan. Hierin den Wert für Wasser z. Vgl. angeben.
- 6-12: Wie 6-9, n-Paraffine?
- 6-14: Kennfaktorformel erläutern.
- 7-1: Anmerk. betr. vorwiegend paraffin. Mineralöle in die Überschrift.
- x) Die Auswahl wäre aber auch dann hinsichtlich des jeweils herausgehobenen Feldvorkommens noch willkürlich.

7-1: Ergänzen für Naphthene, Olefine, evtl. Wasser

7-2: " " " " " Wasserstoff: Sächliche Bestandteile

7-3: " " " " " " " " " "

7-4: " " " " " " " " " "

7-10: Mineralöle vorwiegend paraffinischer Natur?

7-11:

8-1: Angabe der Dichte und des Viskositätsindex hinter dem Barwert
wie bei 8-4 auch evtl. Flammpunkt und Kurve für Fluggeschwindigkeit

8-2:

8-3: Genauere Kennzeichnung der beiden aufgeführten Köhle und des
Petrols. Evtl. auch Hexan- und schraffierte Bereiche für Benzol,
Dibenzol, Naphthalen, Anthracen

8-4: Organische Verbindungen

9-1: H₂O evtl. Wasser z. Vgl.

9-2: Wie 7-10?

9-3: Wie 8-6. Ergänzen durch "Zyklhexan, Wasserstoff", "Schwefel",
"Wasserdampf" u. Vgl., evtl. auch O₂, Luft, CO, CO₂.

10-1: In der Überschrift "... einiger Kohlenwasserstoffe" Ergänzen durch
Zyklhexan und -penta

10-2: Formeln ausführlicher sein. In der letzten Formel für Cyclhexan
ist hinter C₆H₁₂ zur Erläuterung (Nase) zu setzen.

10-3: Überschrift: Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Kohlen-
wasserstoffen aus den Elementen.

10-4: Abschn. "Thermisch gespaltenes ol", Überschrift: Reaktionsbedingungen
für thermische Spaltung von Gasen. Formel: Reaktion endotherm
oder Energieverbrauch an der Überschrift.

10-5: Überschrift thermische Spaltung in Klammern hinzufügen oder nicht
wie bei 10-4.

10-6: 2. Spalte "Verfahrensmoen" (vgl. 10-7) hinzufügen, weitere
Spalte für Literaturwerte für Cyclhexan, evtl. Cyclopentan,
und verschiedene Kohlen z. Vgl. Werte für Motorbenzol mindestens
etwa 500 kcal zu hoch; Spiritus (35%) soll wohl nur bei 200 kcal

10-7: Überschrift oberer Teilwert hinzufügen, vgl. 10-4.

10-8: Ergänzen durch SO und technische Gemische wie Luft, Stadt-
gas, Kraftgas, Koksereisgas, Generatorgas usw. für die Gemisch-
grenzen angeben. Anmerkung: Bei 1500 mm, 60 in der Industrie
auch andere Normbedingungen (1500, 755 mm) gebrauulich plus
Überschrift entsprechend erweitern "Gasgemische".

TITLE PAGE

41. Oxydation von Schmierölen.
Oxidation of lube oils.

Frame Nos. 395 - 415

12. Juni 1942, Hs/K1

395

(41) Oxydation von Schmierölen.

Fenske und Mitarbeiter berichten in einer Reihe von Veröffentlichungen über Versuche zur Alterung von Schmierölen, die im Laboratorium des Pennsylvania State College ausgeführt wurden. Während die erste Arbeit dieser Serie¹⁾ über die bei der Oxydation der Schmieröle verwendeten Apparate und Analysenmethode Aufschluß gibt, handelt es sich bei der vorliegenden, zweiten Veröffentlichung²⁾ um die Untersuchung der Faktoren, die für die Stabilität der Öle gegen Oxydation maßgebend sind.

Die Alterung von Schmierölen in Verbrennungsmotoren scheint das Ergebnis einer Anzahl von Faktoren zu sein, unter denen die Reaktion mit Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen 100° und 200° vorherrschend ist. Diese Reaktion wird von der Art des Materials und dem Bau des Motors sowie von der Fahrweise des Motors beeinflusst. So sind z.B. folgende Faktoren von ausschlaggebender Bedeutung: Die Anwesenheit verschiedener Metallkatalysatoren, von Wasserdampf oder anderer Verbrennungsprodukte; der Sauerstoff-Partialdruck in der Kurbelwannen-Atmosphäre bei der angewandten Ventilation; die Wirksamkeit mit der das Öl in der Kurbelwanne bewegt wird und wie weit das Öl als Film den schärferen Bedingungen der Zylinderwände usw. ausgesetzt ist; die Wirkung, die durch die Entfernung flüchtiger Produkte hervorgerufen wird. Außerdem sind manche bei der Oxydation entstehenden Zwischen- oder Endprodukte reaktionsfähiger als die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe des Öls. Unter diesen Umständen kann es nicht überraschen, daß keiner für die Bestimmung der Stabilität der Öle vorgeschlagenen empirischen Oxydationsteste für alle Fälle gute Ergebnisse liefert.

Außer den vielen verschiedenen Kohlenwasserstoffen enthält ein Schmieröl beträchtliche Mengen sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltiger Verbindungen natürlichen Ursprungs. Darüber hinaus werden für bestimmte Ansprüche Zusätze gemacht wie Fließpunktniedriger, Viskositätsverbesserer, Stoffe zur Verbesserung der Schmier-

1) M.R.Fenske, G.E.Stevenson, R.A.Rusk, F.D.Lawson, M.R.Carmen, E.F.Koch, Ind.Eng.Chem., anal.Ed. 33, 51 (1941)

2) M.R.Fenske, G.E.Stevenson, F.D.Lawson, G.Herboldsheimer, E.F.Koch, Ind.Eng.Chem.ind.Ed. 33, 516 (1941).

204011

fähigkeit und Filmstärke, Oxydations- und Korrosionsinhibitoren, Reinigungs- und Dispergiermittel. Die verwendeten synthetischen Zusatzstoffe sind z.B. Kondensationsprodukte von aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Phenolen mit aliphatischen Verbindungen oder es handelt sich um hochmolekulare Polymere ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Ester, um halogenierte und sulfurierte Fettsäuren und deren Ester, um Ester der phosphorigen und Phosphorsäure, verschiedene Schwefel- und phosphor-derivate aromatischer Verbindungen, organometallische Verbindungen des Arsens, Antimons, Zinns und Bleis, um Ammoniumalkali- und ähnliche Metallsalze der Fett- und Naphthensäuren sowie um eine immer weiter wachsende Menge ähnlicher Produkte.

Der Einfluß der Öleigenschaften.

Es gibt zwei Möglichkeiten, den Einfluß der Ölnatur auf die Oxydationseigenschaften festzustellen: 1. Eine Anzahl Öle verschiedener Herkunft werden unter gegebenen Bedingungen untersucht. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß in Anbetracht der komplexen Natur der Öle sich die für ein bestimmtes Resultat verantwortlichen Stoffe nur schwer oder garnicht bestimmen lassen. 2. Die durch eine möglichst weitgehende Zerlegung eines Öles erhaltenen Anteile werden für sich getrennt oxydiert. Diese Methode verspricht bessere Resultate zu geben und wurde für die im folgenden beschriebenen Untersuchungen angewendet.

Ein ausgewähltes Öl wurde durch Vakuumdestillation und Lösungsmittelextraktion in 124 Fraktionen zerlegt, von denen 7 zur näheren Untersuchung kamen. Diese Fraktionen sind keine reinen Kohlenwasserstoffe, sondern lediglich homogene Anteile, die sich durch ihr Verhalten gegen Sauerstoff und in ihren Oxydationsprodukten weitgehend voneinander unterscheiden. Zahlentafel 1 gibt einen Überblick über die Eigenschaften des Originalöls und der 7 Fraktionen.

Zahlentafel 1

Eigenschaften des Originalöls und einiger Fraktionen

Fraktionen	Original- öl	1	2	3	4	5	6	7
Viskosität; Saybolt-Sec.								
bei 37,8°C	176,4	601	470	3488	91,4	572	103	181
98,9°C	44,3	54,8	56,0	116,7	38,9	63,2	40,5	47,0
Viskositäts-Index	103	-21	51	7	131	81	137	125
Ringanalyse:								
Dichte 20°/4°C	0,8710	0,9451	0,9052	0,9435	0,8468	0,8888	0,8432	0,8476
Brechungsindex n_D^{20}	1,4841	1,5355	1,5043	1,526	1,4691	1,4920	1,4670	1,4693
Spez. Refraktion 20°C	0,3286	0,3296	0,3273	0,3254	0,3290	0,3264	0,3291	0,3287
Anilinpunkt °C	99,6	47,3	78,2	62	103,2	97,3	108,8	116,7
% Aromaten	9	40	25	37	2	15	0	0
% Naphthene	16	7	15	20	18	20	18	15
% Paraffine	75	53	60	43	80	65	82	85
Ringe/Mol.	1,7	2,8	3,1	4,9	1,2	3,1	1,1	1,2
Berechn. Mol. Gew.	404	341	440	495	343	517	367	443
In der Formel C_nH_{2n-x}								
bedeuten n	29,2	25,4	32,4	36,9	24,6	37,6	26,2	31,6
x	-4,6	-14,6	-13,2	-21,8	-0,9	-10,5	-0,3	-0,4

Durch je 250 g des Öls wurde bei 140 ± 1°C während 50 Stunden ein reiner trockener Strom Sauerstoff (ca. 15 l/Stde.) geleitet. Die flüchtigen Oxydationsprodukte wurden aus dem zirkulierenden Gas entfernt und der laufende Sauerstoff-Verbrauch gemessen. Außerdem wurden Acidität, Viskosität und die Menge der fällbaren Produkte im oxydierten Öl bestimmt. Die Ergebnisse der Oxydation sind in Zahlentafel 2 wiedergegeben.

- 4 -

Zahlentafel 2

Ergebnisse der Oxydation

Fraktionen	Origin. öl	1	2	3	4	5	6	7
Vol. O ₂ /Vol Öl absorbiert in:								
10 Stunden	1,6	7,8	3,6	17,3	1,6	7,8	20	55
20 "	1,8	12,6	5	30	1,8	12,6	70	100
30 "	2,0	17,5	7,5	37,3	30	17,3	90	135
40 "	2,3	22,5	10	46	57,3	20	97,5	155
50 "	2,5	27,5	11,3	52,5	65	22,5	102,5	170
mg Harz	1,0	4,4	0,2	0,2	-	0,6	-	-
% Fällbares durch:								
Öl	0,0	1,7	0,1	0,3	0	0	0,0	0
O ₂ (löslich)	0,2	5,2	0,6	12,5	2,9	0,8	4,0	8,8
% Viskositätsanstieg	5	115	23	750	74	39	162	456
Neutralisationszahl	0,4	3,0	1,2	8,5	8,6	2,5	16,1	25,8
Milli-Äquivalente flüchtiger Säuren	0,5	3,7	1,2	13,7	51	7,2	88	130

Auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihres Verhaltens bei der Oxydation können die Fraktionen in zwei Gruppen geteilt werden

- solche mit niederen Gehalt an aromatischen Ringen und relativ hohem V.I. (Fraktionen 4,6,7).
- solche mit höherem Gehalt an aromatischen Ringen und relativ niederen V.I. (Fraktionen 1,2,3,5).

Bezeichnenderweise liegt das Originalöl zwischen den beiden Gruppen, ist jedoch gegen Oxydation viel weniger empfindlich als die Einzel-fraktionen. Daraus muß geschlossen werden, daß bei der Zerlegung in Fraktionen gewisse Veränderungen mit dem Öl vor sich gegangen sind, die die Oxydation erleichtern. Jedoch zeigt sich bei Wiedervereinigung aller Fraktionen entsprechend dem im Öl vorliegenden Verhältnis fast das gleiche Verhalten gegen Oxydation wie es in dem Originalöl vorlag.

- 5 -

Die erste der oben genannten Gruppen verkörpert die sogenannte verzögerte oder autokatalytische Sauerstoffabsorption. Sie beginnt mit einer Induktionsperiode, während der die Oxydation verhältnismäßig geringfügig ist. Am Ende dieser Periode tritt ein starker Anstieg der Sauerstoffaufnahme ein, woran sich ein relativ gleichförmiges Anwachsen bis zur vollständigen Oxydation anschließt. Die maximale Absorptionsgeschwindigkeit ist für diese Öle die gleiche und variiert anscheinend sehr wenig mit der Temperatur. Die Geschwindigkeit ist wahrscheinlich durch physikalische Faktoren wie Diffusion und Bewegung begrenzt, da im Maximum nur ca. 10 % des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs aufgenommen werden. Die dritte Phase, die abklingende Geschwindigkeit der Sauerstoff-Absorption ist vielleicht das Resultat der niederen Konzentration an reaktionsfähigen Molekülen oder sie ist zurückzuführen auf Inhibitoren, die sich unter den Oxydationsprodukten befinden.

Bei dieser Art von Oxydation wird ein Produkt erhalten, das wenig Harz und Öl-unlösliches enthält, obgleich die Acidität hoch und die Menge der Öl-löslichen oxydierten Stoffe groß ist und die Viskosität dabei stark ansteigt.

Die zweite Gruppe dagegen ist charakterisiert durch gleichförmig zunehmende Sauerstoffabsorption während der Untersuchungsdauer. Hierher gehört auch das Originalöl. Die erhaltenen Produkte haben einen beträchtlichen Gehalt an Harzen und Öl-unlöslichen Stoffen und die Menge der flüchtigen Säuren ist bei dieser Gruppe viel geringer als bei den Fraktionen mit niederen Gehalt an aromatischen Ringen.

Einfluß der Temperatur auf die Oxydation.

Für viele verschiedene Öle verdoppelt sich die Oxydationsgeschwindigkeit bei einer Temperatursteigerung von 10° im Temperaturgebiet von 140-180°. Die Beziehung zwischen der Menge des absorbierten Sauerstoffs und der Zeit ist in keinem Fall eine genaue lineare, wenn es auch bei flüchtigem Hinsehen so erscheinen mag. Der erste Teil der Kurve ist entweder nach oben oder unten schwach gekrümmt oder S-förmig gebogen. Kurven für verschiedene Temperaturen könnten also nur an Punkten gleicher Absorption auf ihre Geschwindigkeit hin miteinander verglichen werden. Selbstverständlich ist dabei vorausgesetzt, daß die Temperaturveränderung keine Änderung des Reaktionsverlaufs mit sich bringt.

- 6 -

Für je 10° Temperatursteigerung wird die Induktionsperiode bei Ölen, die verärgerte oder autokatalytische Oxydation zeigen, ungefähr um die Hälfte verkürzt. Jenseits der Induktionsperiode kann das Verhalten solcher Öle nicht vorausgesagt werden. Mit steigender Temperatur wird das Verhältnis von absorbiertem Sauerstoff zur Wasserbildung anscheinend verringert, während gleichzeitig die Bildung von CO_2 , CO sowie flüchtiger und nicht flüchtiger Säuren steigt. Man nimmt jedoch an, daß dieses Verhalten weniger auf die Temperaturerhöhung zurückzuführen ist als auf die Menge des absorbierten Sauerstoffs. Bei einer Oxydation, die bei 75° während einer Zeitdauer vorgenommen wird, die genügt, damit das Öl die gleiche Menge Sauerstoff absorbiert wie während 20 Stunden bei 180° , würden also die Oxydationsprodukte in beiden Fällen in demselben Verhältnis zueinander stehen.

Bei einer Temperaturerhöhung von 10° wird nicht nur die Oxydationsgeschwindigkeit verdoppelt, sondern es wird auch die Geschwindigkeit der Bildung von Harz und Niederschlägen in ähnlicher Weise beeinflusst.

Zahlentafel 3 zeigt den Einfluß der Temperatur der Oxydation des Originalöls.

Zshlensafel 3

Einfluß der Temperatur auf die Oxydation des Originalöls.

Oxydationstemperatur °C	150	160	170	180
Mittlerer Sauerstoffpartialdruck, mm Hg.	700	698	685	689
Millimole absorbiertes O ₂ /250 g Öl	34	68	150	364
Verteilung des absorbierten O ₂ %				
auf H ₂ O	66	69,5	55,2	48,5
auf CO ₂	3,8	5,7	5,6	9,1
auf CO	0,6	2,8	2,2	2,8
auf flüchtige Säuren	1,0	3,3	3,5	3,9
auf nicht flüchtige Säuren	2,1	2,2	2,0	2,1
auf Isopentan-unlösliches ¹⁾	3,1	6,7	5,8	7,1
Neutralisationszahl des oxydierten Öls (mg KOH/ Öl)	0,2	0,5	0,7 (1,0)	2,6
Milliäquivalente flüchtiger Säuren/250 g Öl	0,3	2,2	5,3	14,3
Fällbare Oxydationsprodukte:				
a. Gesamtes Isopentan-unlösliches, Gew.%	0,09	0,38	0,74	2,22
b. Öl-lösliche, Isopentan-unlöslich, Gew.%	0,09	0,26	0,21	0,68
c. Öl-unlösliches (a-b), Gew.%	0,00	0,12	0,53	1,54
d. mg Harz auf einer 7,5x2,5 cm-Platte	0,9	1,5	3,2	9,4
Viskositätssteigerung bei 37,8°C %:				
geklärtes Öl	3,5	7,0	12,8	32,5
Isopentan-behandeltes Öl	3,3	6,4	11,9	28,2

Einfluß von Wasserdampf in der Oxydationsatmosphäre.

Die Anwesenheit von Wasserdampf in der Oxydationsatmosphäre beeinflusst den Oxydationsverlauf in folgender Weise: Die Absorption von Sauerstoff bei dem untersuchten Originalöl war etwas geringer als bei dem ^{abnehmenden} Sauerstoffdruck erwartet werden konnte. Die Neutralisationszahl und die Menge an Öl-unlöslichem und Harzen war dieselbe, während der Viskositätsanstieg im Verhältnis zur Sauerstoffabsorption geringer war. Im allgemeinen scheint die Gegenwart von Wasserdampf eine Wirkung zu haben, die sowohl in Bezug auf die Geschwindigkeit wie auch mit Rücksicht auf den Verlauf der Oxydation vernachlässigt werden kann.

¹⁾ bei der Annahme, daß das Isopentan-unlösliche 15 % Sauerstoff enthält.

Einfluß von Inhibitoren.

Da das Originalöl weniger empfindlich ist gegen Oxydation als die Einzelfractionen, müssen in dem Originalöl Stoffe vorhanden sein, die die Oxydation verhindern. Es konnten auch tatsächlich Stoffe aus dem Öl isoliert werden, die diese Inhibitorwirkung besitzen. Zur Untersuchung wurde ein leichtes Destillat herangezogen, das der Extraktion und der Bleicherdebehandlung unterworfen worden war. Bei der Oxydation bei 170° hatte dieses Öl eine sehr kurze Induktionszeit von nur einigen Minuten. Durch Zusatz von geringen Mengen einer Inhibitor-Fraktion wurde die Induktionszeit etwas verlängert, gleichzeitig aber durch Abkürzung der Periode der raschen Sauerstoffaufnahme eine Reduktion der Gesamtsauerstoffaufnahme erreicht. Bei Vergrößerung der Inhibitormenge wurde die Sauerstoffabsorption beträchtlich verringert. Bei höheren Konzentrationen wurde eine Grenze erreicht, jenseits der keine weitere Reduktion der Sauerstoffaufnahme erzielt werden konnte. Die Absorptions-Zeit-Kurven verliefen dann linear.

Proportional zum Inhibitorgehalt stieg die Menge an unlöslichem Oxydationsprodukt und zwar auch dann, wenn die gesamte Sauerstoffabsorption zurückging. Auch Neutralisationszahl, flüchtige Säuren und Viskosität wachsen parallel mit der absorbierten Sauerstoffmenge.

Die Wirksamkeit der Inhibitoren kann ganz verschieden sein. Von zwei untersuchten Inhibitoren ist der ein bei gleicher Konzentration wirksamer als der andere im Bezug auf die Verminderung der Sauerstoffaufnahme, der Harzbildung und der Abscheidung unlöslicher Oxydationsprodukte.

Die Oxydation wurde mit 250 g des Öls nach Zusatz von Inhibitoren 20 Stunden bei 170° ausgeführt.

Zahlen/tafel 4

Eigenschaften des auf Inhibitorempfindlichkeit
untersuchten Ausgangsöls.

Viskosität, Saybolt-Sey.	
bei 37,8°C	154,0
bei 98,9°C	44,2
Viskositätsindex	117
Spez. Gewicht/20°/4°C	0,8534
Brechungsindex n_D^{20}	1,4720
Anilinpunkt, °C	108,7
% Aromaten	2
% Naphthene	19
% Paraffine	79
Ringe/Kol.	1,5
Berechnetes Mol.-Gew.	402
In der Formel $C_n H_{2n-x}$	
bedeuten n	28,8
x	-1,7

- 10 -

Zahlentafel 5 gibt die Ergebnisse, die bei Zusatz verschiedener Inhibitoren in wachsenden Mengen erhalten wurden.

Zahlentafel 5

Wirkung von Inhibitorzusätzen auf den Oxydationsprozeß.

	Ohne Inhibitor- fraktion	Inhibitorfraktion 1		Inhibitorfraktion 2			
		6	12	20	9	10	15
Gew.% zugefügter Inhibitor	0	6	12	20	9	10	15
Mittlerer Sauerstoffpartialdruck mm Hg	650	674	656	685	671	689	686
Millimol absorb. O_2 /250 g Öl	993	435	259	176	516	160	147
Verteilung des absorbierten O_2 %							
auf H_2O	44,3	49,5	48,6	47,4	47,1	52,6	52,6
auf CO_2	11,2	8,2	6,7	5,5	10,0	6,5	6,1
auf CO	3,2	2,8	2,4	2,1	3,6	4,1	2,4
auf flüchtige Säuren	7,5	6,7	4,1	3,9	7,4	4,5	3,5
auf nicht flüchtige Säuren	2,5	2,4	2,7	1,9	2,0	2,8	2,2
auf Isopentan-unlösliches ^{x)}	2,3	2,8	2,3	7,7	2,3	4,3	8,0
Neutralisationszahl des oxydierten Öls, mg KOH/g Öl	7,6	3,0	3,2	1,1	4,3	1,0	1,3
Milliäquivalente flüchtiger Säuren/ 250 g Öl	74,6	28,9	10,5	6,9	38,0	7,2	5,1
Messbare Oxydationspunkte							
a. Gesamtes Isopentan-unlösliches Gew.%	1,89	1,05	0,95	1,15	1,03	0,59	1,11
b. Öl-lösliches, Isopentan-unlös- lich, Gew.%	1,89	0,51	0,20	0,32	0,65	0,28	0,44
c. Öl-unlösliches (a.-b.), Gew.%	0,00	0,54	0,75	0,83	0,38	0,37	0,56
d. mg Harz auf einer 7,5x2,5 cm- Platte	0,1	2,7	4,0	4,2	2,1	2,3	2,6
Viskositätssteigerung bei 37,8°C, %							
Geklärtes Öl	133	407	21,3	13,6	50,9	13,0	11,2
Isopentan-behandeltes Öl	133	38,8	22,3	13,9	48,3	12,1	9,2

x) bei der Annahme, daß das Isopentan-unlösliche 15% Sauerstoff enthält.

- 11 -

Einfluß von Zusatzstoffen.

Es sollen hier nur die Zusätze besprochen werden, die die Oxydation verhindern obgleich auch diejenigen, die als Reinigungsmittel, Dispergiemittel oder zur Verhütung von Korrosion dienen, zu der Ölalterung in Beziehung stehen. Bayers¹⁾ hat eine Reihe von Patenten über 69 Antioxydationsmittel; seit dieser Veröffentlichung ist diese Zahl um das Drei- oder Vierfache gewachsen. Die meisten Stoffe gehören zu folgenden Klassen:

1. Hydr. xylverbindungen (z. B. Phenol-derivate, Naphthole)
2. Stickstoffverbindungen (einschl. Naphthylamine, Anilinderivate)
3. Schwefelverbindungen (z. B. Disulfide, Thioäther)
4. Metallorganische Verbindungen
5. Halogenverbindungen
6. Verbindungen der höheren Glieder der Sauerstoff- und Schwefelgruppen des periodischen Systems (Phosphor, Arsen, Antimon, Selen, Tellur)

Der Einfluß dieser im Handel befindlichen Zusatzstoffe besteht in der Verringerung der Sauerstoffabsorption. Die Wirkung ist sehr ähnlich der Stoffe, die, wie vorher beschrieben, aus den Ölen selbst gewonnen wurden. Die Induktionsperiode wird unbestimmt verlängert und bedeutende Mengen öl-unlöslichen Materials und Harz erzeugt. Das gleiche Öl, das auf die Wirkung von natürlichen Inhibitoren untersucht worden war, wurde auch für die Oxydation in Gegenwart künstlicher Zusatzstoffe verwendet. Die Oxydation wurde unter denselben Bedingungen wie oben vorgenommen. Die Unterschiede in der Wirkung von drei Zusatzstoffen sind aus Zahlentafel 5 ersichtlich.

1) J. H. Bayers, Nat. Petrol. News 28 (1936) Nr. 51, 78

Zahlentafel

Wirkung von Zusatzstoffen auf den Oxydationsprozeß.

	ohne Inhibitor	Inhibitor 1 (Dibenzyl-Disulfid)	Inhibitor 2	Inhibitor 3
Gew.% zugefügten Inhibitors	0	3,0	0,2	0,2
Mittlerer Sauerstoffpartialdruck, mm Hg	650	666	700	699
Millimol absorbiertes O ₂ /250 g Öl	993	236	268	163
Verteilung des absorbierten O ₂ , %				
auf H ₂ O	44,3	61,2	54,0	58,9
auf CO ₂	11,2	9,2	7,9	7,0
auf CO	3,2	1,9	2,4	2,5
auf flüchtige Säuren	7,5	2,5	4,5	4,5
auf nicht flüchtige Säuren	2,5	1,7	1,9	2,1
auf Isopentan-unlösliches ¹⁾	2,3	6,2	1,1	3,4
Neutralisationszahl des oxydierten Öls, mg KOH/g Öl	7,6	1,6	1,6	0,8
Milliäquivalente flüchter Säuren/ 250 g Öl	74,6	5,7	12,0	7,4
Fällbare Oxydationsprodukte				
a. Gesamtes Isopentan-unlösliches Gew.%	1,89	1,24	0,26	0,47
b. Öl-lösliches, Isopentan-unlösliches Gew.%	1,89	0,02	0,02	0,00
c. Öl-lösliches (a.-b.) Gew.%	0,00	1,22	0,24	0,43
d. mg Harz auf einer 7,5x2,5 cm- Platte	0,1	6,3	1,9	3,8
Viskositätssteigerung bei 37,8°C ¹⁾ %:				
geklärtes Öl	133	8,2	19,3	10,2
Isopentan-behandeltes Öl	133	9,0	-	10,0

¹⁾ bei der Annahme, daß das Isopentan-unlösliche 15% Sauerstoff enthält.

Die Mischung mit Inhibitor 3 hat am wenigsten Sauerstoff absorbiert, 2 hat dagegen die geringsten harnigen und festen Oxydationsprodukte. 1 und 2 ergaben den gleichen Oxydationsgrad abgesehen von mehr öl-lösliche Stoffe erzeugt und 2 eine größere Viskositätssteigerung und mehr flüchtige Säuren verursacht. Alle drei unterscheiden sich von dem aus dem Öl selbst genommenen Inhibitorfraktionen dadurch, daß nur in bedeutende Mengen öl-löslicher Oxydationsprodukte entstehen.

Einfluß der Bleicherdebehandlung

Die Anwendung von Fuller-Erde oder Sessit in der Schmierölraffination dient zur Verbesserung der Farbe bei der Erzeugung verkaufgerechter Produkte. Man nimmt an, daß die Stabilität des behandelten Öls durch Entfernung sowohl der leicht oxydierbaren Stoffe wie z.B. Krackprodukte, Peroxyde oder Sauerstoffverbindungen, als der Stoffe, die im Verlauf und das Ausmaß der Oxydation beeinflussen verbessert wird.

Zwei Öle wurden auf ihr Verhalten bei der Bleicherdebehandlung untersucht. Das eine Öl war eine Rückstandsfraktion von mittlerem Viskositätsindex und verhältnismäßig hohem Aromatengehalt. Es wurde mit 20 Gew.-% aktivierter Erde (200 Maschen Superfulerol) bei 170°C für 10 Minuten in Berührung gebracht. Es war nur eine geringe Abnahme der Dichte und der Viskosität festzustellen und keine ausgesprochene Wirkung auf die physikalischen Eigenschaften. Wie sich bei der Oxydation der Öle zeigte, müssen durch die Bleicherdebehandlung Stoffe entfernt worden sein, die entweder sehr leicht oxydierbar sind oder für die Oxydation starke Promotoren bedeuten. Der Oxydationsgrad war in dem behandelten Öl so gering, daß nur wenige Oxydationsprodukte erhalten wurden.

Ein zweites Öl ergab bei der Bleicherdebehandlung entgegengesetzte Effekte. Diese Fraktion war ein leichtes Destillat mit hohem Viskositätsindex und relativ geringem aromatischem Ringgehalt. Es hatte eine Induktionszeit von 6 Stunden. Eine Behandlung mit 3,3 Gew.-% aktivierter Erde bei 160°C für 20 Minuten gab ein Öl mit fast den gleichen physikalischen Eigenschaften. Die Induktionsperiode war auf wenig über eine Stunde herabgedrückt. Obgleich die chemische Oxydation früher einsetzte als bei dem nicht mit Bleicherde behandelten Öl, wurde

es doch nur wenig mehr oxydiert. Das Ergebnis war eine größere Produktion an Öl-unlöslichem Material während die anderen physikalischen Eigenschaften unverändert blieben.

In Zahlentafel 7 sind die Eigenschaften der Ausgangsöle und ihr Verhalten bei der Oxydation nach der Bleicherdebehandlung aufgeführt:

Zahlentafel 7
Einfluß der Bleicherdebehandlung auf die
Oxydation von Schmierölen.

	Öl I		Öl II	
	unbe- handelt	be- handelt	unbe- handelt	be- handelt
Viskosität, Saybült-Sec. I bei 37,8°C " 98,9°C	145 89,2		125,9 42,0	
Viskositätsindex	45		123	
Spez. Gew. 20/4°C	0,9216		0,8509	
Brechungsindex, n _D ²⁰	1,5120		1,4712	
Anilinpunkt, °C	74,0		107,5	
% Aromaten	29		2	
% Naphthene	20		17	
% Paraffine	51		81	
Ringe/Mol	4,1		1,2	
Berechnetes Mol. Gewicht in der Formel C _n H _{2n+x} bedeuten x	494 36,6 -17,0		375 27,2 -2,3	
Oxydations-Temperatur °C	140	150	150	150
Dauer, Stden.	50	20	20	20
Mittlerer Sauerstoffdruck, mg Bg	622	693	662	679
Millimol absorb. O ₂ /250 g Öl	729	106	855	1052
Verteilung des absorb. O ₂ %:				
auf H ₂ O	56,0	68,0	39,3	40,4
" CO ₂	8,4	4,1	9,8	10,7
" CO	2,7	2,2	2,6	2,6
" flüchtige Säuren	3,4	11,4	6,4	6,6
" feste Säuren	0,5	3,6	4,0	5,0
" Isopentan-unlösliches (mit 15% O ₂)	18,1	0,9	3,5	4,9
Neutralisationszahl des oxyd. Öls mg KOH/g Öl	6,9	0,9	11,7	12,7
Milliäquivalente flüchtiger Säure / 250 g Öl	24,5	1,5	55	70
FEllbare Oxydationsprodukte:				
a. Ges. Isopentan-unlös. Gew. %	11,3	0,08	2,52	4,33
b. Öl-lös. Isopentan-unlös. Gew. %	10,1	0,06	2,35	4,25
c. Öl-unlös. (a-b.) Gew. %	0,8	0,02	0,17	0,08
d. mg H ₂ O auf einem 7,5x2,5 cm- Blech	0,0	0,0	0,7	1,4
Zunahme d. Viskosität bei 37,8°C %:				
Geklärtes Öl	508	22,1	108	158
Isopentan-behandeltes Öl	28	20,7	96	113

Metallkatalyse.

Bei der Ölalterung im Motor spielt offenbar die Anwesenheit der vielen verschiedenen Metalle eine bedeutende Rolle. Diese Metalle sind verantwortlich für die Bildung feiner Partikelchen, die eine große Oberfläche bieten und für die Korrosion durch Oxydations- und Verbrennungsprodukte. Eisen ist in größter Menge vorhanden, aber auch Kupfer, Blei, Zink, Zinn, Aluminium, Cadmium, Silber, Nickel, Chrom und andere Metalle sind entweder allein oder als Bestandteil von Legierungen anwesend. Außerdem kann der Treibstoff Bleitetraäthyl oder Bleisalze enthalten. Über den Einfluß der verschiedenen Metalle bei der Oxydation von Schmieröl wurden bereits viele Untersuchungen gemacht.

In der vorliegenden Arbeit wurden Eisen, Kupfer und Blei untersucht. Es wurde gefunden, daß die Wirkung des Metalls als Katalysator eine andere ist als bei dem massiven Metall, das eine begrenzte Oberfläche bietet. Zahlentafel 6 zeigt den Einfluß beider Arten von Katalysatoren auf das Originalöl und auf eine Ölfraktion.

Zahlentafel 8
Einfluß von Katalysatoren auf Schmelzöle

410

	Originalöl			Ölfraktion III			
Viskosität Saybolt							
37,8°C		176,4			179,4		
98,9°C		44,3			45,6		
Viskositätsindex		103			103		
Ringanalyse:							
Dichte 20°/4°C		0,8710			0,8660		
Brechungsindex 20°		1,4841			1,4809		
Spez. Refraktion 20°C		0,3286			0,3286		
Anilinpunkt °C		99,6			103,6		
% Aromaten		9			7		
% Kerosene		15			15		
% Paraffine		75			78		
Ringe/Mol		1,7			1,6		
Berechn. Mol. Gew.		404			410		
In der Formel C _n H _{2n-x}							
bedeutet: n		29,2			29,6		
x		-4,6			-3,9		
Katalysator	ohne	Fe-Naphthal	Cu-Naphthal	Pb-Naphthal	ohne	Cu-Draht	Pb-Blech
Katalysatormenge g/kg Öl	-	0,036	0,02	0,5	-	-	19 cm ²
Mittlerer Sauerstoffpartialdruck mm Hg	685	699	681	693	694	681	628
Millimol absorb. O ₂ /250 g Öl	150	336	534	264	151	669	1162
Verteilung d. absorb. O ₂ : %							
auf H ₂ O	53,2	53,2	50,0	52,9	53,2	50,0	41,6
" CO ₂	5,6	10,9	11,4	7,9	6,1	11,7	17,2
" CO	2,2	3,7	2,7	2,1	2,2	2,4	2,0
" flüchtige Säuren	3,5	4,3	4,5	4,5	4,2	5,2	4,5
" feste Säuren	2,0	2,2	2,5	2,7	2,8	3,4	2,8
" Isopentan-alkal. (15% O ₂ enthaltend)	5,8	8,3	7,3	7,8	3,9	7,3	9,9
Neutralisationszahl des oxyd. Öls mg KOH/g Öl	0,7	2,4	6,2	2,5	1,3	8,6	9,3
Milliäquivalente flüchtiger Säuren/250 g Öl	5,3	14,4	24,9	21,2	6,4	34,8	52,4
Fällbare Oxydationsprodukte							
a. Gesamtes Isopentan-unl. Gew. %	0,74	2,39	3,34	1,77	0,50	4,15	9,83
b. Öl-lös. Isopentan-unl. Gew. %	0,23	0,48	1,10	0,46	0,09	1,07	8,42
c. Öl-unl. (a-b), Gew. %	0,53	1,91	2,24	1,31	0,41	3,08	1,41
d. mg Harz auf 7,5x2,5 cm Blech	3,2	3,5	unlöslich	1,1	2,2	unlöslich	5,9
Viskositätszunahme bei 37,8°C, %							
Geklärtes Öl	12,8	24,0	34,1	22,2	12,3	41,6	215,5
Isopentan-behandeltes Öl	11,9	21,1	28,0	19,4	13,5	29,3	95,6

Die untersuchten Öle sind in Bezug auf Ursprung und Raffination einander sehr gleich. Von den gelösten Salzen ist das Kupfersalz am stärksten und das Bleisalz am wenigsten wirksam. Die Metalle sind gute Katalysatoren und scheinen weniger schnell durch natürliche Stoffe im Öl inaktiviert zu werden. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein kompaktes Metall eine dauernd exponierte Oberfläche bietet, die andauernd Metall in Lösung schiebt. Das kann solange geschehen, bis die Oberfläche vollständig bedeckt oder anderweitig inaktiv geworden ist, wodurch die Versorgung mit löslichem Metall aufhört. Auf diese Weise läßt sich die Abnahme der Wirksamkeit bei Kupfer- und Eisenoberflächen mit fortschreitender Oxydation erklären. Die Bleioberfläche zeigt dagegen eine andere Wirkung, die mit der bekannten großen Löslichkeit der Bleizulse organischer Säuren in Einklang gebracht werden kann. Die Wirkung des Katalysators setzt erst ein, nachdem die Oxydation schon einige Stunden läuft. Erst die bei der Oxydation im Öl entstehenden korrodierenden Säuren wirken, wenn sie in genügender Menge vorhanden sind, lösend auf das Blei, das sich schließlich in der für eine wirksame Katalyse nötigen verhältnismäßig großen Menge im Öl befindet. Wenn dann die Katalyse erst einmal eingesetzt hat, tritt ein Steigerungseffekt ein, der zu einer großen Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption führt. Diese Absorption ist nur durch physikalische Faktoren begrenzt. In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen steht die Tatsache, daß nach der Oxydation Kupfer und Eisen vollständig mit Harz bedeckt sind und im Gewicht so gut wie nichts abgenommen haben. Dagegen bleibt die Bleioberfläche vollkommen blank und das Metall hatte 5,3 g/250 g Öl verloren.

Konzentrationsänderungen des Katalysators, die an Eisen-naphthenat untersucht wurden, veränderten die Richtung der Oxydation nur wenig, beeinflussten aber die Oxydationsgeschwindigkeit stark. Der Katalysator vergrößert nur die Bildung des Öl-unlöslichen Materials, wirkt sich aber nicht auf den Harzwert aus. Dies bedeutet, daß die Harzbildung nicht so sehr eine Funktion des Ausmaßes und der Geschwindigkeit der Oxydation ist, als vielmehr von der Zeit abhängt, während der die Oberfläche dem oxydierten Öl ausgesetzt ist; außerdem ist die Harzbildung von der Temperatur abhängig. Mit 0,018 g Eisen/kg Öl als

Eisennaphthenat wurde bei 130°C während 20 Stunden die Induktionsperiode vollständig aufgehoben. Die nicht katalysierte Oxydation führte unter diesen Bedingungen weder zur Bildung von Öl-unlöslichem noch von Harz. Aber auch in Gegenwart des Katalysators kam es trotz des hohen Oxydationsgrades nicht zur Bildung von Harz.

Verlauf der Katalysator-Desaktivierung.

Die Sauerstoffabsorptions-Kurve, die bei der Bildung von Öl-unlöslichem während der Oxydation von Ölen in Gegenwart geringer Mengen von Eisensalzen erhalten wird, zeigt gewöhnlich eine kurze Periode schneller Absorption und darauf einen scharfen Knick, wonach die Absorptionsgeschwindigkeit bis auf einen Wert sinkt, der ungefähr ebenso groß ist wie der bei der Oxydation des gleichen Öls bei Abwesenheit des Katalysators erhaltenen. Dieser Befund läßt auf die Deaktivierung des Katalysators durch Komplexbildung zwischen dem Eisen und in dem Öl-unlöslichen Oxydationsprodukten schließen. Zum Beweis dieser Annahme wurde die Oxydation in einem Rohr angeführt, das an einem Ende tiefer gelagert und dort mit einem Glasfilter ausgerüstet war. Durch diese Anordnung war es möglich, dem Rohr periodisch Ölproben zu entnehmen, die keine bei der Oxydationstemperatur Öl-unlöslichen Anteile mehr enthielten. Diese Proben wurden photometrisch auf ihren Eisengehalt untersucht. Es ergab sich, daß dem Knick in der Absorptionskurve nach ca. 3-stündiger Oxydation eine beträchtliche Abnahme in der Konzentration des gelösten Eisens entspricht. Offenbar müssen also die Eisensalze in Lösung bleiben, damit sie katalytisch wirksam sind. Der angenommene Desaktivierungsmechanismus hat sich so allem Anschein nach bestätigt.

Wirkung von Phosphiten auf die Katalyse durch lösliche Metalle.

Mit Hilfe verschiedener Stoffe gelingt es, den Katalysator inaktiv und unlöslich zu machen oder ihn zu vergiften. Hierzu sind die Ester der Phosphorsäuren besonders geeignet. Zahlentafel 9 zeigt den Einfluß von Tributylphosphit auf die katalytische Wirksamkeit von Metallnaphthenaten bei der Schmieröloxydation.

Zahlentafel 9

413

Katalysator als Naphthenate, g/kg Öl	-	-	0,008 Fe	0,02 Cu	0,5 Pb
Trib-ylphosphit, Gew.%	0	5,0	1,0	5,0	1,0
Mittlerer Sauerstoffpartialdruck, mm Hg	685	704	700	699	700
Millimole Sauerstoff absorbiert./250 g Öl	150	99	99	137	81
Verteilung des absorbierten Sauerstoffs, %:					
auf H ₂ O	53,2	74,1	76,1	68,5	81,4
" CO ₂	5,6	7,8	8,6	7,3	7,3
" CO	2,2	2,7	2,7	3,2	1,9
" flüchtige Säuren	3,5	1,6	1,4	1,0	1,5
" feste Säuren	2,0	3,9	4,1	4,4	4,6
" Isopentan-unlösliches (mit 15% O ₂)	5,8	9,8	11,2	10,4	9,0
Neutralisationszahl des oxydierten Öls mg KOH/g Öl	0,7	1,1	1,2	1,5	1,7
Milliäquivalente flüchtiger Säuren/250 g Öl	5,3	1,6	1,4	1,4	1,2
Fällbare Oxydationsprodukte:					
a. Gesamtes Isopentan-unlöslich, Gew.%	0,74	0,83	0,95	1,21	0,66
b. Öl-löslich, Isopentan-unlöslich, Gew.%	0,21	0,09	0,11	0,15	0,11
c. Öl-unlöslich (a.-b.), Gew.%	0,53	0,74	0,84	1,06	0,55
d. mg Harz auf einem 7,5x2,5 cm Blech	3,2	23,0	6,9	21,9	8,1
Zunahme der Viskosität bei 37,8°C, %:					
gekürvtes Öl	12,8	5,3	5,6	6,8	5,3
Isopentan-behandeltes Öl	11,9	5,1	5,5	6,1	5,7

Nur im Falle des Kupfernaphthenats trat trotz der Gegenwart des Phosphits eine anfängliche geringe katalytische Wirksamkeit ein. Die Konzentration des Phosphits war relativ hoch, wodurch bei Abwesenheit des Katalysators die Oxydation zurückgedrängt wurde. Die Anwendung dieser großen Menge Phosphit führte in allen Fällen zur Bildung eines schwarzen Niederschlages und zu Harzablagerungen.

Als weitere Wirkung der Phosphitzugabe wurde das Anwachsen der absorbierten und als Wasser erhaltenen Sauerstoffmenge um 15-25% festgestellt. Dies steht im Zusammenhang mit der entwässernden Wirkung der phosphorigen Säure. Die vergrößerte Wasserbildung kann die Folge verschiedener Reaktionen sein:

1. Wasserabspaltung zwischen Säure- und Alkoholgruppen bei der Bildung von Estern und Lactonen.
2. Wasserabspaltung zwischen Säuremolekülen bei der Bildung von Anhydriden und zwischen Alkoholen bei der Bildung von Äthern.
3. Wasserabspaltung aus einem Alkohol bei der Bildung von Olefinen.

Diese gesteigerte Wasserbildung ist von einer geringeren Zunahme der Viskosität begleitet, was vielleicht auf den Ablauf der Reaktion 1 oder 3 schließen läßt, da Alkohole und Säuren viskoser sind als die entsprechenden Ester und ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die hier angeführten Daten zeigen die komplexe Natur, der die Alterung des Schmieröls beeinflussenden Faktoren. Die Veränderungen in der Stabilität des Öls, die durch kleine Verschiebungen der Zusammensetzung des Originalöls oder durch geringe Mengen von Katalysatoren sowie durch die Zugabe verschiedener Stoffe verursacht werden, vergrößern die Schwierigkeiten bei der Auswertung relativ einfacher Oxydationsversuche. Außerdem beeinflussen diese Faktoren die Richtung und den Charakter der Hauptoxydationsreaktion. Darüber hinaus können sich diese Veränderungen auf Nebenreaktionen wie Kondensationen, Dehydrierungen, Polymerisationen usw. ausdehnen. Im allgemeinen sind diese Faktoren gut bekannte chemische und physikalische Erscheinungen wie z.B. der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Wirkung von Inhibitoren oder Katalysatoren. Die Schwierigkeiten bei dem Verständnis für die Natur dieser Veränderungen gehen fast alle auf die Zahl gleichzeitiger Reaktionen und auf den Wechsel in der Bedeutung dieser Reaktionen bei einem gegebenen Oxydationsvorgang zurück.

In Zukunft sollten weitere Faktoren der Schmieröloxydation untersucht und die bereits bekannten vertieft und mit Motorversuchen verknüpft werden. Die Zusammensetzung der Schmieröle erscheint als eine logische Basis auf der alle diese Kenntnisse einander zugeordnet werden sollten. Dann kann man hoffen, daß sich die Diskrepanz zwischen Untersuchungen im Laboratorium und am Motor verringert. Auch sollten die Oxydationsstudien auf höhermolekulare reine Kohlenwasserstoffe und deren Mischungen ausgedehnt werden, da auf diese Weise die Natur der hochmolekularen Petroleumfraktionen besser geklärt und verstanden werden kann.

Zusammenfassung

Das Studium der Sauerstoffabsorption und der Natur der Produkte, die unter bestimmten Bedingungen bei der Oxydation von Schmierölen erhalten wurden, erlaubte eine Anzahl von Faktoren der Schmierölalterung auszuwerten. Die Untersuchung von ausgewählten Fraktionen eines destillierten Öls ergab beträchtliche Unterschiede der Fraktionen in der Sauerstoffempfindlichkeit.

Die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption verdoppelt sich annähernd für je 10°C Temperaturerhöhung über das Temperaturintervall von 140 - 180°C, vorausgesetzt, daß nicht durch physikalische Faktoren Grenzen gesetzt sind. Die Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserdampf in der Oxydationsatmosphäre hat eine nur kleine Wirkung auf die Oxydation eines Öls. Durch Zusatz von natürlichen oder synthetischen Inhibitoren kann die Oxydation bestimmter Öle weitgehend zurückgedrängt werden.

Bleicherde-Behandlung kann die Stabilität eines Öls je nach seiner Natur entweder vergrößern oder verringern. Eisen, Kupfer und Blei sind starke Katalysatoren für die Öl-oxydation, gleichgültig ob sie als Metalle oder in Form ihrer Salze vorliegen. Bestimmte Ölarten haben die natürliche Fähigkeit, der katalytischen Wirkung gelblicher Eisensalze entgegenzuwirken. Die Anwendung von Phosphorsäure, Kupfer- oder Bleisalzen kontrolliert oder verhindert die Katalyse durch gewisse Eisen-Veränderungen des Öls begleitet, so daß der Gesamteffekt stärker komplex ist als es einer einfachen Reduktion des Oxydationsgrades entspricht.

Zusätze können beträchtliche Veränderungen des Oxydationsgrades im Öl verursachen. Sie können ebenfalls die Richtung und den Charakter von Begleitreaktionen wie z.B. Polymerisation, Kettenschnitt, Decarboxylierung, Dehydratierung usw. beeinflussen, so daß viele der Oxydationsprodukte jetzt unabhängig von dem allgemeinen Oxydationsgrad dadurch beeinflusst werden. Im Großen und Ganzen sollte die Untersuchung dieser Stoffe bis in alle Einzelheiten untersucht werden, damit alle die Veränderungen verstanden werden können, die durch deren Anwesenheit verursacht werden.

TITLE PAGE

II. Hochdruckversuche Laboratories. Papers
on prehydrogenation. Files of
Dr. Peters. Folder No. S-33/I-B-9

TITLE PAGE

1. Die Temperaturabhängigkeit der bei der Hydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittel 81 über Kontakt 6718 vor sich gehenden Reaktionen.
Dependence on temperature of the reactions taking place during the hydrogenation of coal liquefaction middle oil over catalysts 6718.

Frame Nos. 416 - 420

Ps 9, 3

18.8.1944. Gth/Zf

J. Wittmann

Die Temperaturabhängigkeit der bei der Hydrierung von
Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 6718 vor
sich gehenden Reaktionen.

416

vgl. den entsprechenden Bericht über die Kontakte 5058,
7846 und 8376 (22 3/11 Gth. 7.3.44)

~~III~~

Zusammenfassung.

- 1.) Kontakt 6718 springt in seiner Hydrier- und Raffinationsaktivität bei 2-3 MV tieferen Temperaturen an als 5058 und 8376. Technisch einwandfreie Hydrierungs- und Raffinationswerte werden ebenfalls bei ca. 2 MV tieferer Temperatur (18-19 MV) erreicht als bei 5058 oder 8376.
- 2.) Hinsichtlich Spaltung verhält sich Kontakt 6718 unterhalb ca. 21 MV ähnlich wie 5058. Bei höheren Temperaturen wird schnelleres Abklingen der Spaltaktivität bis zum praktisch völligen Verlust derselben erreicht. Das Spaltverhalten des abgeklungenen Kontaktes ist dann ähnlich dem von 8376.
- 3.) Sofern das Nachschalten von konzentriertem Kontakt hinter 8376 bei der Vorhydrierung überhaupt in einzelnen Fällen beibehalten werden soll (Pölk's), ist ein Ersatz des nachgeschalteten 5058 durch 6718 möglich, wobei sich als Vorteil eine größere Sicherheit hinsichtlich einwandfreier Raffination ergeben würde.

Gemeinsam mit

Dr. Peters, Dr. Messer,
D'Ch. Trofimow, Dr. Wittmann.

gez. Günther

1 Tabelle,
1 Kurvenblatt.

22 7657

Im Anschluß an Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Hydrier- und Spaltwirkung u.a. der Vorhydrier-Kontakte 5058 und 8376 (Bericht 22 3211) wurde noch ein ähnlicher Versuch mit Kontakt 6718 (konzentrierter WS_2 -NiS-Kontakt, 85:15 Gew.-% = 2:1 Mol) angesetzt (C^o-anblatt 5673), um Anhaltspunkte darüber zu gewinnen, inwieweit die charakteristischen Unterschiede zwischen den Kontakten 5058 und 8376 durch die Verdünnung des WS_2 durch die Tonerde oder durch das zugesetzte Nickel bedingt sind.

Die Versuchsbedingungen sind die gleichen wie beim Kontakt 8376 (Bericht 223211). Der Versuch wurde bei 20 MV = 392°C begonnen. Die Temperatur wurde dann in Intervallen von zuerst 1 MV, später 1,5 MV bis 10 MV = ca. 210°C zurückgenommen. Dann wurde wieder eine Periode bei 20 MV gefahren und daraufhin die Temperatur um jeweils 1 MV bis 24 MV = 460°C gesteigert. Da sich bei Temperaturen über 21 MV = 425°C deutliches Abklingen der Spaltung gezeigt hatte, wurde darauf verzichtet, noch eine Periode bei 20 MV durchzuführen.

Die Ergebnisse sind auf der anliegenden Tabelle aufgeführt. Auf dem anhängenden Kurvenblatt sind die Ergebnisse graphisch denen mit Kontakt 8376 und 5058 gegenübergestellt.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wie die Tabelle zeigt, wird mit Kontakt 6718 schon bei 18 MV ausreichend, bei 19 MV hervorragend raffiniertes Produkt erhalten. Bei diesen Temperaturen ist neben der durch Phenol- und Bensenreduktion bewirkten Benzinsbildung eben beginnende echte C-C-Spaltung zu beobachten. Die bei 20 MV erhaltenen Werte zu Beginn des Versuches und nach 35-tägigem Fahren bei Temperaturen zwischen 20 und 10 MV besagen, daß durch Fahren bei tiefen Temperaturen der Kontakt in seiner Hydrier-, Spalt- und Raffinationswirkung (die Unterschiede liegen innerhalb der durch Zufälligkeiten bedingten Streugrenzen) nicht beeinträchtigt wird. Oberhalb 20 MV steigerte die Spaltwirkung des Kontaktes stark an. Bei 22 MV wird dann aber schnelles Abklingen der Spaltaktivität, das vielleicht auch von einer leichten Senkung der Hydrieraktivität begleitet ist, beobachtet. Die Spaltung sank bei 22 MV innerhalb von 8 Tagen vollständig ab, sodaß nur die durch Phenol- und Bensenreduktion bedingte Benzinsbildung übrig blieb. Gegen noch höhere Temperaturen beginnt dann auch der bei 22 MV spaltinaktiv gewordene Kontakt wieder etwas Spaltung zu zeigen. Bei 24 MV wurde der Versuch abgebrochen.

Im Vergleich mit dem konzentrierten WS_2 -Kontakt 5058 und dem verdünnten Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakt 8376 zeigt sich folgendes (vergl. Kurvenblatt).

Sowohl hinsichtlich Hydrierung als auch hinsichtlich Raffinationswirkung, zeigt Kontakt 6718 ein günstigeres Verhalten als 5058 und 8376. Die Hydrierung springt bei 4 bzw. 2 MV tieferer Temperatur an als bei 5058 und bei 8376, und bei 1 MV tieferer Temperatur als bei 5058 oder 8376 wird gute Hydrierung erreicht (A.P. 47). Ausreichende Phenolreduktion (0,1 %) wird bei 2 MV tieferer Temperatur als bei 5058 und bei 0,7 MV tieferer Temperatur als bei 8376 erreicht, ausreichende Basenreduktion (unter 5 mg/l) bei fast 2 MV tieferer Temperatur als bei 5058 und 8376. Es scheint danach, als ob der Kontakt 6718 die guten Eigenschaften der 5058 als konzentrierter und des 8376 als nickelhaltiger Kontakt verbindet. Die eigenartige Abhängigkeit des Spaltverhaltens des 6718 von der Temperatur dürfte folgendermaßen zu klären sein: Der frische Kontakt zeigt bei Temperaturen bis in die Gegend von 20 MV etwa das gleiche Spaltverhalten wie 5058. Dies dürfte vermutlich durch die hohe Konzentration an W_2 bedingt sein. In diesem Temperaturgebiet ist ein Einfluß des Nickels auf die Spaltung nicht zu beobachten. Bei 22 MV, vielleicht auch schon bei etwas tieferen Temperaturen in geringerer Geschwindigkeit, werden die diese Spaltung verursachenden aktiven Zentren unter den Bedingungen des durchgeführten Versuches zerstört. Es verbleiben dann aber noch Spaltzentren ähnlich denen der verdünnten Vorhydrierkontakte (z.B. 8376) wie das erneute, 8376-ähnliche Auftreten von Spaltung gegen höhere Temperaturen hin ausweist.

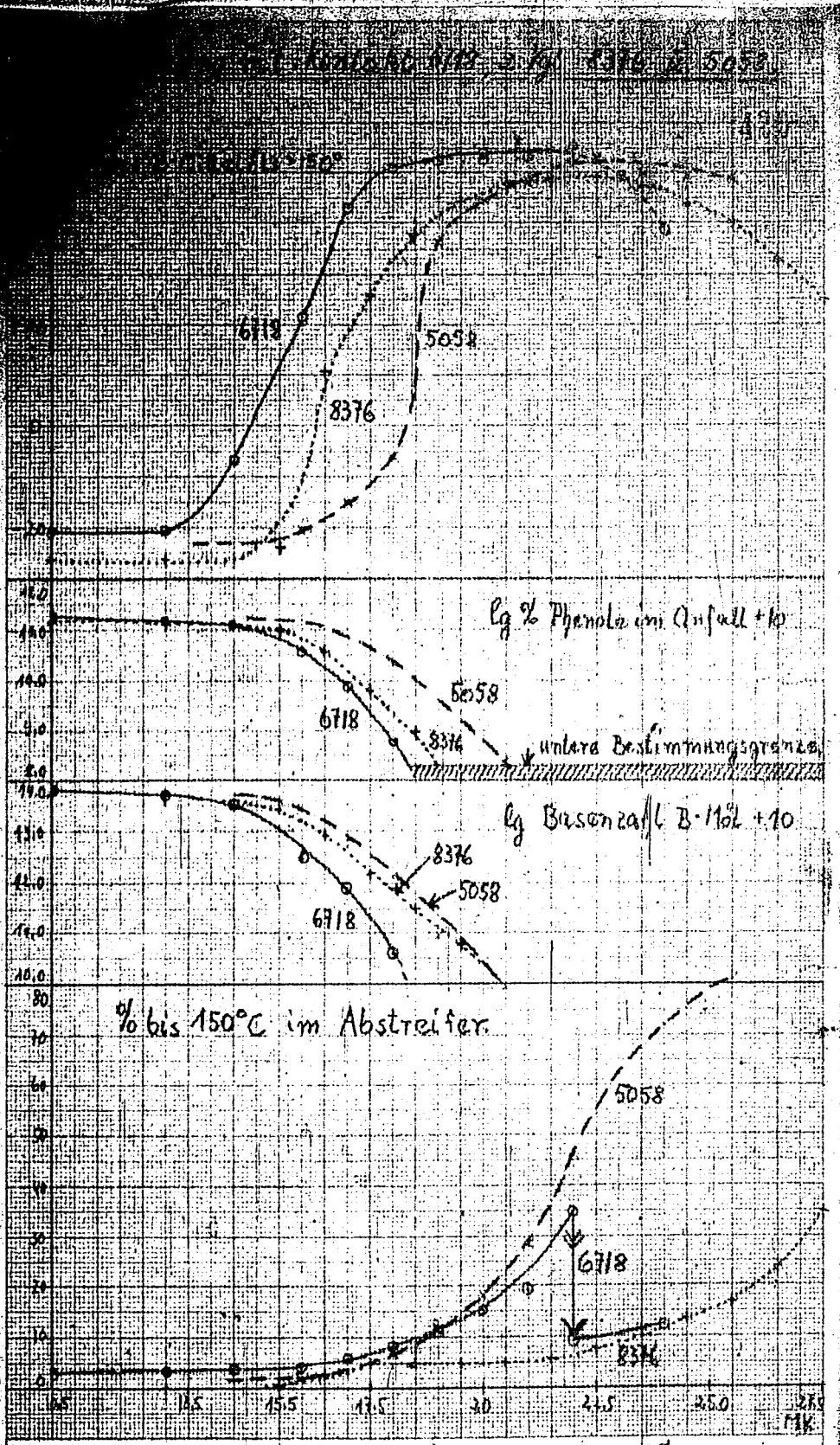
Es zeigt sich also, daß der Kontakt 6718 bei Temperaturen unter 22 MV ähnlich wie 5058 arbeitet, aber bei gleicher Spaltung und gleicher Temperatur wie dieser besser raffiniert. Es wäre deshalb für den Fall, wie er in Pöhlitz vorliegt, daß man in der Vorhydrierstufe etwas höhere Benzinbildung erreichen will als bei Verwendung von Kat. 8376 allein, möglich, 6718 ganz oder teilweise anstatt 5058 hinter 8376 zu schalten. Für diesen Zweck kämen u.U. 6718-Ausbauten der Diisobutylhydrierung in Betracht. Man würde damit hinsichtlich der Temperatur des letzten Ofens noch etwas mehr Spielraum haben, und hinsichtlich der Erreichung ausreichender Phenol- und Basenraffination noch etwas sicherer gehen.

Vorhydrierung von F 1271 über Kontakte 6718 (85 Gew.-% H_2 , 15 Gew.-% N_2)

Temperatur (°C)	A b s t r e i f e r:				M i t t e l r i c h t i g:			NAC (vsrg. NH_3 /Ltr.)
	sp. Gew.	AP.	SB.	%-150	SE.	AP.	Phenole	
Ausg. Prod.	0,970	-20,5	115	3	323	-20,5	19,000	—
10,0	0,964	-20,5	96	3	330	-17,5	22,000	7 225,0
13,0	0,952	-20,5	140	3	322	-20,5	17,500	5 933,0
14,5	0,928	- 8,5	90	4	316	- 6,5	12,400	2 910,0
16,0	0,883	+22,0	117	4	311	+21,5	4,200	353,6
17,0	0,868	43,0	127	6	301	43,0	0,900	73,5
18,0	0,854	52,5	129	8	303	51,0	0,060	4,4
19,0	0,848	52,5	123	11	293	52,5	0,020	0,0
20,0	0,842	52,5	110	15	290	53,0	0,003	0,3
20,0	0,836	53,0	115	12	283	53,5	0,010	2,6
21,0	0,822	52,5	104	19	266	53,5	0,010	0,0
22,0	0,798	52,5	70	35	260	55,5	—	—
22,0	0,808	51,5	88	25	273	53,5	—	—
22,0	0,834	49,5	100	15	288	50,5	—	—
22,0	0,844	51,0	95	10	300	52,0	—	—
22,0	0,846	51,5	116	8	297	52,0	—	4,4
22,0	0,852	51,0	120	9	297	51,5	—	—
23,0	0,824	49,5	—	—	—	49,5	—	—
24,0	0,850	58,5	106	12	303	58,5	—	—

bei Versuchsbeginn
nach Periode bei
tieferer Temperatur

1. Tag
4. " "
6. " "
8. " "
9. " "
12. "



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Gth 15.7.44.

TITLE PAGE

2. Die Druckabhängigkeit der bei der Hydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 8376 vor sich gehenden Reaktionen im Bereich 150-250 at H₂.

The dependence on pressure of the reactions taking place during the hydrogenation of coal liquefaction middle oils over catalysts 8376 in the region 150 to 250 atms-H₂.

Frame Nos. 421 - 428

Hochdruckversuch
La 1

12. 8. 1944. Gth/Pf.

421

859, 7
K. Peters
11.
17.
7

② Die Druckabhängigkeit der bei der Hydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 8376 vor sich gehenden Reaktionen im Bereich 150-250 at H_2 .

Ähnliche ältere Versuche mit den Kontakten 5058, 7846 Mo und 7846 W 150 vgl. Bericht 196271, Gth. 1.12.41.

Zusammenfassung.

1.) Steinkohleverflüssigungsmittelöl wurde bei Drucken zwischen 250 und 150 at unter sonst gleichbleibenden Bedingungen über Kontakt 8376 gefahren.

2.) Bei den einzelnen Drucken wurden folgende B-Mittelöl-Anilinpunkte erhalten.

Druck	250	230	210	190	170	150
B-M'Öl AP.	49	46,5	45	43	38	27

Die Druckabhängigkeit der Hydrierwirkung ist geringer als beim Kontakt 5058.

3.) Die Druckabhängigkeit der Raffinationswirkung des 8376 ist ebenfalls sehr gering und wird erst unterhalb 170 at deutlicher.

4.) Aus den Anilinpunktkurven der Abstreifer ist zu ersehen, daß bei niedrigeren Drucken vor allem die höheren Fraktionen des Mittelöls weniger anhydriert werden; eine Tatsache, die hinsichtlich der Benzinierbarkeit der bei niedrigen Drucken erzeugten B-Produkte besonders ungünstig ist.

5.) Nach Mehr-Perioden bei Drucken unterhalb 190 at werden bei 250 at schlechtere Hydrierergebnisse erhalten als vorher bei 250 at. Sofern die Perioden bei niedrigem Druck kurz waren, erwies sich die Schädigung beim anschließenden Fahren bei 250 at als reversibel. In einem älteren Kleinversuch war durch längeres Fahren bei 250 at eine irreversible Kontaktschädigung entstanden.

Ferner ist nunmehr mit Sicherheit anzunehmen, daß die in Brück eingetretene Schädigung des 8376 hauptsächlich auf das Fahren mit zu niedrigem H_2 -Druck zurückzuführen ist.

Es erscheint demnach unerlässlich, in Fällen, bei denen ein Betrieb des 8376 bei Drucken unter 210 at H_2 erwogen wird, durch Kleinversuche zu prüfen, wie sich der Kontakt unter diesen Bedingungen mit dem vorgesehenen Produkt verhält.

Gemeinsam mit
Dr. Peters
" Meise
" Trafinow
" Wittmann

gen. Günther

A: Zweck des Versuches:

Es sollte festgestellt werden, in welcher Weise die Hydrier- und Raffinationsreaktionen, die beim Hydrieren von Steinkohlenverflüssigungsmitteln über Kontakt 8376 vor sich gehen, vom Wasserstoffdruck abhängig sind. Aus früheren Versuchen lagen schon verschiedentlich Anzeichen vor, daß bei niederen Drucken (200 at und weniger) nicht nur die Hydrierwirkung des 8376 geringer ist als bei höheren Drucken, sondern der Kontakt auch in seiner Aktivität mehr oder weniger irreversibel geschädigt wird. Auf einen solchen Effekt glaubten wir wenigstens zum Teil auch die starken Aktivitätsverluste des 8376 in Brück im zweiten Halbjahr 1943 zurückführen zu müssen. Die Durchführung des Versuches wurde deshalb in einer Weise angesetzt, daß auch über das Vorhandensein und das Ausmaß eines solchen Effektes Unterlagen gewonnen werden konnten.

B: Durchführung des Versuches (Ofenblatt 5724 b).

Der Versuch wurde im 200 ccm-Ofen unter den bei uns üblichen Prüfungsbedingungen für Kontakt 8376 jedoch bei 1 MV tieferer Temperatur angefahren. Diese Bedingungen sind im einzelnen:

Ofentyp: 200 ccm, Abwärtströmung.
Kontakt: 200 ccm 8376 T-Pillen, bei Beginn dieses Versuches bereits 25 Tage in Betrieb.
Druck: 250 at Anilgas (= ca. 247 at H₂) über Membran.
Katalysat.: P 1271 vom 17.5.44.
AP. - 17,5 182-306°C 15,6 % Phenole.
Zusatz: 0,4 % CS₂.
Durchsatz: 0,8 kg Öl/Ltr. Kat./Stunde = 160 g/h.
Gas: Öl: 3,0 obm/kg = 480 Ltr./h.
Temperatur: 21,5 MV = 417°C.

Im Verlaufe des Versuches wurden alle Bedingungen außer dem Druck konstant gehalten. Der Druck wurde in Perioden von jeweils etwa 3 Tagen auf 230, 210, 190, 170 und 150 at eingestellt. Nach jeder dieser Perioden wurde aber wieder eine Periode bei 250 at eingelegt und festgestellt, ob der Kontakt noch dieselben Ergebnisse gibt wie zu Beginn des Versuches. Am Schluß des Versuches, als es nach der Periode bei 150 at klar war, daß der Kontakt in seiner Aktivität geschädigt war, wurde noch eine längere Periode bei 250 at gefahren, um festzustellen, ob der Kontakt sich unter diesen Bedingungen regeneriert und seine ursprüngliche Aktivität wieder erreicht. Zur Beurteilung des Verhaltens des Kontaktes wurden in den einzelnen Perioden jeweils bestimmt: Siedekurve und Anilinpunkt des Abstreifers; Anilinpunkt, Phenolgehalt und Basenzahl des E-Mittelöls über 150°C und die Anilinpunkte der Fraktionen des Abstreifers.

0: Diskussion der Ergebnisse des Versuches.

Die Ergebnisse des Versuches sind auf der anliegenden Tabelle I aufgetragen und auf Kurvenblätter I und II graphisch wiedergegeben. Auf Tabelle II und Kurvenblatt III befinden sich die Anilinpunktskurven der Abstreifer.

Auf Kurvenblatt I ist zu ersehen, daß jeweils nach einer Periode bei 230 und 210 at nach Rückumstellung auf 250 at sehr rasch die ursprünglichen Hydrioreffekte bei 250 at wiedergefunden wurden. Nach den Umstellungen von 190, 170 oder 150 auf 250 at wurden nach Verlauf einer Zeitspanne, die zum Konstantwerden der Ergebnisse völlig ausreichend ist, nicht mehr die gleichen, sondern schlechtere Hydrierergebnisse gefunden, als sie jeweils vorher bei 250 at erhalten worden waren. Dies sind deutliche Anzeichen für eine Kontaktschädigung. Nach der Periode bei 150 at hydrierte der Kontakt bei 250 at das Öl vorerst nur noch auf AP. 46,0 auf. Zu Beginn der Versuchreihe war AP. 49,0 erhalten worden. Im weiteren Verlaufe bei 250 at erhobte sich der Kontakt jedoch im Verlauf von drei Tagen praktisch vollständig (AP. 48,5). Die zweifelsohne schon nach kurzfristigen Perioden bei niedrigem Druck vorliegenden Schädigungen des 8376-Kontaktes sind also reversibel. Über den Charakter von Schädigungen, die sich bei länger dauerndem Betrieb bei niedrigen Drucken einstellen, ist noch nichts Bisher bekannt; es dürfte aber wohl wenig wahrscheinlich sein, daß solche schwereren Schädigungen dieser Art reversibel sind. Bei einem Versuch, bei dem längere Zeit mit Braunkohleverflüssigung bei 200 at gearbeitet wurde, wurde auch schon ein Fall irreversibler Schädigung beobachtet (Bericht 217251, Gth. 14.V.43).

Die Abhängigkeit der Raffinationswirkung des Kontaktes 8376 vom Druck ist gering. Erst bei und unterhalb 170 at wird ein stärkerer Anstieg des Phenolgehaltes und der Barenzahl beobachtet. Dies war auch schon früher an den verdünnten Kontakten 7846 Mo und 7846 W 150 beobachtet worden. Im Gegensatz hierzu ist die Raffinationswirkung des 5058 schon im Gebiet über 200 at erheblich druckabhängig. Auf Kurvenblatt II sind die Kontakte 5058 und 8376 in ihrer Hydrierwirkung gegenübergestellt. 8376 ist danach weniger druckempfindlich. Auch Kontakt 5058 wird übrigens durch niedrige Drucke geschädigt. (Zu diesem Abschnitt vgl. Bericht 19 6274).

Auf Tabelle II sind die Anilinpunkte der Fraktionen der 8376-Abstreifer von verschiedenen Drucken eingetragen und auf Kurvenblatt III graphisch ausgewertet. Es ist hieraus deutlich zu ersehen, daß der Kontakt bei geringerem Druck vor allem die höheren Fraktionen weniger aufhydriert. Dies ist natürlich im Hinblick auf die Benziniierbarkeit der B-Produkte ein besonders stark gegen niedrige Drucke sprechender Tatbestand. In Leuna wird die Gasphase mit ca. 220 at H_2 -Partialdruck betrieben, was in unserem Diagramm etwa 225 at N_2 Gas entspricht. Dieser Druck dürfte für ein einwandfreies Arbeiten des 8376 noch ausreichend sein. In Brück hingegen wurde die Gasphase infolge von Maschinenausfällen verschiedentlich bei H_2 -Partialdrucken von weit unterhalb 200 at betrieben. Der nach mehreren solchen Ausfällen ausgebaute 8376 hatte dann auch sehr viel von einer Aktivität eingebüßt. Es erscheint danach unerwünscht, in Fällen, bei denen ein Betrieb des 8376 bei Drucken unterhalb 210 at H_2 erwogen wird, durch Kleinversuche zu klären, wie der Kontakt sich unter diesen Bedingungen verhält.

Tabelle I.

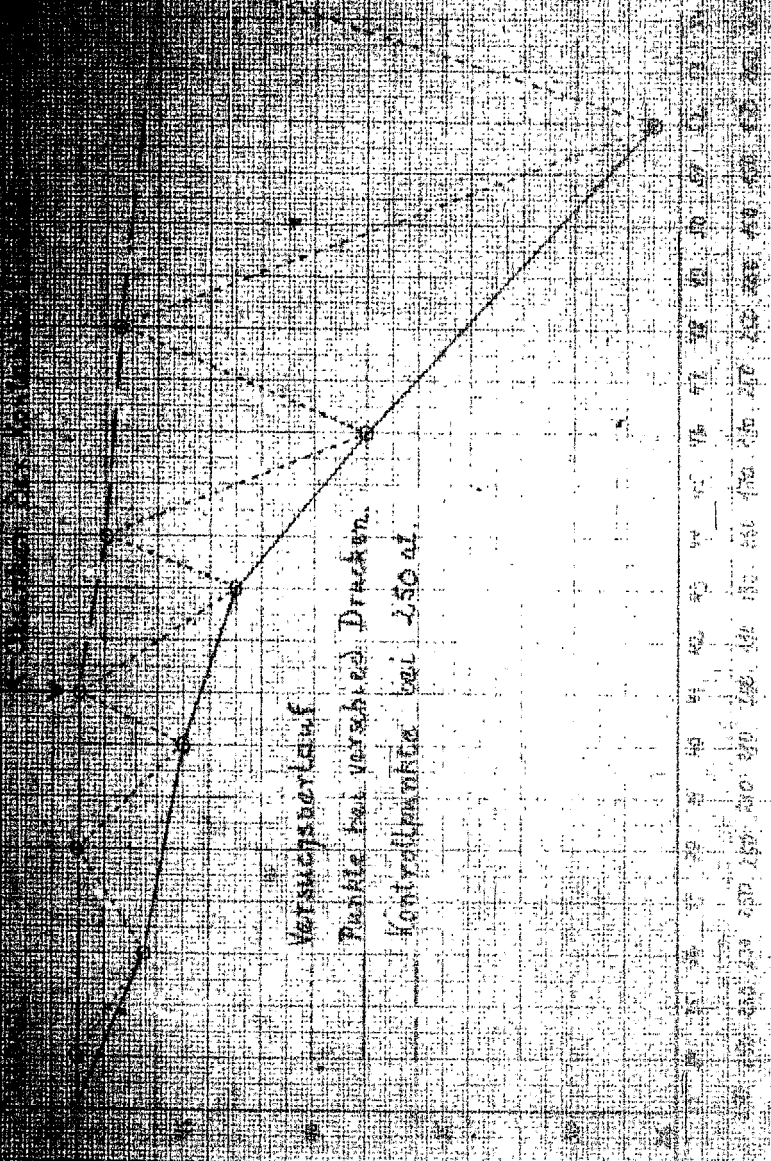
Vorhydrierung von P 1271 über Kontakt 8276 bei Drucken zwischen 250 und 150 atü.

Betriebsstag	Druck	Abtreifer			P-Mittelöl > 150°		AP. d.r. Fraktion			AP. P-M-Öl bei abfall Druck		
		AP.	S.B.	4-150	S.E.	AP.	Phenole % MG Ltr.	120-140	200-225		275-300	
Ausg. Prod.	—	17,5	182	—	306	-17,5	15,60	—	—	—	—	—
33	250	48,5	112	12	305	49,0	0,04	40	47	59	49,0	49,0
36	230	45,5	117	14	300	46,5	0,01	39	47	57	46,5	—
33	250	48,0	115	11	306	49,0	0,20	—	—	—	—	49,0
40	210	44,5	110	14	305	45,0	0,01	—	46	53	45,0	—
41	250	48,0	116	11	302	49,0	0,01	—	—	—	—	49,0
43	190	42,0	114	10	303	43,0	0,02	38	44	50	43,0	—
44	250	47,5	110	10	300	48,0	0,01	—	—	—	—	48,0
46	170	38,0	115	8	310	38,0	0,01	34	37	40	38,0	—
48	250	47,5	120	10	290	47,5	0,05	—	—	—	—	47,5
52	150	27,0	120	9	325	27,0	0,13	30	29	26	27,0	—
55	250	46,5	117	10	298	46,0	0,10	—	—	—	—	46,0
57	250	46,5	105	15	295	47,0	0,00	39	46	58	—	47,0
58	250	48,0	—	—	—	48,5	—	—	—	—	—	48,5

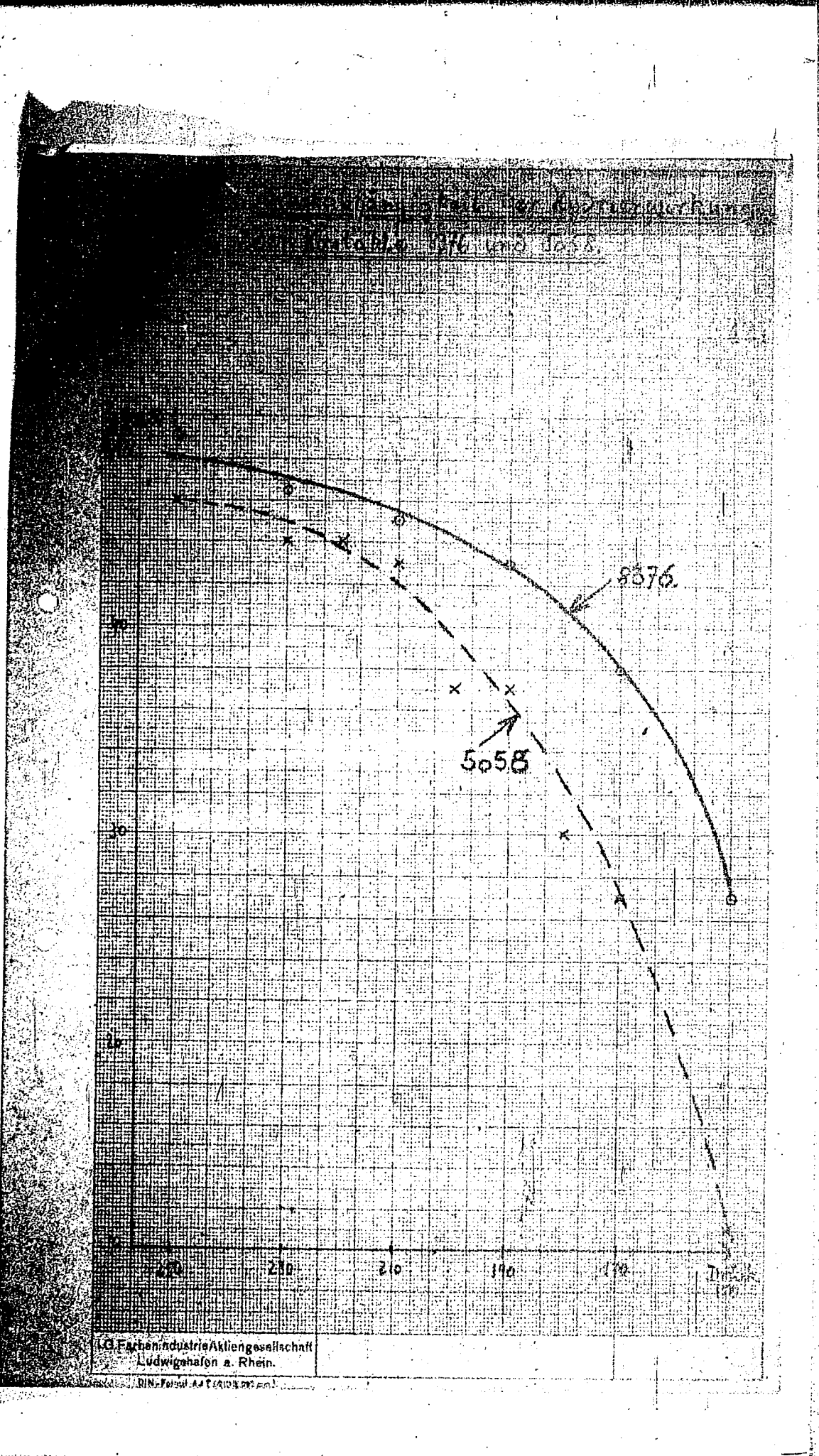
Tabelle II.

Anilinpunktkurven der P 1271/8376-Abstreifer.

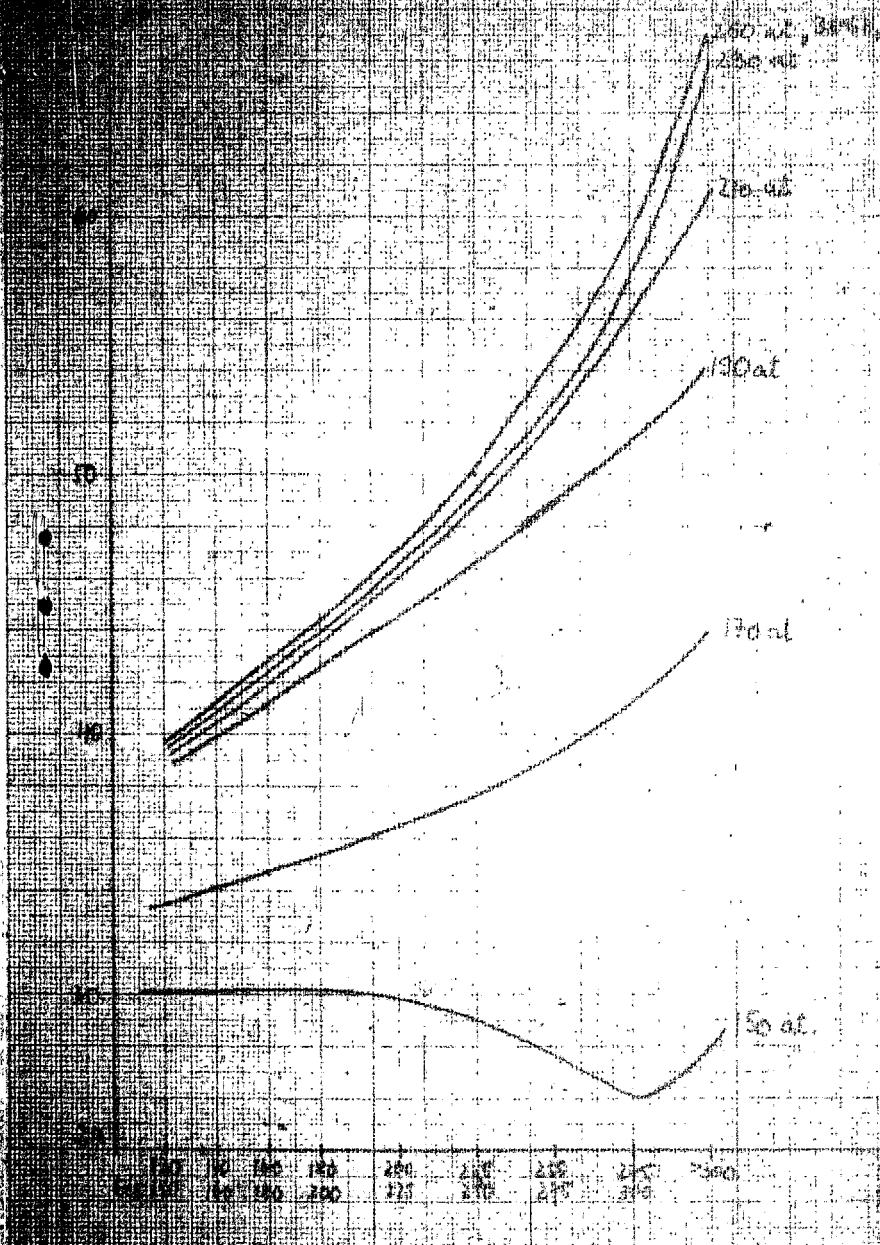
Druck (at)	250	230	210	190	170	150	250
Fraktion							
120 - 140	39	39		38	34	30	38
140 - 160	41	42	41	41	34	30	40
160 - 180	43	44	43	42	35	30	42
180 - 200	45	44	44	42	36	30	40
200 - 225	47	47	46	44	37	29	46
225 - 250	51	50	49	47	38	29	49
250 - 275	53	52	51	49	39	28	52
275 - 300	59	57	53	50	40	26	57
> 300	67	66	61	54	44	28	--
Bemerkungen	Versuchs- beginn						Versuchs- ende vgl. 1. Spalte



Versuchsergebnisse
 Punkte bei verschied. Drucken.
 Kontraktanz bei 450 at.



Dampfdruckkurven



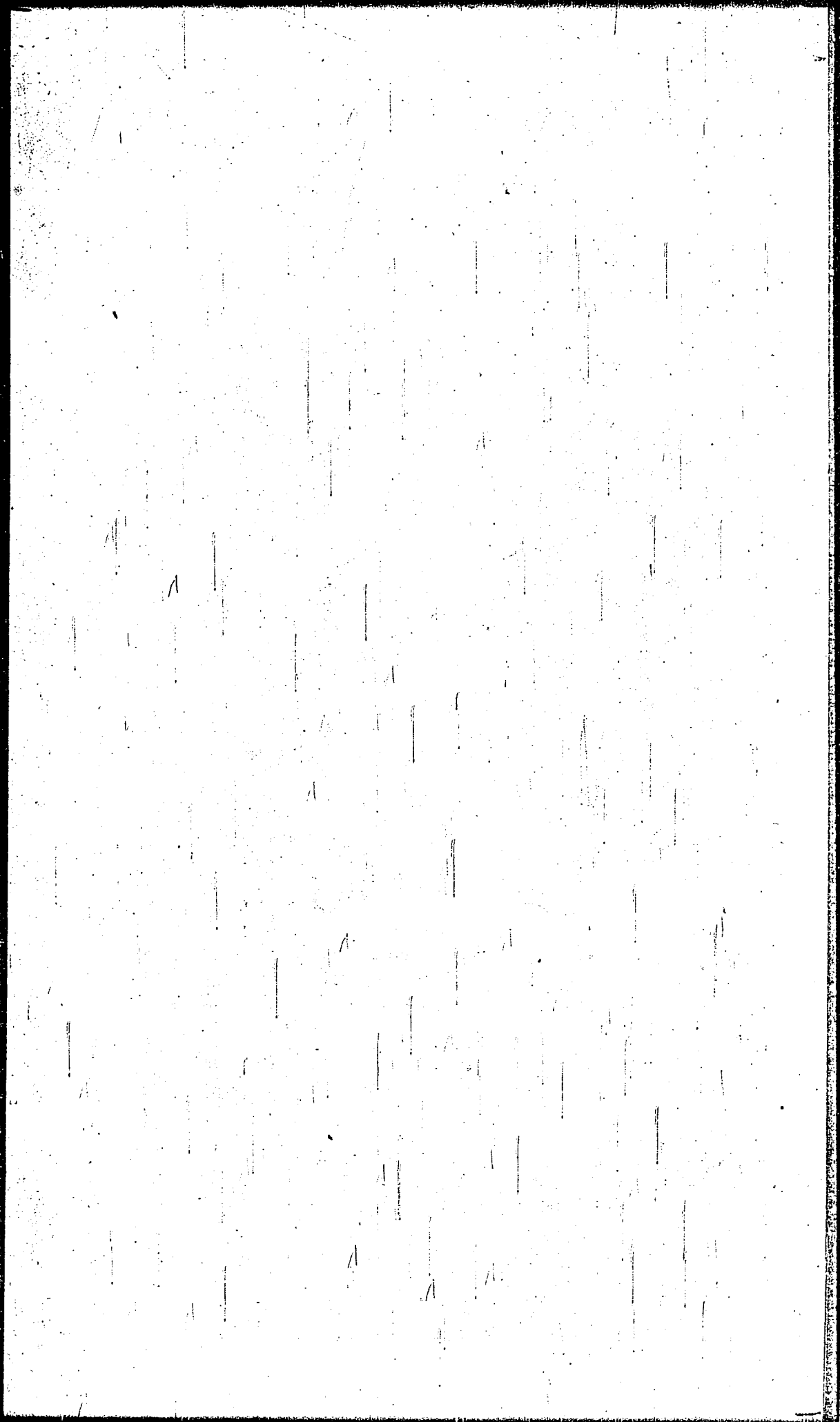
Maschinenbau-Industrie-Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

TITLE PAGE

3. Die Temperatureabhängigkeit der bei der Hydrierung von Steinkohleverflüssigungsmitteln über Kontakt 5058, 7846 und 8376 vor sich gehenden Reaktionen.

The dependence on temperature of the reactions taking place during the hydrogenation of coal liquefaction middle oils over catalysts 5058, 7846, and 8376.

Frame Nos. 429 - 448



3) Die Temperaturabhängigkeit der bei der Hydrierung von Steinkohlverflüssigungsmitteln über Kontakte 5058, 7846 und 8376 vor sich gehenden Reaktionen.

Zusammenfassung

- 1.) Über die Kontakte 5058, 7846 und 8376 wurde Schmelze von Verdünnungsmitteln bei Temperaturen zwischen 1,5 MV (115°C) und 27,5 MV (518°C) bei weitgehend vergleichbaren Bedingungen gefahren. Die Temperaturabhängigkeit der wichtigsten dabei vor sich gehenden Reaktionen (Hydrierung, gesesste, durch die Katalysatorkatalysierte Raffination, gesesste durch Hydrolyse und Zersetzung; Spaltung, gesesste durch die Bismutbildung) wurde eingehend betrachtet.
- 2.) Bis 14,5 MV = 295°C steigt mit der drei Kontakte Hydrierungsreaktion. Als erster Kontakt spricht 8376 an, etwa 20% (5058) (78/7346). Aus den Temperaturabhängigkeiten der Hydrierungsreaktion lassen sich scheinbare Aktivierungsenergien berechnen. Diese betragen beim 5058 35 kcal; beim 7846 und 8376 liegen sie bei 17,5 bzw. 22 kcal. Deutlich steiler Kontakt 8376 erwirkt bei 21,5 MV ca. 415°C als bei A.F. 49. Bei 21,5 MV = 415°C ist die Hydrierungsreaktion, während Kontakt 7846 bei 27,5 MV = 518°C relativ schneller, bei A.F. 42 liegt der Reaktionsverlauf. Auch bei Kontakt 5058 ist die Hydrierungsreaktion bei A.F. 41 bei relativ hoher Temperatur (27,5 MV) und ist sehr schnell. Bei Kontakt 5058 liegt jedoch die Spaltung der Kohlenhydrate, die schon sehr hohe Spaltungen vor, wo bei den Kontakten 7846 und 8376 nicht der Fall ist.
- 3.) Die Phosol- und Baseproduktion sind mit den Kontakten etwa mit der Hydrierungsreaktion. Die Phosolproduktion ist niedriger der Hydrierungsreaktion. Sehr schnell die Phosolproduktion der Raffinationsreaktion an sich. Bei 14,5 MV Temperatur, die mit den einzelnen Kontakten unter den gleichen Bedingungen technisch brauchbare Raffinationsgrade von 0,05 % (Bismut) und Basezahl unter 5 mg/l) erreicht:

Kontakt	5058	7846	8376
O-Raffination (Phosol)	20,0	17,3	11,8
N-Raffination (Basen)	17,0	(22,1)	11,9

In der vorliegenden Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der bei der Hydrierung von Steinkohlverflüssigungsmitteln über Kontakte 5058, 7846 und 8376 vor sich gehenden Reaktionen (Hydrierung, gesesste, durch die Katalysatorkatalysierte Raffination, gesesste durch Hydrolyse und Zersetzung; Spaltung, gesesste durch die Bismutbildung) eingehend betrachtet.

- 1.) Die Hydrierungsreaktion spricht bei 115°C Temperatur an. Die Raffinationsreaktion, die die Bildung von Bismut durch Reduktion von Bismut und Base gebildet wird. Die anderen Ergebnisse sind folgende: Bei 14,5 MV Temperatur (21,5 MV = 415°C) bei Kontakt 8376 und 27,5 MV = 518°C bei Kontakt 7846. Die Phosol- und Baseproduktion sind mit den Kontakten etwa mit der Hydrierungsreaktion. Die Phosolproduktion ist niedriger der Hydrierungsreaktion. Sehr schnell die Phosolproduktion der Raffinationsreaktion an sich. Bei 14,5 MV Temperatur, die mit den einzelnen Kontakten unter den gleichen Bedingungen technisch brauchbare Raffinationsgrade von 0,05 % (Bismut) und Basezahl unter 5 mg/l) erreicht.
- 2.) Die Phosol- und Baseproduktion sind mit den Kontakten etwa mit der Hydrierungsreaktion. Die Phosolproduktion ist niedriger der Hydrierungsreaktion. Sehr schnell die Phosolproduktion der Raffinationsreaktion an sich. Bei 14,5 MV Temperatur, die mit den einzelnen Kontakten unter den gleichen Bedingungen technisch brauchbare Raffinationsgrade von 0,05 % (Bismut) und Basezahl unter 5 mg/l) erreicht.
- 3.) Die Hydrierungsreaktion spricht bei 115°C Temperatur an. Die Raffinationsreaktion, die die Bildung von Bismut durch Reduktion von Bismut und Base gebildet wird. Die anderen Ergebnisse sind folgende: Bei 14,5 MV Temperatur (21,5 MV = 415°C) bei Kontakt 8376 und 27,5 MV = 518°C bei Kontakt 7846. Die Phosol- und Baseproduktion sind mit den Kontakten etwa mit der Hydrierungsreaktion. Die Phosolproduktion ist niedriger der Hydrierungsreaktion. Sehr schnell die Phosolproduktion der Raffinationsreaktion an sich. Bei 14,5 MV Temperatur, die mit den einzelnen Kontakten unter den gleichen Bedingungen technisch brauchbare Raffinationsgrade von 0,05 % (Bismut) und Basezahl unter 5 mg/l) erreicht.

Die Phosol- und Baseproduktion sind mit den Kontakten etwa mit der Hydrierungsreaktion. Die Phosolproduktion ist niedriger der Hydrierungsreaktion. Sehr schnell die Phosolproduktion der Raffinationsreaktion an sich. Bei 14,5 MV Temperatur, die mit den einzelnen Kontakten unter den gleichen Bedingungen technisch brauchbare Raffinationsgrade von 0,05 % (Bismut) und Basezahl unter 5 mg/l) erreicht.

Im Juni/Juli 1943 wurde die Versuchsanordnung für die Bestimmung der Temperatur der Tropfenbildung bei der Verflüssigung von Kohlenstoffdioxid mit Kontakt 2010 (Eigentum der Firma) führt. Die Ergebnisse wurden im Bericht 221051 (Eigentum der Firma) zwischen anderen ähnlichen Versuchen mit Kontakt 2010 (Eigentum der Firma) durchgeführt. Die Bedingungen waren wie folgt:

Kontakt	2010	2010	2010
Druck (at)	200	250	200
Durchsatz ($kg/l/h$)	1.0	0.8	0.6
Temperatur (KV)	15,0-25,0	2,0-25,0	2,0-25,0
Gas:Öl (kg/ckm)	2,0	2,0	2,0
CS ₂ -Zusatz zum Öl (%)	0,4	0,4	0,4
Ofenwoblen (cm)	100	200	200
Ausgangsprod., F 1271 von	15.3.1943	15.3.1941	15.3.1943
Siedebeginn °C	200	180	180
" - 225 °C	28	30	30
Siedendeck °C	310	280	280
A.P. (°C)	-12.0	-21	-20
% Phenole	14.2	20,8	11,0
% N (Lorenz)	0,64	0,90	0,63

Die Bedingungen lassen sich aber ziemlich leicht ändern. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind bei Kontakt 2010 (Eigentum der Firma) bei den beiden verdünnten Kontakten gewöhnlich, und es ist technisch auch meist bei höherer Durchsatz gefahrlos möglich. Unterschiede im Phenol- und N-Gehalt der Ausgangsprodukte zeigen sich an, daß beim Kontakt 2010 bei niedriger Temperatur die Phenol- und N-Gehalte des Ausgangsproduktes etwas höher liegen, wenn die höhere Temperatur (bei weitgehender Raffination) nicht erreicht. Anfall enthalten sein, als es der Fall war, wenn das Ausgangsprodukt ähnliche Analyse haben würde wie die Ausgangsprodukte der 2010- und 2010-Versuche.

Während die Ergebnisse mit Kontakt 2010 in der Tabelle erhalten wurden, waren bei Kontakt 2010 drei und bei Kontakt 2010 zwei Versuche nötig (lokale Störungen durch Infiltration von Öl). Die Ergebnisse zeigen, daß die Versuche mit den verdünnten Kontakten waren und jeweils bei jedem Kontakt gleich gute Ergebnisse erzielt wurden. Ferner ist der Erfolg von Luft im Versuch zu sehen. Teil der Analyse (bes. Phenol-, NA- und Kaliumanalyse) der 2010-Versuche verloren die 2010-Gewinnung, was durch die Analyse vor der Aufarbeitung zu sehen ist. Auch die Analyse zeigt, daß sie nicht zuverlässig sind, wenn die Analyse der 2010-Versuche von den durchgeführten NA- und Kaliumanalysen der 2010-Versuche viel zu hoch ergebnis.

Sämtliche Versuchsreihen wurden durchgeführt, bis auf die Reihe der Tabelle I (Blatt 1), die bei 14,7 V bzw. 20,5 V bzw. 25,5 V und 27,5 V durchgeführt wurde. Die Versuchsreihe bei 27,5 V wurde bis 1,2 bzw. 1,5 MV beendet und wurde nicht mehr durchgeführt. Die Messergebnisse sind in den Tabellen I bis III dargestellt. Die Messergebnisse sind in den Tabellen I bis III dargestellt. Die Messergebnisse sind in den Tabellen I bis III dargestellt.

Kontakt					
Temperatur (MV)					
AP bei Versuchsbeginn					0
AP nach Fahrt bei 14,7 V					0
AP nach Fahrt hoher Geschwindigkeit					0

Die Messergebnisse sind in den Tabellen I bis III dargestellt. Die Messergebnisse sind in den Tabellen I bis III dargestellt. Die Messergebnisse sind in den Tabellen I bis III dargestellt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen I, II und III zusammengefasst und auf den Kurvenblättern I, II und III dargestellt.

Abhängigkeit der Benzinzonkonzentration

Zur besseren Vergleichbarkeit der Kurven wurde auf Kurvenblatt IV die Ergebnisse der Benzinzonkonzentrationen zum Ausdruck kommen. Die Kurven sind in der Reihenfolge der Raffinationsgegebenen und auf Kurvenblatt VI die Benzinzonbildung benutzender Messwerte jeweils für die Kontakte 5058, 7846 und 8376 dargestellt.

Zu Kurvenblatt IV: Abhängigkeit der Benzinzonkonzentration von der Temperatur

Wie das Diagramm zeigt, wird bei gleicher Spaltung und Kontaktzahl die Benzinzonkonzentration unterhalb 14,5 MV für die Kontakte 5058 und 7846 bei geringerer Temperatur (15,0 MV) erreicht, während die Benzinzonkonzentration bei der Kontaktzahl 8376 bei einer Temperatur von 17,5 MV erreicht wird. Die Benzinzonkonzentration bei den Kontakten 5058 und 7846 dürfte vielleicht an der Benzinzonkonzentration bei gleich weiterluft und die aromatische Benzinzonkonzentration in Richtung der Benzinzonkonzentration übergeht, während die Benzinzonkonzentration bei den Kontakten 5058 und 7846 bei einer Temperatur von 17,5 MV, beginnt dann die Benzinzonkonzentration der aromatischen Kohlenwasserstoffe einzusetzen. Bei 20 MV scheint die eigentliche Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe schon bei gleicher Temperatur einzuwirken die Benzinzonkonzentration zu erhöhen.

Hinsichtlich der Stärke der Abhängigkeit der Benzinzonkonzentration von der Temperatur bestehen ebenfalls Unterschiede. Die Benzinzonkonzentration bei der Kontaktzahl 8376 ist am stärksten von der Temperatur abhängig, während die Benzinzonkonzentration bei den Kontakten 5058 und 7846 am wenigsten von der Temperatur abhängig ist. Aus der Betrachtung der Kurven lassen sich scheinbare Aktivierungsenergien errechnen. Diese sind in der Tabelle I für die Kontakte 7846 (26 kcal), 8376 (29 kcal) und 5058 (35 kcal) angegeben.

Beim Kontakt 8376 wird das Maximum der Benzinzonkonzentration erreicht (bei ca 21 - 21,5 MV) und liegt bei AP ca 21,5 MV. Bei der Kontaktzahl 7846 wird maximale Hydrierwirkung erst bei ca 21,5 MV erreicht, bei der AP nur wenig über 40. Bei 5058 liegt das Maximum der Benzinzonkonzentration bei ca 21,5 MV bei AP ca 21,5 MV. Die Benzinzonkonzentration bei der Kontaktzahl 8376 ist während der Hydrierreaktion von spärlicher Spaltung (ca 10%) bis zu einer Spaltung von ca 30% bei 21,5 MV erreicht. Bei der Kontaktzahl 7846 ist die Benzinzonkonzentration bei einer Spaltung von ca 10% bis zu einer Spaltung von ca 30% bei 21,5 MV erreicht.

Zu Kurvenblatt V: Abhängigkeit der Benzinzonkonzentration von der Spaltung

Die Ausgangsprodukte enthalten ca 15 - 20 % Phenol und ca 10 % Benzol. Die Benzinzonkonzentration von der Größenzahl der Benzinzonkonzentrationen wurden Benzinzonkonzentrationen bis zu 0,02 % und Benzinzonkonzentrationen bis zu 1,0 herunter bestimmt. Die Zahlenwerte der Benzinzonkonzentrationen erstrecken sich also über 3 bis 4 Zehnerpotenzen, weshalb eine logarithmische Skala zur graphischen Darstellung der Benzinzonkonzentrationen aufgetragen wurde.

Die Phenolreduktion springt zuerst beim Kontakt 8376 an (bei ca 15 MV), beim Kontakt 5058 erst bei ca 17,5 MV. Bei der Kontaktzahl 7846 sind die Anspringen weniger deutlich zu erkennen, liegt aber bei ca 17,5 bis 18,8 MV. Die Benzinzonkonzentration bei der Kontaktzahl 8376 und 5058, technisch und bei ca 0,02 % Benzinzonkonzentration die im B-Produkt gefahren werden. Dies wird beim Kontakt 8376 bei 18,8 MV, beim Kontakt 7846 bei 19,1 MV und beim Kontakt 5058 erst bei 20,0 MV erreicht.

Die Basenzonreduktion springt etwa im gleichen Temperaturgebiet wie die Phenolreduktion, beim Kontakt 8376 bei 15 MV, beim 5058 bei 17,5 MV. Bei der Kontaktzahl 7846 ergibt sich nach Kjeldnalmessungen ein anderes Verhalten, der Reaktion und weiterhin wird jeweils etwa 2,5 MV höhere Temperatur zur Erreichung der gleichen Basenzonkonzentration benötigt als bei der Kontaktzahl 8376 oder 5058, die trotz des mit bei 15 MV höherer Temperatur liegenden Anspringens bei 5058 bei höherer Temperatur und schon vor Erreichen des technisch wichtiger Gebietes gleichwertig weit die hier zwischen den drei Kontakten zueinander unterschiedlich weit sind und zu welchem Grade sie durch die Änderung verschiedener H- bzw. Basenzonkonzentrationen bestimmt werden, ist nicht ohne Weiteres festzustellen. Bemerkenswert ist, daß sich die Ergebnisse der Benzinzonkonzentrationen mit den Messungen von Merslager (1) über die Kontakte 5058, 8376 und 7846 befinden. In der Technik muß bei der Veresterung auf Benzinzonkonzentrationen unter 5 mg H₂/l zu achten werden, welche Werte bei der Kontaktzahl 8376 bei einer Spaltung von ca 10% erreicht werden. Bei der Kontaktzahl 7846 jedoch erst bei ca 21,5 MV erreicht. Die Phenolreduktion verläuft an allen drei Kontakten mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von ca 26 kcal.

Zu Kurvenblatt VI: Abhängigkeit der Benzinzonkonzentration von der Spaltung

Bei 14,5 MV wird von allen drei Kontakten noch keine Benzinzonkonzentration mit steigender Temperatur erreicht. Bei der Kontaktzahl 8376 beginnt die Benzinzonkonzentration bei ca 18,5 MV und bei der Kontaktzahl 7846 bei ca 21,5 MV. Bei der Kontaktzahl 5058 beginnt die Benzinzonkonzentration bei ca 23,5 MV. Die Benzinzonkonzentration bei der Kontaktzahl 8376 beginnt bei ca 18,5 MV und bei der Kontaktzahl 7846 bei ca 21,5 MV. Die Benzinzonkonzentration bei der Kontaktzahl 5058 beginnt bei ca 23,5 MV. Die Benzinzonkonzentration bei der Kontaktzahl 8376 beginnt bei ca 18,5 MV und bei der Kontaktzahl 7846 bei ca 21,5 MV. Die Benzinzonkonzentration bei der Kontaktzahl 5058 beginnt bei ca 23,5 MV.

1) vgl. Besprechung in Langen 23. 11. 1930 S. 10.

Auf die absolute Höhe der Benzinzonkonzentration ist weniger Wert zu legen. Sie ist, wie schon zu Beginn des Berichtes angedeutet wurde, wenigstens in dem Temperaturgebiet bis zum Beginn der (echten) C-C-Spaltung von allen durch gewisse Eigenschaften (Phenol- und Benzolgehalt) des Ausgangsproduktes bedingt.

Der Verlauf der Kurven ist in relativ einfacher Weise etwa folgendermaßen zu deuten: Bei den Kontakten 7846 und 8376 setzt mit steigender Phenol- und Basenzonkonzentration die Benzinzonkonzentration ein zu steigen solange an, wie Phenol- und Basenzonkonzentration noch deutlich zunehmen. Das Ende dieser Periode ist im Kurvenblatt VI jeweils durch das Zeichen 0 angedeutet. Mit weiterer Temperaturerhöhung steigt die Benzinzonkonzentration vorer konstant, d.h. es wird weiter nur durch die praktisch vollständige Phenol- und Basenzonkonzentration Benzinzonkonzentration. Bei einer gewissen Temperaturgrenze, im Diagramm mit I bezeichnet, beginnt dann die Benzinzonkonzentration wieder zu zunehmen. Dies kann nur auf die hier einsetzende Spaltung von C-C-Bindungen zurückgeführt werden.

Beim Kontakt 5058 liegen die Verhältnisse anders. Aus dem Anspringen der 5058-Kurve von der 8376-Kurve (etwa gleiches Ausgangsprodukt) kann geschlossen werden, daß beim 5058 echte C-C-Spaltung bereits bei ca 17 MV einsetzt. Die Phenol- und Basenzonkonzentration ist aber erst bei Temperatur zwischen 19 und 20 MV praktisch vollständig (Gesamtertrag über 99 % Umsatz). Bei dieser Temperatur beträgt aber die durch Spaltung erzeugte Benzinzonkonzentration schon ca das Doppelte wie die durch Phenol- und Basenzonkonzentration erzeugte Benzinzonkonzentration. Bei weiterer Temperaturerhöhung noch stark an. Ein Haltepunkt in der Benzinzonkonzentration kann also hier nicht auftreten.

Bei Temperaturen, wo die Kontakte 8376 bzw. 7846 eben zu spalten anfangen, spaltet 5058 schon 30 bzw. 65 % des Ausgangsproduktes.

Diskussion der Vergasungswerte nach Tabellen I und II.

Die Vergasungswerte auf Tabelle III werden als unverlässig mit in die Diskussion einbezogen.

Die Werte auf den Tabellen I und II zeigen: Bei Temperatur, wo noch keine C-C-Spaltung vorliegt, wurden nur sehr niedrige Vergasungswerte/Einsparung gefunden. Mit zunehmender Temperatur und zunehmender Spaltung nimmt natürlich auch die Gasmenge zu. Da mit zunehmender Temperatur schließlich auch der Gehalt des Gesamtbenzins an Spaltbenzin zunimmt, dieses aber im Gegensatz zum Reduktionsbenzin mit um Größenzahlungen höherer Vergasung gebildet wird, muß sich die Vergasungswerte mit der Temperatur erhöhen. Da man, ohne große Fehler zu begehen, annehmen kann, daß das Reduktionsbenzin mit 0 % V/B+V gebildet wird, kann man nach Abzug der Reduktionsbenzinmenge (beim 5058 6 %, beim 7846 14 % und bei der Spaltung) von der Gesamtbenzinmenge die Vergasungswerte des Spaltbenzins + Vergasung berechnen. Diese Rechnung wurde durchgeführt, um festzustellen, ob das über Kontakt 5058 bei Temperatur

Temperaturen oder über Kontakt 7846 bei höheren Temperaturen. fallende Spaltbenzin mit ähnlicher Vergasung anfällt wie beispielsweise 6434-Benzin bei technisch üblicher Temperatur. Es besteht nämlich bei einigen Hydrierwerken die Meinung, daß es in Bezug auf Vergasung günstig wäre, durch geeignete Kontaktwahl den Benzinarfall in der Vorhydrierung auf Kosten jener der 6434-Benzin zu steigern. Die Ergebnisse beweisen genau das Gegenteil: In der Vorhydrierung kann zusätzlich zum Reduktionswert durch Spaltung Benzins nur unter ca 25 - 40 % Vergasung erzeugt werden, während bei der Spaltung über Kontakt 6434 die Vergasung durchschnittlich 20 % beträgt. Es ist also hinsichtlich Vergasung unverteilt, in der Vorhydrierung zu spalten. Niedrigste Vergasungsgrade werden erhalten, wenn in der Vorhydrierung nur raffiniert und in der Raffinierungsstufe die gesamte Spaltung durchgeführt wird.

Diskussion der Siedepunktswerte aus Tabellen I, II und III.

Bei allen drei Kontakten beginnt das Siedepunktswert mit dem Phänolreduktion schwach, mit einsetzender Spaltung durch tieferen Temperaturen zu verschieben.

Die Werte beim 7846 lassen ferner die Deutung zu, daß der Wert im Gebiet 13 - 15 MV polymerisiert. Auch beim Kontakt 5372 eine Andeutung in dieser Richtung vor. Beim Kontakt 5058 (aus dem Temperaturgebiet nicht untersucht¹⁾).

1) Bei Versuchen mit verschiedenen Substanzen wie z.B. Tetralin zeigte sich, daß Kontakt 5058 in Temperaturgebiet um 14 MV ebenfalls polymerisiert.

Tabelle I. Verkohlerung von P 1271 über Kohlen O 5024.

Temp. (MV)	Versuch	Abschleifer				s-G	B.K.	A.P.	Mittelöl > 150		N Me	Nac	Vergasung		Ofen-Platz
		A.P.	S.B.	\$150	Phenole				KG	\$/S			\$/B	150+V	
16,0	A	-20,5	83	2	331	-21,0	14,600	-	-	-	3394,0	-	-	5515	
17,0	A	-15,5	90	6	325	-15,5	5,200	-	-	-	700,0	-	-	5515	
18,0	A	-6,0	111	7	306	-6,0	2,700	-	-	-	3,0	-	-	5515	
19,0	A	+32,5	110	11	304	+35,5	0,250	-	-	-	9,2	-	-	5515	
20,0	A	+45,5	88	19	282	+47,0	0,040	-	-	-	2,7	-	-	5515	
20,0	B	+40,0	60	15	308	+43,0	0,100	-	-	-	-	-	-	5284	
20,5	C	+46,0	75	24	289	+47,0	0,010	-	10,0	-	-	0,8	3,3	5208	
21,0	B	+46,0	78	25	284	+48,0	0,010	-	-	-	0,9	-	-	5284	
21,5	B	+47,0	68	36	269	+49,5	0,002	-	-	-	-	-	-	5284	
21,5	C	+48,0	50	48	268	+49,0	-	-	19,0	-	-	-	9,7	5008	
22,5	C	+52,0	59	55	256	+53,0	0,720	-	10,0	-	-	15,8	29,4	5008	
23,5	C	+50,5	49	69	244	+50,0	0,004	-	-	-	-	17,8	20,1	5008	
24,5	C	+53,5	42	71	223	+49,5	-	-	-	-	-	19,3	25,9	5008	
25,5	C	+54,5	24	82	200	+49,0	0,004	-	-	-	-	31,4	70,0	5108	
20,5	C	+38,0	92	15	307	+39,0	0,410	-	-	34,0	-	-	-	5208	

Tabelle II. Vorhydrolierung von P 1271 über Kontakt 7846 (Tonierde-Mo-Ni).

Temp. °C	Abstreifer					Mittelöl					Vergasung	
	spez. Gew.	A. F.	H. B.	α, -150	J. F.	A. F.	% Phenole	N Kjeld.	N Me	Ac	% V/E	% V/Bk -150+V
7,5	0,966	-23,0	140	0	330	-23,0	-	-	-	-	-	-
10,5	0,964	-22,0	140	0	332	-22,0	21,900	0,760	-	ca 6530,0	-	-
12,5	0,960	-25,0	145	0	330	-25,0	19,400	0,450	-	ca 3860,0	-	-
14,5	0,950	-23,0	150	0	336	-23,0	16,500	0,750	-	ca 6280,0	-	-
15,5	0,944	-16,0	85	3	337	-19,0	15,000	0,120	-	-	-	-
16,5	0,928	-15,0	97	5	333	-15,0	12,000	0,520	-	ca 4350,0	-	-
17,5	0,908	-6,0	108	6	322	-10,0	5,200	0,260	-	ca 2180,0	-	-
18,5	0,891	+1,0	107	15	318	-2,0	1,300	0,200	-	ca 1670,0	-	-
19,5	0,902	+7,0	112	10	316	+16,0	0,020	0,030	-	ca 250,0	-	-
20,5	0,874	+25,0	112	13	315	+24,0	0,020	0,016	-	ca 100,0	-	-
21,5	0,864	+33,0	108	15	317	+32,0	0,020	0,005	-	ca 15,0	-	-
22,5	0,850	+40,0	105	15	314	+41,0	0,020	0,004	-	ca 3,0	0,4	2,6
23,5	0,851	+39,0	99	15	310	+41,0	0,020	0,008	-	-	1,3	8,1
24,5	0,842	+37,0	97	18	310	+32,0	0,020	0,009	-	-	2,9	14,2
25,5	0,844	+31,0	81	22	295	+31,0	0,020	0,004	-	-	5,0	19,3
26,5	0,834	+21,0	63	31	298	+21,0	0,020	0,003	-	-	7,0	19,5
27,5	0,825	+15,0	58	40	300	+11,0	0,020	0,011	-	-	14,4	29,6
22,5	0,870	+26,0	108	10	321	+28,0	0,020	0,005	-	-	-	-

Tabelle III. Vorhydrierung von P 1271 über Kontakt 8376 (Tonerde-W-Mi).

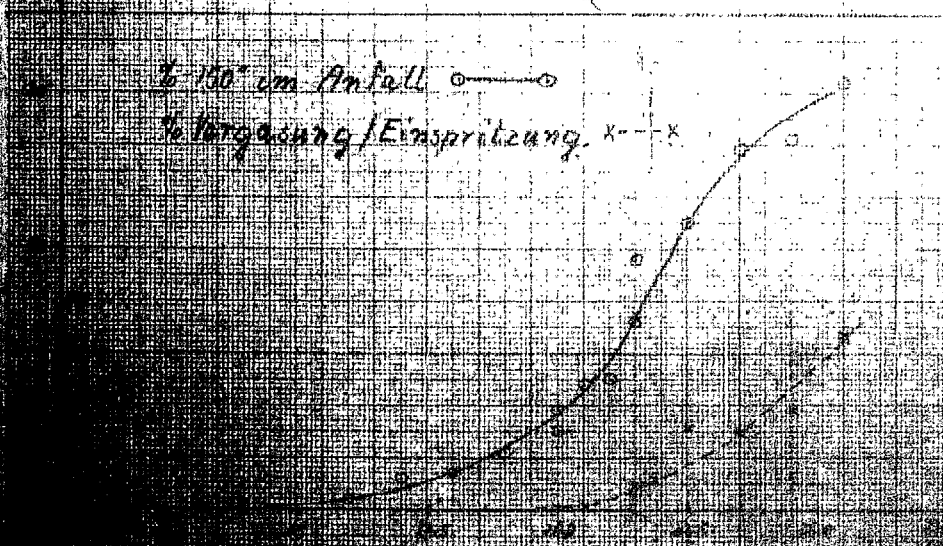
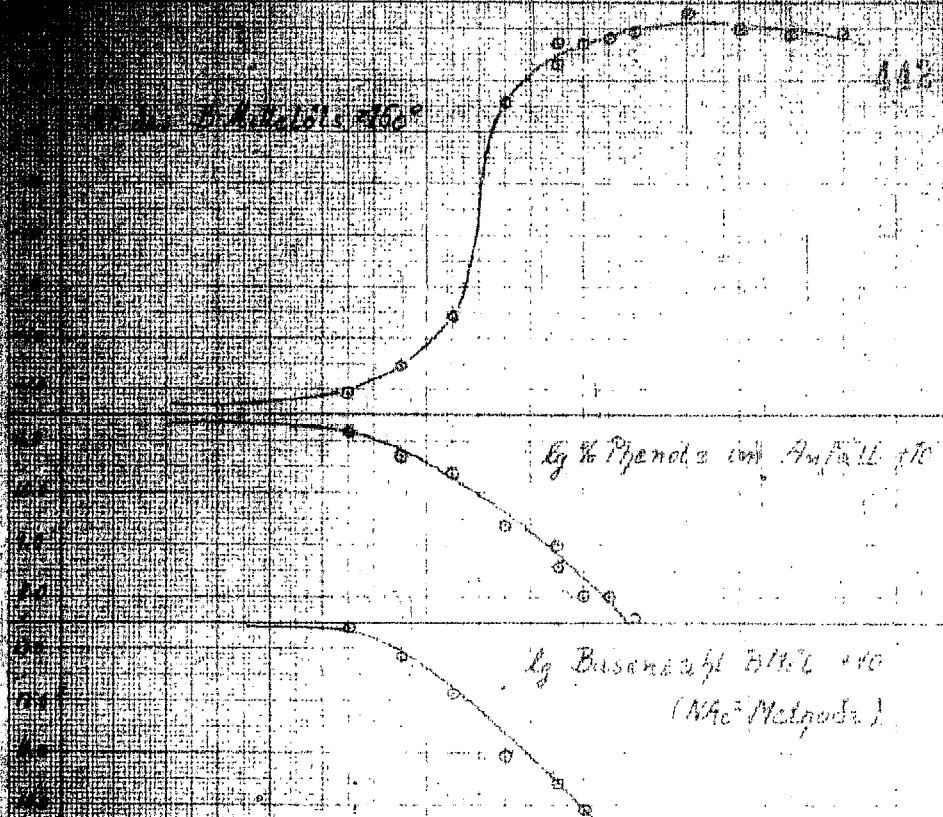
Temp. MV	Ver- such	Abstreifer				Mittelteil > 150				Vergasung		Ofen- blatt	
		s.O.	A.P.	S.B.	1-150	S.B.	A.P.	Phenole	NEJ	N-Me	N Ac		%V/B -150 + V
7,5	A	974	-25,0	200	0	333	-25,0	13,200	0,550	ca 4600,0	-	-	5243
10,5	A	972	-26,0	187	0	330	-26,0	14,500	0,520	ca 4400,0	-	-	5243
13,0	A	968	-26,0	149	0	328	-26,0	13,700	0,550	ca 4600,0	-	-	5243
15,5	A	944	-22,0	140	1	332	-23,0	10,200	0,330	ca 2800,0	-	-	5243
16,5	A	902	+12,0	110	3	326	+10,5	3,600	0,100	ca 840,0	-	-	5243
17,5	A	876	+27,0	126	5	325	+26,0	0,700	0,019	160,0	-	-	5243
18,5	A	872	+37,0	125	6	318	+37,5	0,100	0,008	59,0	-	-	5243
19,5	A	868	+45,5	120	5	326	+47,5	0,005	0,003	8,0	-	-	5243
20,5	A	854	+49,0	127	5	315	+48,5	0,003	0,004	7,0	-	-	5243
21,5	A	845	+48,0	128	4	312	+48,5	0,020	-	6,0	-	-	5243
21,5	B	844	+47,5	120	8	296	+47,0	0,030	-	-	7,0	-	5356
22,5	A	845	+47,0	112	8	316	+47,0	0,004	-	2,5	-	-	5243
22,5	B	842	+47,0	112	11	295	+7,0	0,005	-	-	14,1	3,8	5356
23,5	A	841	+44,5	98	13	300	+4,5	0,030	0,005	10,4	-	-	5243
23,5	B	841	+44,0	102	12	288	+4,5	0,040	0,006	-	14,4	3,2	5356
24,5	A	839	+44,0	103	9	305	+4,0	-	-	-	-	-	5243
24,5	B	843	+43,0	85	14	288	+3,5	0,008	-	-	26,3	2,2	5356
25,5	B	835	+40,0	94	15	296	+1,0	0,020	-	-	15,1	6,1	5356
26,5	B	838	+32,5	90	25	288	+3,0	0,020	-	-	22,2	6,2	5356
27,5	B	828	+27,0	75	35	290	+25,0	0,010	-	-	20,7	13,3	5356
22,5	B	858	+40,0	110	10	298	+60,0	0,300	-	-	141,0	-	5356

FS03
27.5 MV

Tabelle zur Errechnung der scheinbaren Aktivierungswärme der Hydratreaktion
über Kontakt 7846-

MV	Temperatur		Verweil- zeit (sek)	A.P.	c	co/c	lg co/c	k	lg k + 10,0	1/T x 10 ³
	°C	°K								
14,5	297	570	78,3	-23	79	1,012	0,006	1,73x10 ⁻⁴	6,238	175
15,5	314	587	78,2	-19	75	1,057	0,028	1,45x10 ⁻⁴	5,926	170
16,5	331	604	74,1	-15	71	1,127	0,052	1,57x10 ⁻³	7,195	166
17,5	348	621	72,0	-10	66	1,212	0,084	2,68x10 ⁻³	7,428	161
18,5	365	638	70,2	- 2	58	1,380	0,140	4,59x10 ⁻³	7,652	157
19,5	382	655	68,3	+12	44	1,820	0,260	8,76x10 ⁻³	7,943	153
20,5	400	673	66,5	+24	32	2,500	0,398	1,38x10 ⁻²	8,140	149
21,5	417	690	64,8	+34	22	3,540	0,561	2,00x10 ⁻²	8,301	145
22,5	434	707	63,2	+40	16	5,000	0,699	2,54x10 ⁻²	8,405	142

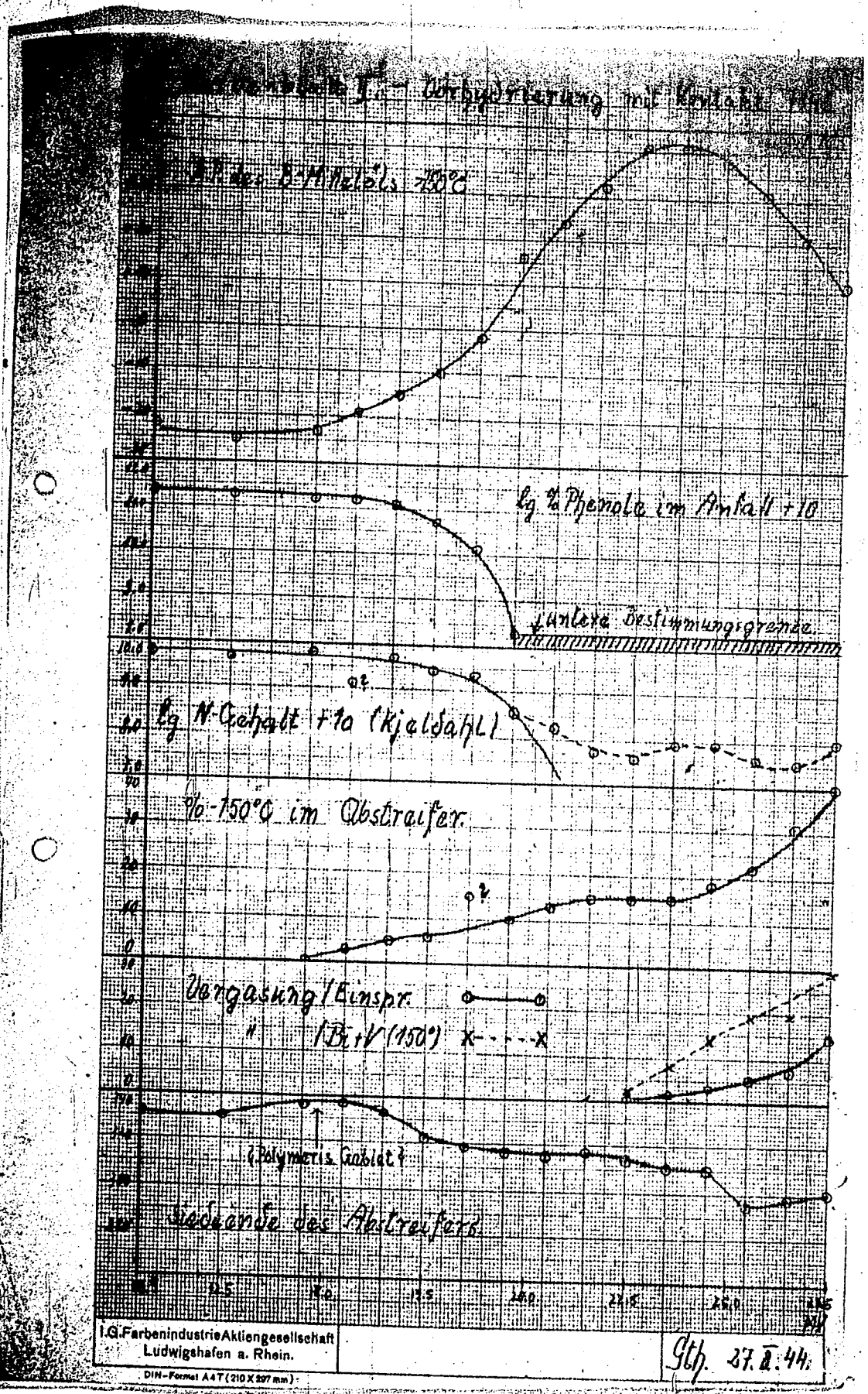
Veränderung mit Kontaktzeit

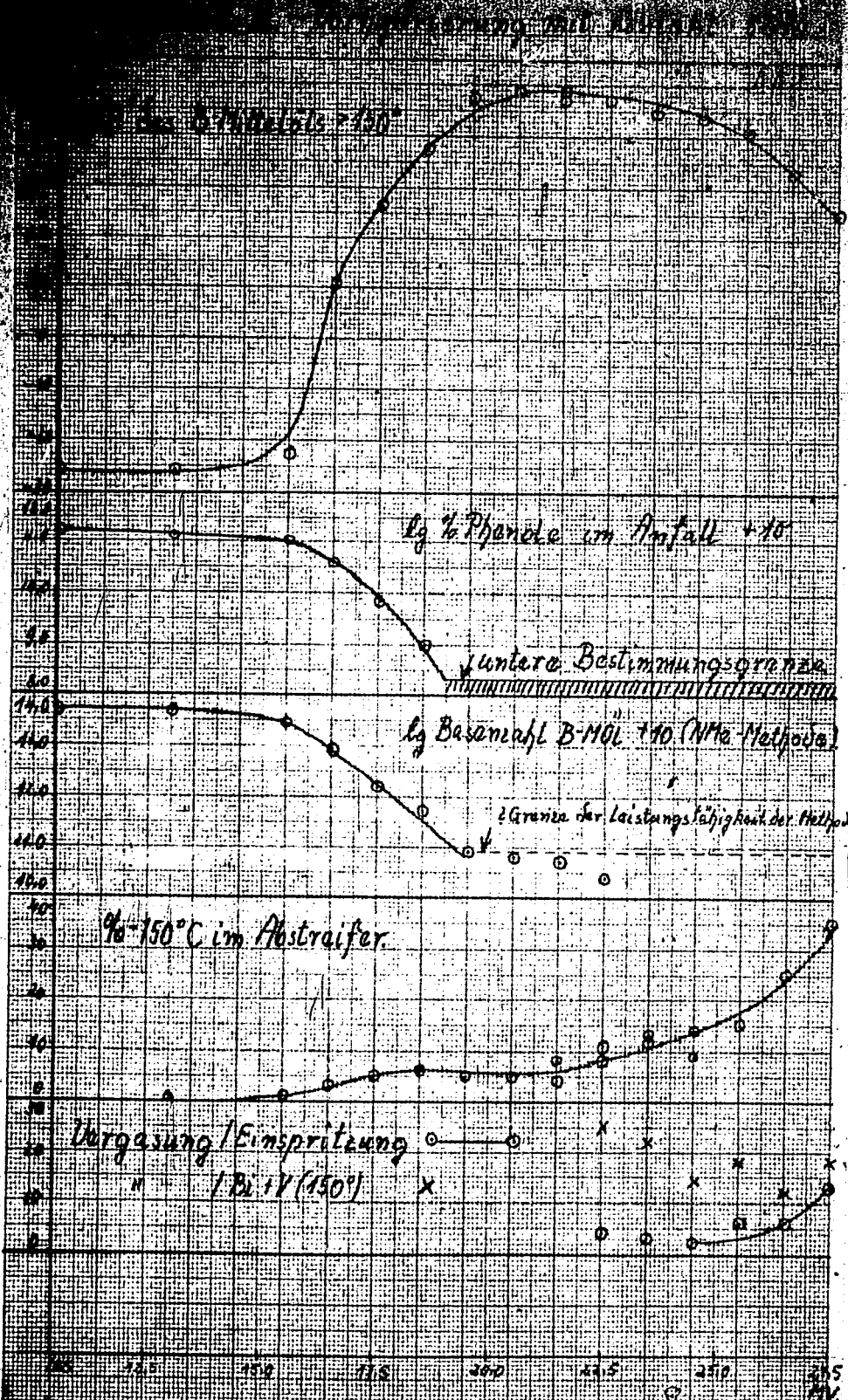


150°C im Anfall ○—○

% Vorgangung/Einspritzung. x—x

26. 11. 1911

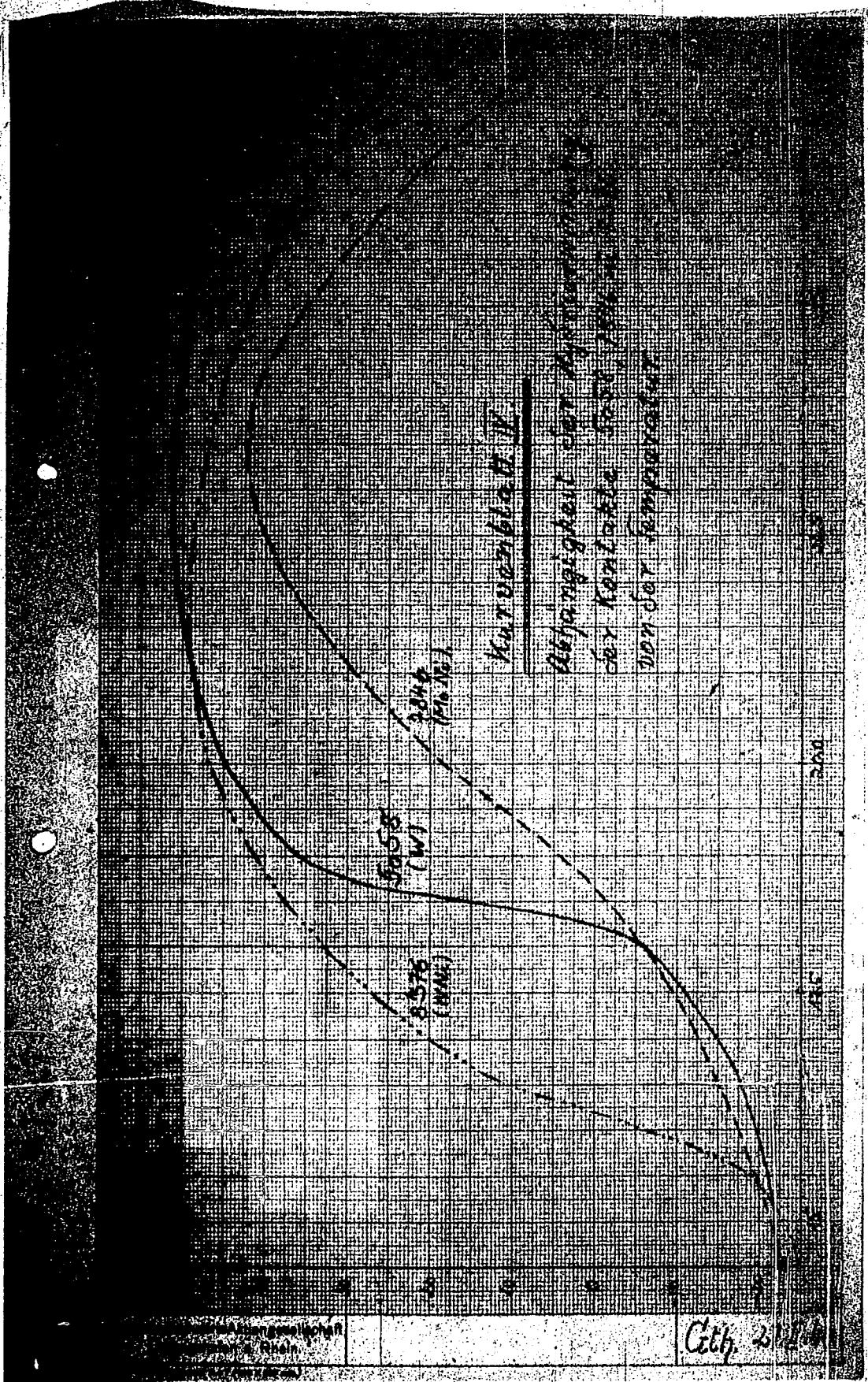




I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

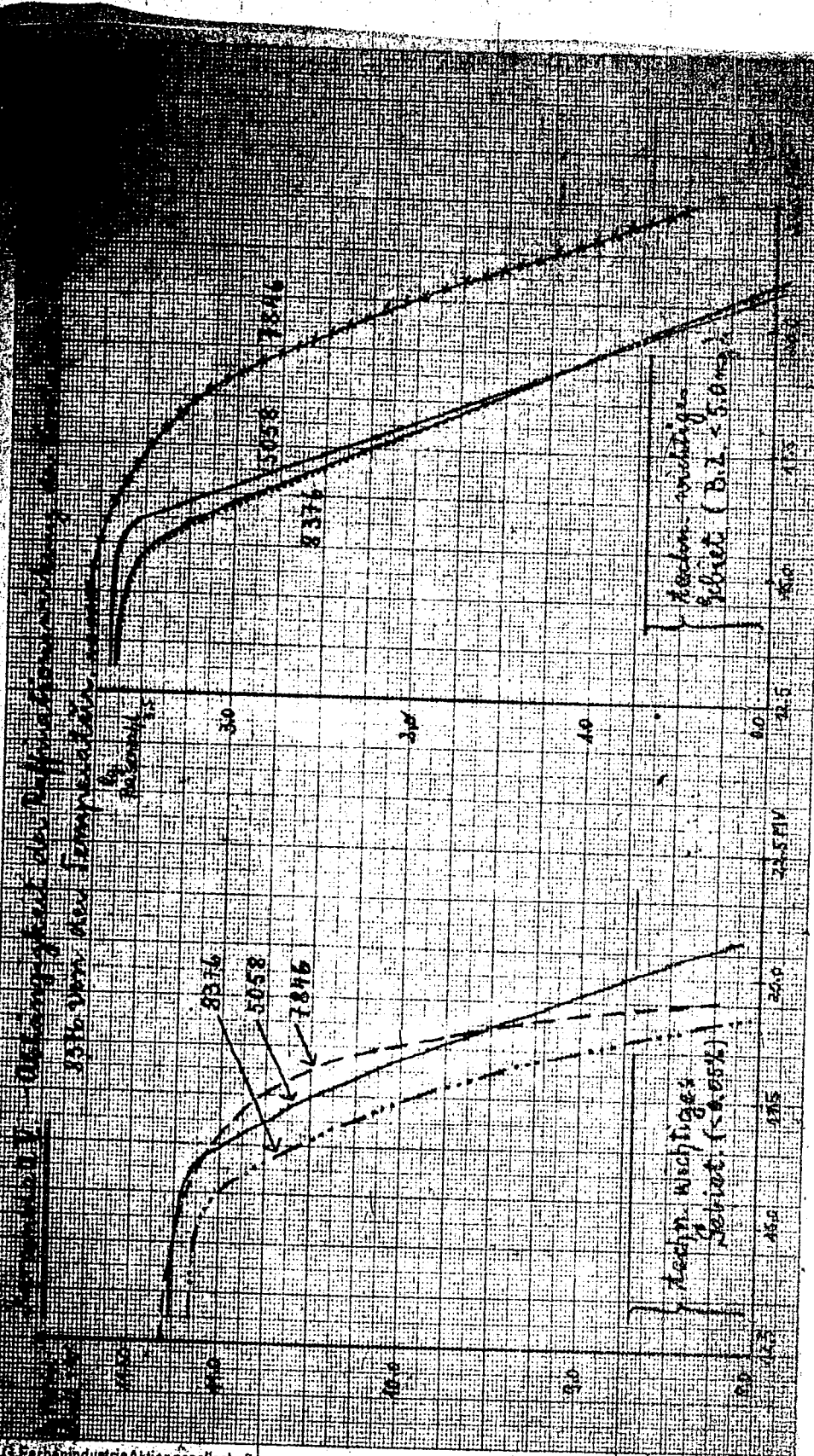
Stb. 27. II. 44.

DIN-Format A 4 T (210 X 297 mm).



Gth 27.11.14

Verfahren zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten
336. Vers. des Fernrohrvers. (Kontroll)



Verfahren Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

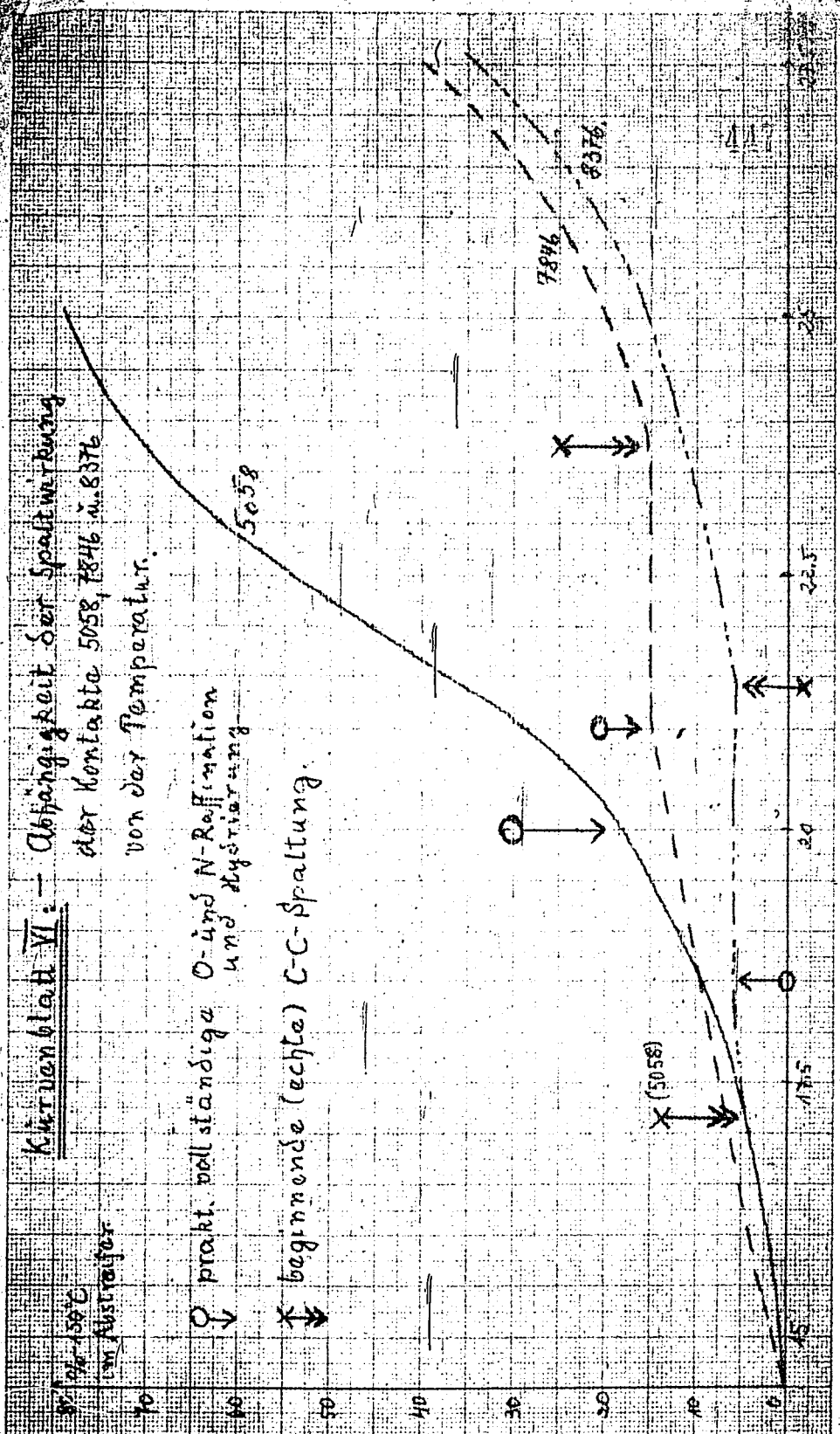
Gth 27.11.14

DIN-Format A4 F (210 x 297 mm)

Kurvenblatt VI: - Abhängigkeit der Spaltwirkung
der Kontakte 5058, 7846 u. 8376
von der Temperatur.

↓ prakt. vollständige O- und N-Raffination
und Abspaltung

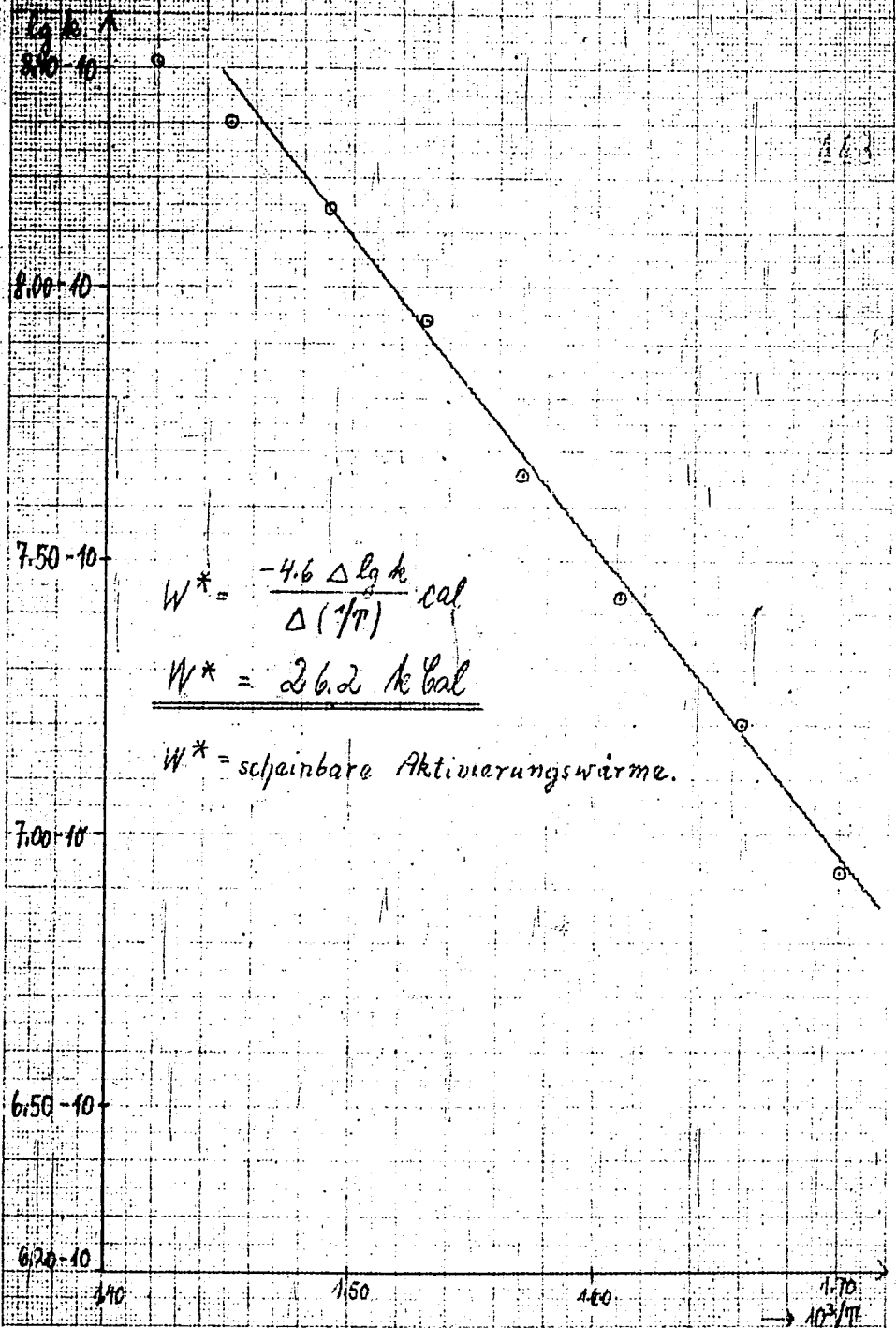
↕ beginnende (echte) C-C-Spaltung.



DIN-Format A4 F (210 x 297 mm)

Russenblatt III

Zur Berechnung der Aktivierungswärme (W^*) der
Hydrierreaktion von Stk.-Veilf. Mol am Kontakt 7846



$$W^* = \frac{-4.6 \Delta \lg k}{\Delta (1/T)} \text{ cal}$$

$$W^* = 26.2 \text{ kcal}$$

W^* = scheinbare Aktivierungswärme.

Stb. 13.44

TITLE PAGE

4. Ergebnisse bei der Vorhydrierung von
Steinkohleverflüssigung mit den
Kontakten 5058, 7846 und 7846 W 150
bei Drucken zwischen 250 und 150 atm.
Results of the prehydrogenation
of coal liquefaction over
catalysts 5058, 7846, and 7846
W 150 at pressures between
250 and 150 atms.

Frame Nos. 449 - 455

91

4) Ergebnisse bei der Vorhydrierung von Steinkohlever-
flüssigung mit den Kontakten 5058, 7846 und 7846 W 150
bei Drucken zwischen 250 und 150 atm.

J. Günther

Zusammenfassung.

- 1.) Über die Kontakte 5058, 7846 und 7846 W 250 wurde bei Drucken zwischen 250 und 150 atm Schölvenser Mittelöl gefahren. die Temperatur wurde dabei so gewählt, daß bei 250 atm das B-Mittelöl einen Anilinpunkt zwischen 43 und 46°C hatte.
- 2.) Mit sinkendem Druck sinkt auch der Anilinpunkt der B-Mittelöle. 5058 ist im dem Gebiet zwischen 250 und 200 atm weniger druckempfindlich als die Tonerdekontakte. Bei 150 atm werden alle drei Kontakte geschädigt. Die Tonerdekontakte sind aber durch Abbrennen regenerierbar.
- 3.) Beim 5058 steigt der Phenolgehalt des B-Mittelöls mit fallendem Druck. Bei den Tonerdekontakten ist ein solcher Einfluß sicher auch vorhanden, aber nicht feststellbar, da auch bei 150 atm der Phenolgehalt der B-Mittelöle noch praktisch gleich Null ist.
- 4.) Mit fallendem Druck steigt auch der N-Gehalt der B-Mittelöle. Hier scheint der 5058 etwas empfindlicher zu sein als die Tonerdekontakte. Dieses Ergebnis ist aber wegen der starken Streuung der Werte ziemlich unsicher.
- 5.) Auf die Siedekurve besteht beim 5058 ein geringer Einfluß des Druckes; bei den Tonerdekontakten war hier keine Abhängigkeit festzustellen.
- 6.) Die Benzinierbarkeit der B-Mittelöle wurde nicht untersucht. Hierfür müßten längerdauernde Vorhydrierversuche durchgeführt bzw. größere Ofeneinheiten eingesetzt werden.

Versuche gemeinsam mit

Dr. Peter
" Grasl
" Rottler
" Trofimow

gez. Günther

Untersuchungen
Dr. Fürst.

1.) Zweck der Versuche.

Die Prüfung neuer Vorhydrierkontakte wird bei uns immer mit Scholvenex Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl (P 1271) bei 250 atm durchgeführt. Unter diesen Bedingungen geben die Kontakte 7846 (No) und 8238 (= 7846 W 150) bei 434°C und Durchsatz 0,8 etwa denselben Anilinpunkt im B-Mittelöl wie Kontakt 5058 bei 380°C und Durchsatz 1,0. Die Phenolraffination ist bei den Tonerdkontakten wesentlich besser als beim 5058, während in der N-Raffination keine markanten Unterschiede bestehen. Ferner wird mit 5058 etwas mehr Benzin im Anfall erhalten als mit den beiden anderen Kontakten. In der Benzinierbarkeit bestehen zwischen den drei B-Mittelölen keine Unterschiede.

Im Hinblick darauf, daß in Scholven für die Vorhydrierung nur ein H_2 -Partialdruck von 210 atm, in Leuna nur 180 - 190 atm zur Verfügung stehen, war es wichtig, die drei Kontakte in ihrer Wirksamkeit auch bei niedrigeren Drucken zu vergleichen. Der Kontakt 7846 W 250 = 8376 wurde in diese Arbeiten noch nicht einbezogen. Es ist anzunehmen, daß er sich etwa ebenso verhält wie Kontakt 7846 W 150 bei allgemein etwas höheren Anilinpunkten.

2) Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden bei 250 atm mit P 1271 + 0,4% OS_2 in 200 ccm-Öfen angefahren. Der Durchsatz betrug bei 5058 1,0, bei den beiden anderen Kontakten 0,8. Es wurden jeweils 3 cbm Gas pro kg Produkt gefahren. Die Temperatur wurde so eingestellt, daß der Anfall einen Anilinpunkt von 42 - 44°C hatte. Der Druck des Gases wurde dabei durch eine Membran geregelt. Nach Feststellung der Ergebnisse wurde der Druck um 10 bzw. 20 atm vermindert und dort solange gehalten, bis die Ergebnisse (nur gemessen am spezifischen Gewicht des Anfalls) wieder konstant waren.

Mit allen drei Kontakten wurde so das Gebiet zwischen 250 und 150 atm bearbeitet.

3.) Ergebnisse der Versuche.

Die Ergebnisse sind im wesentlichen auf der anhängenden Tabelle und graphisch auf dem Kurvenblatt I wiedergegeben. Bei allen drei Kontakten ist der Anilinpunkt des B-Mittelöls stark vom Arbeitsdruck abhängig. Der Unterschied zwischen den Anilinpunkten bei 250 und bei 150 ist bei allen drei Kontakten gleich (250 atm A.P. 43-46 150 atm A.P. 11⁰0). Um Unterschiede in den drei Kurven deutlich zu machen, wurden diese nochmals auf ein Blatt (II) aufgezeichnet. Danach ist in dem technisch bedeutenderem Gebiet zwischen 250 und 200 atm der 5058 etwas weniger druckempfindlich als die Tonerde-Kontakte. Dieser Effekt ist sicherlich reell, da die Hydrier-Ergebnisse in diesem Gebiet immer sehr schön konstant waren. Die Werte unter 200 atm, insbesondere bei 150 atm, sind mit Vorbehalt aufzunehmen; bei 150 atm wurde nämlich ein deutliches Abklingen der Kontaktaktivität festgestellt, und nach Umstellen von 150 auf wieder 250 atm wurden auch bei allen drei Kontakten nicht wieder dieselben Werte wie mit Frischkontakt erhalten (vgl. die vorletzte Zeile der Tabelle gegen die erste). Bei den Tonerdekontakten war die Schädigung durch Regeneration zu beseitigen (vgl. die letzte Zeile der Tabelle gegen die erste). Im Abklingen bei 150 atm wurde bei allen drei Kontakten eine wenigstens zwei Tage anhaltende Konstanz des Anilinpunktes bei 11⁰0 erreicht. Dieser Wert wurde dann auch in die Tabelle und in die Diagramme eingesetzt.

In der Phenolreduktion besteht zwischen 5058 einerseits und den beiden Tonerdekontakten andererseits ein deutlicher Unterschied. Während bei den Tonerdekontakten im ganzen Gebiet zwischen 250 und 150 atm die Phenolreduktion praktisch vollständig ist (unter 0,02 % in Mittelöl),

enthält das 5058-B-Mittelöl bei 250 atm schon 0,04 % bei 200 atm 0,4 und bei 150 atm 0,9 % Phenole. Bei den Tonerdekontakten besteht sicher auch eine Abhängigkeit des B-Mittelölphenolgehaltes vom Druck im selben Sinne wie beim 5058, jedoch ist diese hier nicht messbar, da die Werte um 10er-Potenzen tiefer liegen als beim 5058.

Beim N-Gehalt der B-Mittelöle ist bei allen drei Kontakten trotz starker Streuung der Werte eine Abhängigkeit vom Arbeitsdruck festzustellen. Beim 5058 scheint diese stärker zu sein als bei den Tonerde-Kontakten, insbesondere als beim Tonerde-Mo-Ni-Kontakt 7846. Jedoch kann dies bei der erwähnten und aus Kurvenblatt I ersichtlichen starken Streuung der Werte nicht als sicher bezeichnet werden.

Im übrigen zeigte sich beim 5058 mit abnehmendem Druck auch eine geringe Abnahme der Spaltung, gemessen an der Benzinbildung - 150°. Bei den Tonerde-Kontakten zeigte sich dieser Effekt nicht, vermutlich, weil diese unter den angewandten Versuchsbedingungen überhaupt nicht C-C spalten, sondern nur durch Phenolreduktion ^{und} Benzin bilden. Die Siedepunkte der B-Mittelöle zeigten mit fallendem Druck keine charakteristische Verschiebung.

Die Benzinerbarkeit der B-Mittelöle konnte nicht festgestellt werden, da die hergestellten B-Mittelölmengen für diesen Zweck zu gering waren.

Vorhydrierung von Steinkohlverflüchtigungsmittel mit der Kat.

Versuch	mit 5058; Blatt 4290					
Druck	spez. Gew. Abstr.	A.P. Abstr.	A.P. B.M.'01	Phenol	N	Abstr.
250	0,838	44	46	0,05	0,013	0,8
240	--	--	--	--	--	--
230	0,844	42	44	0,12	0,007	0,8
220	0,842	42	44	0,13	0,009	--
210	0,845	40	43	0,23	0,038	0,8
200	0,856	34	37	0,38	0,023	--
190	0,853	35	37	--	0,017	0,8
180	0,863	29	30	--	0,013	--
170	0,866	26	27	0,25	0,011	0,8
160	--	--	--	--	--	--
150	0,880	11	11	0,90	0,024	0,8
250 ¹⁾	0,850	34	34	0,31	0,021	0,8
250 ²⁾	--	--	--	--	--	0,8

1) Vergleichsversuch bei Versuchsende.

2) Vergleichsversuch nach Regeneration.

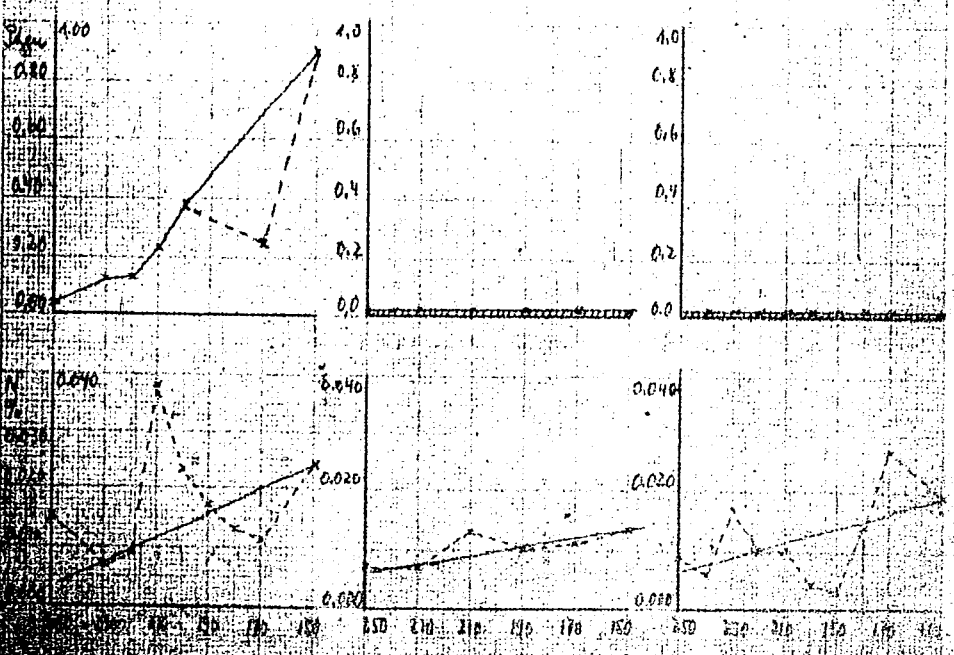
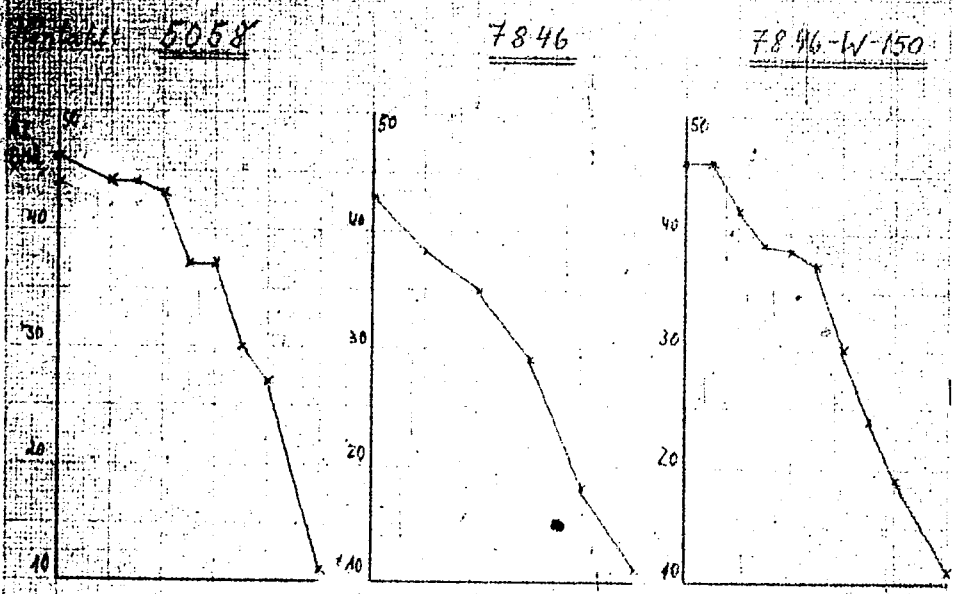
gemittelte mit den Kontakten 5058, 7846 und 7846 W 150.

298		mit 7846; Blatt 4235					mit 7846 W 150 - Blatt 471				
Phenole	N	spez. Gew. Abstr.	A.P. Abstr.	A.P. B-M'01	Phenole	N	spez. Gew. Abstr.	A.P. Abstr.	A.P. B-M'01	Phenole	N
0,05	0,015	0,858	42	43	u.0,02	0,007	0,856	45	46	u.0,02	0,007
--	--	--	--	--	--	--	0,857	45	45	u.0,02	0,007
--	0,007	0,860	37	38	u.0,02	0,007	0,858	42	42	u.0,02	0,007
--	0,009	--	--	--	--	--	0,860	39	39	u.0,02	0,009
--	0,038	0,863	35	35	u.0,02	0,013	0,864	37	36	u.0,02	0,013
0,38	0,023	--	--	--	--	--	0,864	35	37	u.0,02	0,023
--	0,017	0,870	29	29	u.0,02	0,010	0,871	30	30	u.0,02	0,010
--	0,013	--	--	--	--	--	0,880	25	24	u.0,02	0,013
0,25	0,011	0,882	18	18	u.0,02	0,011	0,882	20	18	u.0,02	0,011
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
0,90	0,024	0,886	12	11	u.0,02	0,015	0,886	12	11	u.0,02	0,015
0,31	0,021	0,870	34	34	u.0,02	0,009	0,864	41	--	--	--
--	--	0,856	42	42	u.0,02	--	0,856	44	--	--	--

Vorbereitung von Blk-Kraft-Öl mit Jan-Kont. 5058, 7846 u. 7846-W-150

Druckabhängigkeit

Kurvenblatt I.



Industri- und Bergbau-Gesellschaft
 Rheinisch-Westfälische
 Bergbau-Mächte AG, Essen

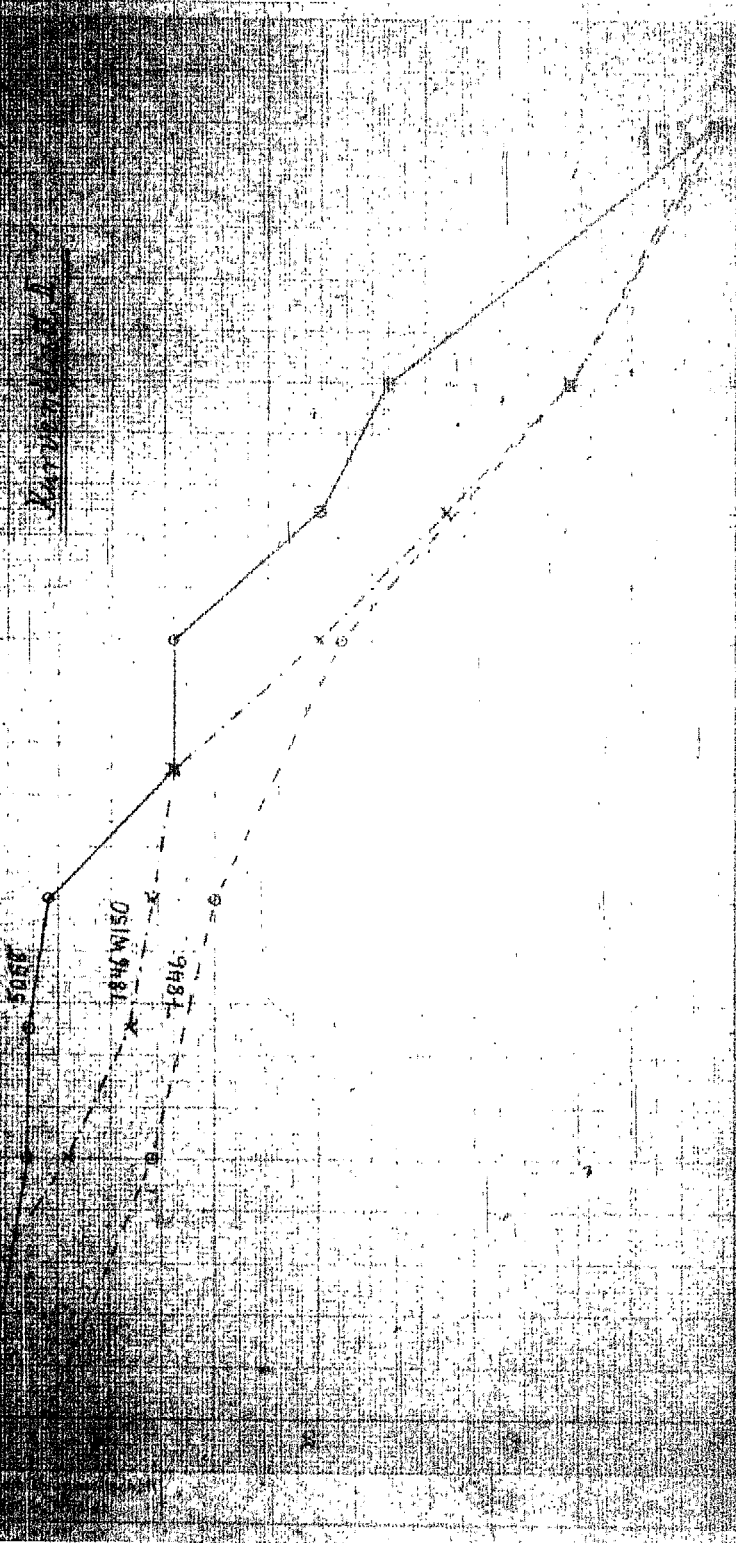
Population of the Kingdom of

Germany

1840

1846

1848



TITLE PAGE

5. Ein Dauerversuch der Vorhydrierung von Stein- und Braunkohlenverflüssigungsprodukten über Kontakt 8376 = 7846 W 250 ohne Produktschwefelung.

A long-time test of the hydrogenation of bituminous and brown coal liquefaction products over catalysts 8376 = 7846 W 250 without sulfurization of the charge.

Frame Nos. 456 - 462

~~157~~ 97

11. 3. 1933 G. 1/1

J. Peters

453

1 (5) Ein Dauerversuch der Verflüssigung von S...
kohlenverflüssigungsmittel über Kontakt 8376
ohne Produktschwefelung.

Zusammenfassung

1.) In einer 2400-stündigen Versuchsperiode der Vorhydrierung des schwefelarmen Steinkohlenverflüssigungsmittels Scholven (0,07 %) ohne Produktschwefelung über Kontakt 8376 zeigte sich, daß die Hydrier- und Refraktionsaktivität des Kontaktes unter diesen Bedingungen praktisch gerichtet, auf jeden Fall aber nicht mehr als unter Schwefelung des Produktes mit 0,4 % CS_2 abklingt.

2.) Bei Braunkohlenverflüssigung wurde bei 250 at, Temperaturen von 20,5 und 19,5 °K und Durchsätzen 0,8 und 1,2 % in einzelnen Perioden der insgesamt 1150 Betriebsstunden nach dem nennenswerten Nachlassen der Kontaktaktivität festgestellt. In weiteren 800 Betriebsstunden bei 200 at und sonst ähnlichen Bedingungen wie zuvor wurde aber beträchtliches Abklingen der Reaktionsaktivität des Kontaktes (um mindestens 6 Celsiusgrade im B-Mittel-Messpunkt!) festgestellt.

ges. Günther

gemeinsam mit

Dr. Peters
D. Ch. Trofimow
Dr. Mesée

Dr. Dehn
Dr. Meier
Dr. Wittmann

1.) Apparatives.

In der Zeit von September 1942 bis April 1943 wurde ein Dauerversuch der Vorhydrierung von Stein- und Braunkohleverflüchtungs- mittelöl und der Raffination von S-Benzin Ser. 1000 über Kontakt 8376 = 7846 + 250 im Ofen 1 durchgeführt. (Ofenblatt 4814). Ofen 1 ist ein liegender 200 cm-Ofen, dessen Wand mit der elektrischen Heizung in einem Aluminiumblock befestigt. Die Beheizung besteht aus einem einzigen Heizkreis, dessen Windungen über die ganze Ofenlänge verteilt sind, sowie aus 2 Zusatzheizungen zur Kompensation der Abstrahlung an den beiden Ofenenden. Über die gesamte Ofenlänge folgende Lage der Temperatur über die gesamte Ofenlänge ermittelt vom Ofeneingang bis Ofenausgang fiel die Temperatur gleichmäßig (geradlinig) um etwa 1KV ab. Örtliche (optische) gemessene Werte nicht auf. Die im folgenden Bericht angegebenen Temperaturen sind jeweils die Maximaltemperaturen im Kontaktbett, gemessen etwa 5 cm vom Ofeneingang entfernt (Länge des Kontaktbetts 100 cm).

2.) Zweck und Art des Versuchs.

Der Versuch sollte ursprünglich nur die Frage beantworten, ob man so schwefelarme Produkte wie Steinkohleverflüchtungs- mittelöl aus Scholven (0,07 % S) über einen gut geschüttelten 8376-Kontakt ohne zeitliche Schwefelung des Produktes verarbeiten kann und ob und in welcher Weise dabei die Kontaktaktivität nachläßt. Als Kontakt wurden 8376 T Pillen J 249 gewählt, von denen schon bekannt war, daß sie vorzügliche Hydrieraktivität besitzen. Der Versuch wurde bei 250 Atm, 22,5 KV = 434°C und Durchsatz 0,8 angefahren. Von 9.9. - 15.11. (1. - 1620 Betriebsstunde) wurde an dieser Bedingung nichts geändert. Die Anfallprodukte der Betr. bestanden 1 - 430 und 1310 - 1620 wurden gesammelt und im Mittelöl paraffinisiert. Mit dieser Versuchsperiode war die ursprüngliche Frage im wesentlichen geklärt, daß eine Schwefelung des Produktes bei dieser Verarbeitung nicht nötig ist. Daraufhin wurde die Temperatur sowohl zurückgefahren, daß B-Mittelöl-AP 47 erreicht wurde (was vor uns bei Versuch 1000 als ausreichender Wert für gute Benzinierbarkeit des B-Mittelöls angesehen wird), nämlich auf 19,5 KV = 382°C. Bei dieser Temperatur wurde von der 1840 bis 2340 Betriebsstunde gefahren. Das gewonnene Produkt sollte ebenfalls benzinisiert werden, wurde aber leider schon bei einem Leberbrand vernichtet. Analytische Einzeluntersuchungen aus dieser Periode lassen erwarten, daß dieses Produkt nicht ganz einwandfrei benzinierbar gewesen wäre. (Benzolgehalt 44, Fluoridgehalt 0,20%). Im Anschluß an diese Periode wurde der Kontakt noch kurz unter den Anfangsbedingungen (22,5 KV) auf seine Hydrier- und Benzinieraktivität geprüft. Es zeigt sich, daß Kontakt 8376 T Pillen J 249

Im Anschluß daran wurde über den Kontakt Kontakt 8376 T - Mittelöl aus Leuna (P 1251), ein wesentlich an verschwefeltes Produkt (S-Gehalt 0,35 %) verarbeitet, und zwar unter folgenden Bedingungen:

Handwritten notes:
 über die...
 ...

Betriebsstunde	Druck	Temperatur	Durchsatz	Produktionsleistung
2391 - 2490	250 at	22,5 MV	0,8 kg/l/h	schw.
2491 - 2920	250 at	20,5 "	0,8 "	"
2921 - 3250	250 at	19,5 "	0,8 "	"
3251 - 3550	250 at	19,5 "	1,2 "	"
3656 - 4015	200 at	20,5 "	1,2 "	"
4016 - 4350	200 at	21,5 "	1,2 "	"

Bis zur 3550. Stunde wurde kein Abklängen der Kontakt-Aktivität festgestellt. In den beiden größeren Perioden bei 200 at sind deutliches Kontaktabklängen statt. Bei 3700 Stunden bei 20,5 MV wurde im Anfall AP 51 erhalten, bei 4390 Stunden bei 19,5 MV Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen nur noch AP 40.

Es war nunmehr vorgesehen, den Kontakt nochmals bei 250 at mit Braunkohleverflüssigung und weiterhin unter den Versuchsbedingungen (22,5 MV, 200 at, $D_{0,8} = 1/h$) mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl auf seine Hydrieraktivität zu prüfen. Der Ofen wurde aber sofort für Raffinationsversuche von Sulphurbis-Schmelze benützt und auch eingesetzt. Von der 4351. bis zur 5200. Betriebsstunde wurde über den Kontakt bei 250 at mit Durchsatz 1,0 und bei Temperaturen von 21,5, 20,5, 19,5, 18,5, 17,5, 16,5 und 15,5 MV Sulphurbenzin unter Schwefelzusatz verarbeitet. Über diese Versuchsreihe wird im einzelnen an anderer Stelle berichtet werden. Nach Ablauf dieser Versuche wurde nochmals auf die anfänglichen Bedingungen (Steinkohleverflüssigungsmittelöl schmelzen; 250 at, 22,5 MV, Durchsatz 0,8) umgestellt. Es zeigte sich, daß der Kontakt nunmehr doch erheblich von seiner Aktivität eingebüßt hatte. Während zu Anfang AP 52 bei 0,01% Phenole im B-Mittelöl und Benzolzahl ca. 2,0 erreicht worden war, wurden jetzt nach 5300 Betriebsstunden nur noch AP 41, 0,07% Phenole im B-Mittelöl und Benzolzahl ca. 1,0 erreicht. Nach 5450 Betriebsstunden = 218 Tagen wurde der Versuch abgeschlossen.

3.) Ergebnisse der einzelnen Perioden des Verhydrogenierungsversuchs sowie der zugehörigen Benzinierversuche.

a) Allgemeines.

Die in den einzelnen Perioden des Verhydrogenierungsversuchs gesammelten Anfallprodukte waren jeweils mit Ausnahme bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs zwischen 100 bis 150°C in Benzol-150 und B-Mittelöl über 150°C destilliert (Unterschiede siehe Tabelle I). Die B-Mittelöle wurden dann über Kontakt 6434-T Filter unter Rückführung der über 150°C siedenden Abströme mit Wasser destilliert.

Die Benzinierversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Ofentyp: 50 cm³ Ofen mit Aufwärtsstrom
- Druck: 250 at H_2
- Durchsatz: 1,5 kg Öl/1/h (= 75 l/h)
- Gas + Öl: 2,7 cm³/kg (= 200 l/h)
- Zusatz: 0,75% CS_2 zum Öl
- Temperatur: so hoch, daß ca. 50% Benzol-150°C in Abströme erhalten werden.

Das hier im wesentlichen interessierende Ergebnis der Benzinierversuche, die Zahlenwerte für die Benziniereffizienzen der B-Mittelöle sind ebenfalls auf der Tabelle I angeführt. Hinsichtlich der Qualitäten der 6434-Benzine und der Fertigerbenzine sowie der Ausbeuten wurden die erwarteten normalen Ergebnisse erhalten, sodaß sich eine Aufführung in einzelnen erübrigt.

b) Perioden 1a, 1b und 2.

Wie die Ergebnisse zeigen, hatte der Kontakt eine außergewöhnlich gute Hydrieraktivität. Obgleich das darüber verarbeitete, sehr schwefelarme Produkt nicht geschwefelt wurde, der Kontakt also bei sehr niedrigem H_2S -Partialdruck (0,06 at) und vergleichsweise hohem H_2O -Partialdruck (4,0 at) arbeiten mußte, dürfte er während dieser 2400 Stunden nur sehr wenig und nicht erkennbar abgenutzt Aktivität ein, als wenn z.B. wie im Eshelven das Produkt mit 0,35% S versetzt wird und der Kontakt bei 0,50 at H_2S -Partialdruck arbeitet. Auch Phenol- und N-Raffination waren bei 22,5 MV nach 2400 Betriebsstunden noch sehr gut.

Die Zwischenperiode 2 bei niedriger Temperatur zeigt, daß bei Verarbeitung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 8376 auf AP 47 die Raffination des B-Mittelöls noch ausnützlich sein kann, wenn der 8376 besonders hydrieraktiv ist und nur Einstellung dieses B-Mittelölpunktes erforderlich ist, während eine ungewöhnlich tiefe Temperatur erforderlich ist.

c) Die Perioden 4 bis 10.

In der Periode 4 - 10 wurde Braunkohleverflüssigungsbenzin + Mittelöl über den Kontakt verarbeitet. Die Proben der Schwefelung ist hier von untergeordneter Bedeutung, da dieses Produkt bereits 0,35% S enthält und bereits bekannt war, daß es sich ohne Schwefelzusatz gut über 8376-Kontakt verarbeiten läßt. Während der Perioden 4 - 8 wurden von Periode zu Periode die Hydrierbedingungen (Temperatur, Durchsatz und Druck) unregelmäßig gesteuert. Bei 250 at, 400°C und Durchsatz 0,8 ergibt sich bei dem einwandfrei vorhydrierten, hervorragend verschliffenen B-Mittelöl mit AP 59, unter 0,02% Phenolen und Benzolzahl 3,2. Die Ausbeute von

Leuna, daß deren Proch für die mit Benzol... (200 at) ...
 nierbar sind, was die... (Benzol) ...
 Auffallend ist, welche... (Benzol) ...
 hydrarum (Benzol) ... (Benzol) ...
 zeitig auf... (Benzol) ...
 Mittelöl-AP von... (Benzol) ...
 Unterschiede von... (Benzol) ...
 Benzinen sind die... (Benzol) ...
 In den Perioden... (Benzol) ...
 beachten, die... (Benzol) ...
 MV kompensiert... (Benzol) ...
 der geringe Proch... (Benzol) ...
 daß die hohe... (Benzol) ...

d) Perioden 12 und 13

Diese Perioden stehen vor der Beendigung der Aktivität bei Beendigung des Versuchs. Die Zahlen zeigen, daß der Kontakt in dem Zeitraum von Betriebsende 2400 bis 3200 am stärksten geschädigt worden ist und auf der Basis der Aktivität geschätzt hat wie bei Zeitraum 1. = 2400. Betriebsende. Wenn diese in einzelner... (Benzol) ...
 heit anzugeben. Einen Hinweis... (Benzol) ...
 5 und 6 mit 9 und 10. Aus 9 und 10... (Benzol) ...
 gerung um 1 BV eine AP-Erhöhung... (Benzol) ...
 Vorliegen von Abklingerscheidungen... (Benzol) ...
 also der B-Mittelöl-AP am Ende von Periode 10... (Benzol) ...
 sein müssen als am Beginn der Periode 9,... (Benzol) ...
 2,5 Punkte tiefer. Das Abklingen... (Benzol) ...
 also mit $3,5 + 2,5 = 6,0$ Punkten... (Benzol) ...
 Das Abklingen im gesamten Zeitraum der Perioden 7 bis 11... (Benzol) ...
 so groß ist wie der Zeitraum der Periode 10, beträgt aber nur 9 Punkte. Das Hauptabklingen dürfte also in den Perioden 9 und 10 vor sich gegangen sein.

Die Hydraraktivität des bei Beginn des Versuchs... (Benzol) ...
 lichen guten 83/6-Kontaktes nur... (Benzol) ...
 geringer als die eines normalen 83/6-Kontaktes.

Untersuchungen des ausgebauten Kontaktes.

1.) Bilanzuntersuchung

Kontakt	Gewicht	ganze Pillen	halbe Pillen	Staub
Einbau	203 g	203	-	-
Ausbau Gesamt	254 g	199	22,5	3,0
Ausbau Feld 1	14	7	2,5	4,2
" Feld 2	56	42	6,0	1,0
" Feld 3	185	119	14,0	52,0

2.) Elementaranalysen

Probe	% W	% Fe	% B	% NO_2	% Kohlenstoff	% FeS	% O ₂	% C
ganze Pillen Feld 1	19,26	3,96	10,34	24,6	80,0	6,22	0,10	2,26
" " 2	19,49	5,30	11,18	26,2	85,0	8,32	0,01	2,73
" " 3	22,26	1,10	9,60	30,1	97,0	1,73	0,01	1,54
Staub Feld 1	1,95	51,79	30,43	2,65	8,5	81,4	0,14	1,40
" " 2	1,38	54,14	34,52	1,86	6,0	87,1	0,12	0,80
" " 3	3,90	43,36	23,44	5,25	17,0	68,2	0,14	2,33

Von diesen Zahlen ist folgendes bemerkenswert:

- 1.) Aus dem Ofen wurden 51 g mehr ausgebaut als einbaut. Das sind etwa 25% auf Frischkontakt. Diese Menge entspricht etwa der Menge des gebildeten Eisensulfids.
- 2.) An ganzen und halben Pillen wurden 190,5 g ausgebaut. Das sind 94% des Frischkontaktes. Der Abriss beträgt also fast alle %.
- 3.) An Staub wurden 64 g ausgebaut. Der Staub besteht zu über 70% aus FeS und enthält nur ca. 10 bis 15% an überlebendem Kontakt.
- 4.) Die ganzen Pillen enthalten bis zu fast 3% nicht durch den Ofen extrahierbaren Kohlenstoff, was auf Ablagerung erheblicher Mengen Kondensationsprodukt auf dem Kontakt schließen lässt. Der Kohlenstoffgehalt des Kontaktes ist im Ofenabzug an Mischgasen.

1) berechnet auf Grund der Annahme, daß der Kontakt 31% FeS enthält

Tabella I

Ergebnisse der Vorhydrierversuche

Periode	1a	1b	2	3	4	5
Betriebsstunden von bis	1 470	1310 1620	1840 2340	2341 2390	2391 2490	2491 2490
Druck atm	250	250	250	250	250	250
Temperatur °C/MV	434/22 ⁵	434/22 ⁵	382/19 ⁵	434/22 ⁵	434/22 ⁵	400/20 ⁵
Durchsatz kg/l/h	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Gas: Öl cbm/kg	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Produkt	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1251	P 1271
CO ₂ -Zusatz % z. Produkt	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Anfall:						
spez. Gewicht	0,836	0,844	0,856	0,845	0,798	0,8
Anilinpunkt	52	51	47	50	56,5	50
Phenolgehalt %	<0,02	<0,02	0,20	0,04	-	0,0
Siedebeginn	110/00	115/00	115/00	106/00	-	80
% - 150°C	11	09	03	12	-	-
- 180°C	23	21	17	24	-	-
- 225°C	52	48	42	51	-	-
- 300°C	99	99	96	97	-	-
Siedende	300/99	300/99	308/99	302/98	-	300
Benzin -150°C % im Anfall	11	9	8	12	-	25
spez. Gew.	0,767	0,769	-	-	-	0,7
AP I/II	42/42	42/44	-	-	-	48
Siedebeginn	87/00	95/00	-	-	-	69
% - 100°C	28	08	-	-	-	-
Siedende	147/98	155/97	-	-	-	152
% Paraffine	8	12	-	-	-	35
Naphthene	90	85	-	-	-	62
Aromaten	1	2	-	-	-	3
Ungesättigte	1	1	-	-	-	0
OZ Motor	70,5	67,0	-	-	-	57
M + 0,12% Pb	88,0	85,5	-	-	-	-
B-Mittelöl 150°C i. Anfall	89	91	92	88	-	75
spez. Gewicht	0,848	0,862	-	-	-	0,8
Anilinpunkt	54,5	52,5	47,5	51,0	-	50
Phenolgehalt	0,01	0,15(?)	0,20	0,04	-	0,0
Basenzahl	1,0	2,7	44,4	2,7	-	3,0
95%-Punkt °C	ca. 285	ca. 290	-	-	-	ca. 285
Siedende °C/%	310/99	304/99	-	-	-	310/99
Benzinierbarkeit	68	77	x)	-	-	70
Benzinierung: Ofenblatt	4846	4920	-	-	-	50
Bemerkungen			x) Produkt bei Laborbrand vernichtet			

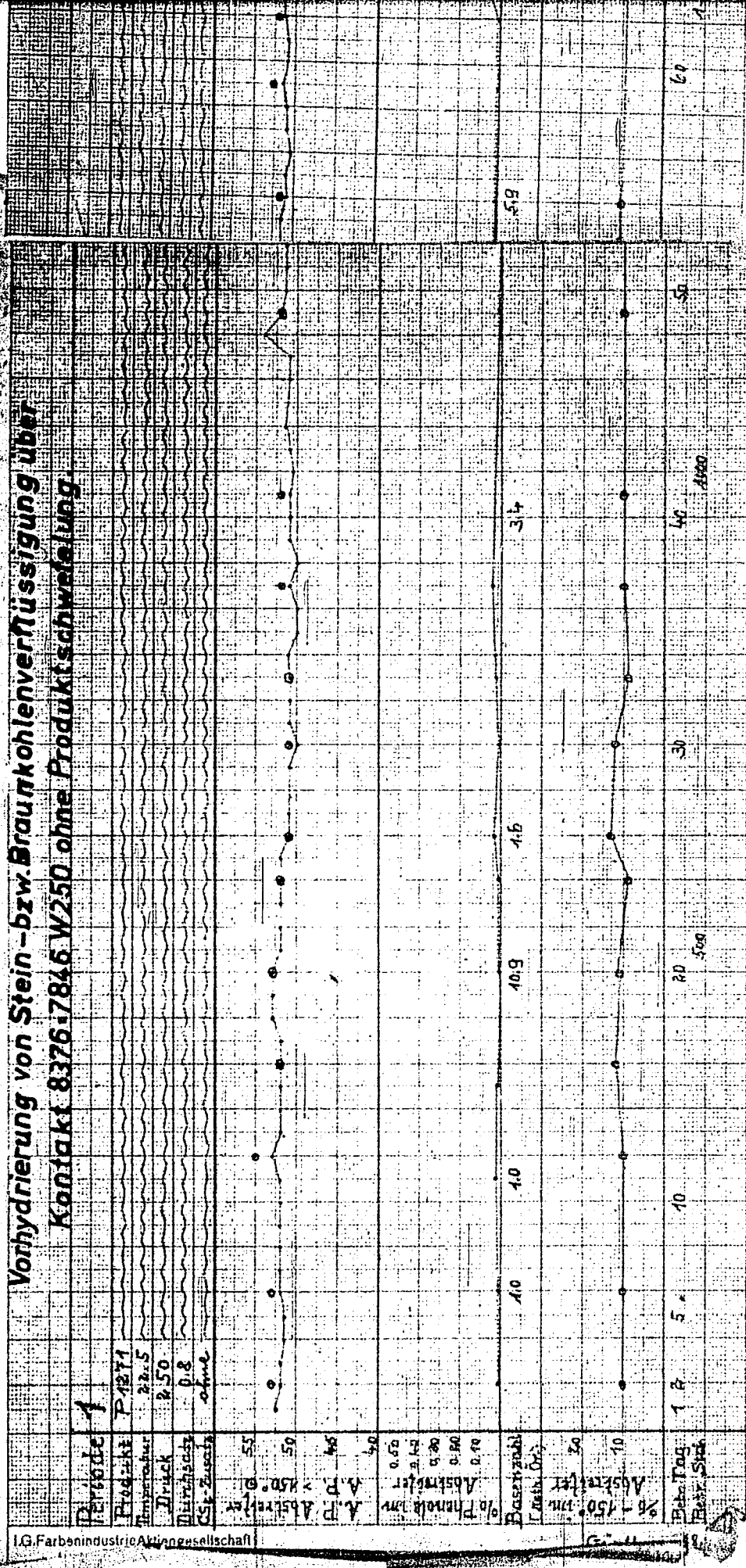
Tabella I

Versuche im Ofen I, Blatt 4815.

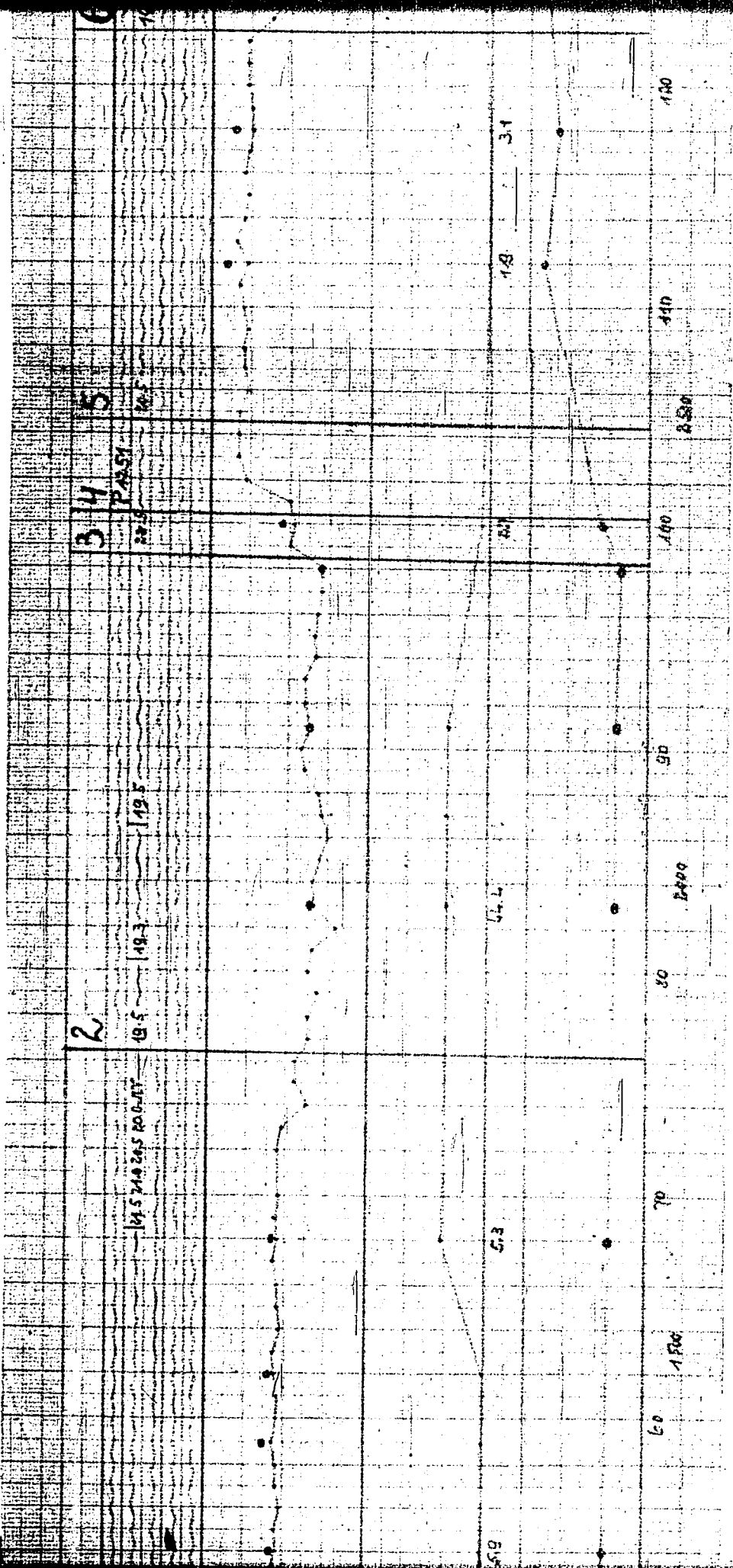
4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2391 2490	2491 2920	2021 3250	3251 3550	3551 3655	3656 4015	4116 4350	4351 5200	5201 5320	5321 5460
250 434/22 ⁵ 0,8 3,0 P 1251 ohne	250 400/20 ⁵ 0,8 3,0 P 1251 ohne	250 382/19 ⁵ 0,8 3,0 P 1251 ohne	250 382/19 ⁵ 1,2 3,0 P 1251 ohne	200 382/20 ⁵ 1,2 3,0 P 1251 ohne	200 400/20 ⁵ 1,2 3,0 P 1251 ohne	200 417/21 ⁵ 1,2 3,0 P 1251 ohne	250 21,5-15,5 1,0 3,0 P 1305 0,4	250 434/22 ⁵ 0,8 3,0 P 1271 0,4	250 434/22 ⁵ 0,8 3,0 P 1271 0,4
0,798 56,5	0,808 56,0 <0,02 80/00 25 38 61 96 306/98	0,814 52,0 0,07 86/00 24 36 60 310/99	0,822 47,0 0,60 90/00 22 35 58 312/99	0,824 45,5 (0,20) 88/00 23 36 58 318/99	0,816 50,0 0,30 88/00 24 37 61 310/99	0,816 49,0 0,25 92/00 23 37 60 312/99	hierüber wird an anderer Stelle berich- tet wer- den. 110/00 5 20 59 96 310/99	0,856 41,0 0,07 110/00 5 20 59 96 310/99	0,850 43,5 0,07
	25 0,742 48/51 68/00 48 152/99 35 62 3 0 57,5	24 0,742 46/51 69/00 47 154/98 35 58 6 1 59,5	22 0,746 44/51 72/00 40 158/98 34 56 9 1 58,5		24 0,745 46/50 69/00 46 154/98 31 62 6 1 59,0 85,0	23 0,741 45/50 67/00 53 147/98 30 63 6 1 64,0(?) 87,0		5 41,0 0,07 ca. 50,0	
	75 0,833 59,0 <0,02 3,2 ca. 295 312/99 78 5004	76 0,844 55,5 0,10 8,3 ca. 300 309/99 44 5029	78 0,854 48,5 0,50 54,7 ca. 305 310/99 27 5048		76 0,850 52 0,23 28,6 ca. 302 318/99 27 5004	77 0,848 52 0,25 42,7 ca. 310 317/99 12 5102		95 41,0 0,07 ca. 50,0	

b. Bezeichnung - 1305 (vgl. Tabelle I)
 c. Bezeichnung - 1305 (vgl. Tabelle I)
 d. Bezeichnung - 1305 (vgl. Tabelle I)

Vorhydrierung von Stein- bzw. Braunkohlenverflüssigung über Kontakt 8376-7846 W250 ohne Produktschwefelung.



IG. Farbenindustrie Aktiengesellschaft



2

3

4

5

14.5 24.0 24.5 20.0-ATP

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

19.5

6

19.5

Dec 12

7

800 rate

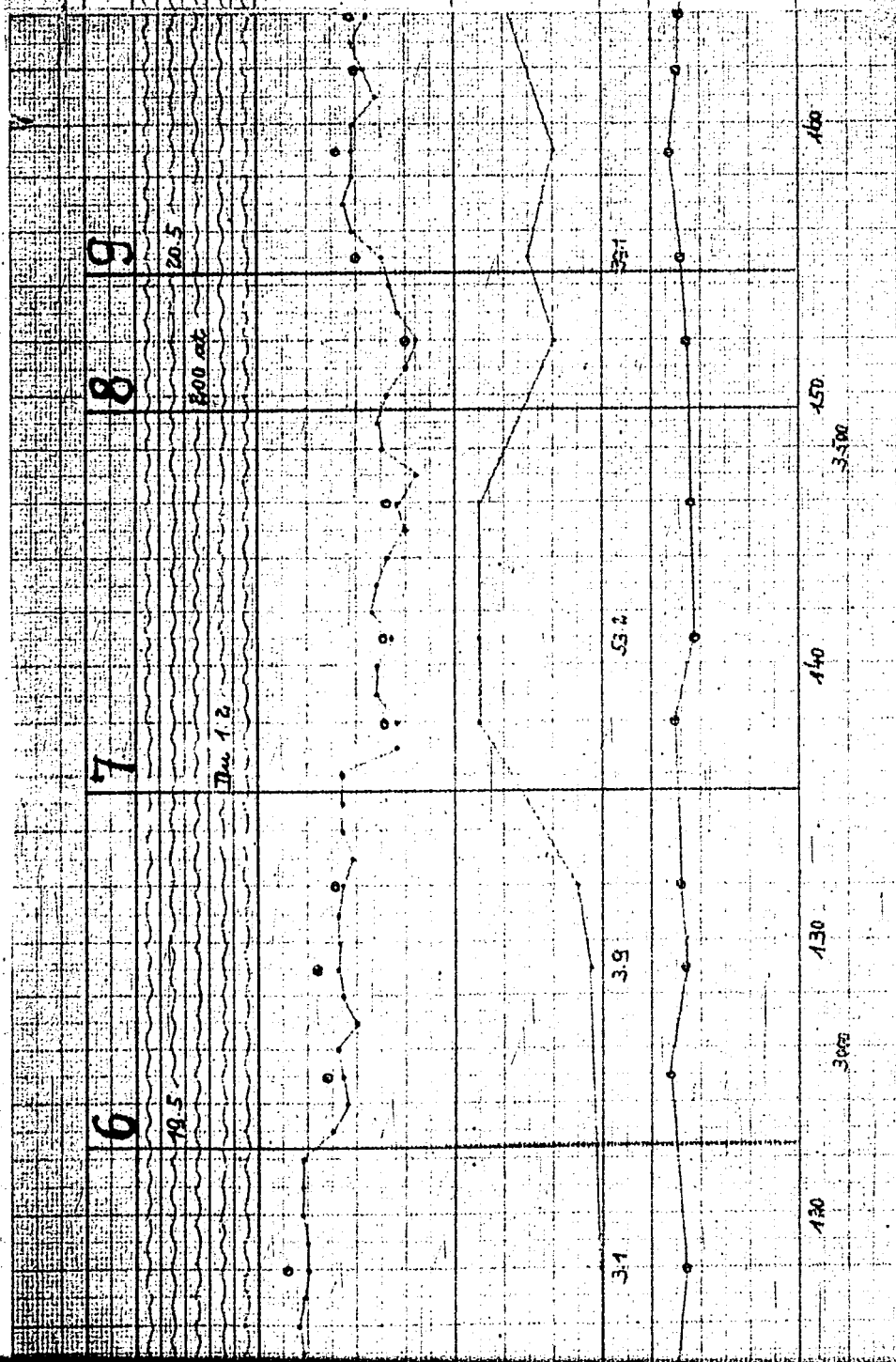
8

20.5

9

10

21.5



31

39

53.4

55.1

48.5

52.1

130

300

130

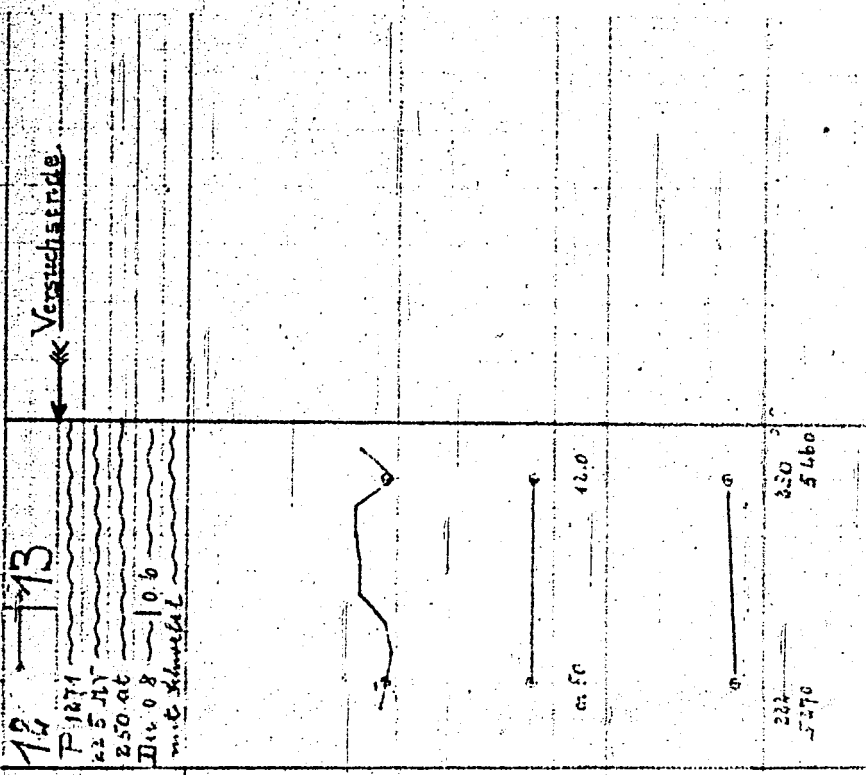
140

150

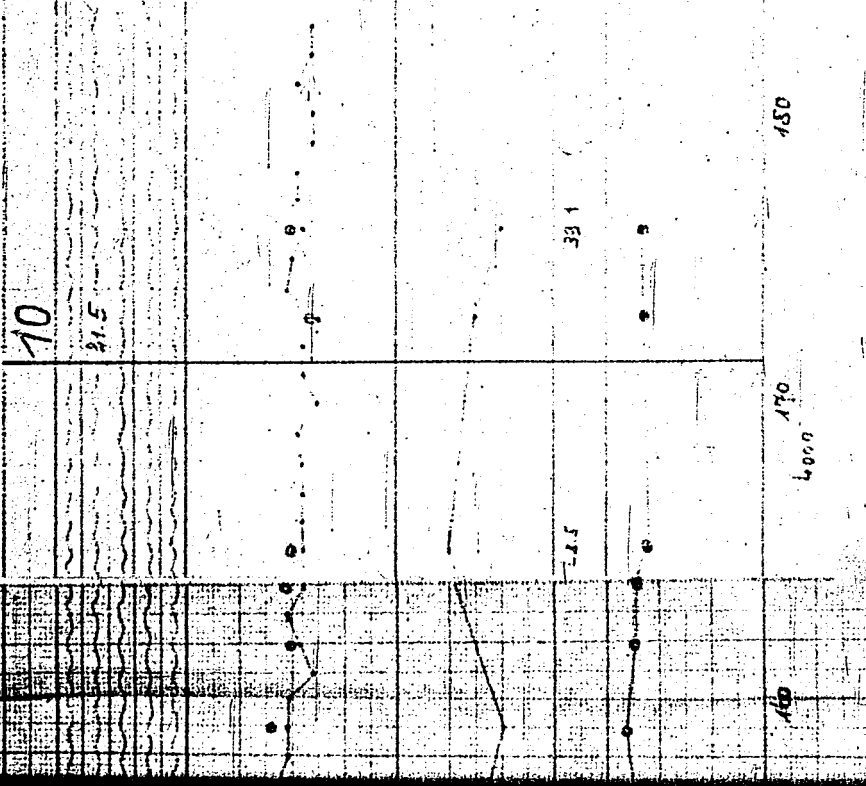
400

450

180



10
 21.5
 184 - 220. 50g
 von Richtung von
 Sumpfbäume. Schiefer
 hinüber wird ein
 anderer 20 bis
 absteigend mit



11
 16
 150
 170
 4000

TITLE PAGE

6. L-Benzin-Herstellung aus Scholvener
Verflüssigungsmittelöl über
aromatisierende Vorhydrierung.
Aviation gasoline production
from Scholven liquefaction middle oil
via aromatizing prehydrogenation.

Frans Nos. 463 - 464C

⑥ L-Benzin-Herstellung aus Scholvenner Verflüchtigungsmittel über aromatisierende Vorhydrierung

Zusammenfassung

Die L-Benzin-Herstellung aus Scholvenner Verflüchtigungsmittel über aromatisierende Vorhydrierung ist der Pat. Nr. 5058/6434 unterlegen.

Vorteilen in der Leistung in Bezug auf das ganze Motorsystem steht der Nachteil einer wesentlich höheren Verflüchtigung gegenüber. Die Bleisensibilität des erhaltenen Benzins ist etwas geringer als die des Scholvenner Benzins, sodass trotz etwas besserer Grandoktanzahl nicht die guten BMSI-Ordnungszahlen des Scholvenner Benzins erreicht werden. Aromatenfreie Mischbenzine wurden nicht untersucht.

Scholvenner Steinkohle-Verflüchtigungsmittel über aromatisierungsbedingungen (250 Atm., 500°C) über

1) aktive Tonerde + 6% MoO₃ (7360)

2) Aktiv-Kohle + 15% Cr₂O₃ + 5% V₂O₅ + 2% MoO₃ (7501)

vorhydriert. Der Vorhydrierungsanfall wurde bei 160°C in Benzol und Mittelöl getrennt und das Mittelöl (beim A-Kohle-Schlamm nach Raffination) über 6434 benzinisiert. Die erhaltenen Benzine

- 1) Um Verwechslungen vorzugreifen, sei hier betont, dass es sich um aromatisierende Vorhydrierung handelt. Mit dem gleichen Kontakt 7360 wird zur Zeit eine normale Vorhydrierung bei ca. 430°C durchgeführt. Darüber wird später berichtet werden.

wurden mit dem Vorhydrierungsbenzin gemischt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse den Ergebnissen des Pat. Nr. 5058/6434 gegenübergestellt.

Tabelle I

Fahrweise	7360/6434	7501/6434	5058/6434	5058/6434
	Kleinapp.	Kleinapp.	Ka 502	5058/6434
Gesamtleistung	0,375	0,44	0,31	
Gesamtvergasung auf Benzin+Vergasung %	21,7	25,4	20,5	20,5
Mischbenzin			=VT705	
spez. Gewicht	0,760	0,762	0,720	0,761
Anilinpunkt °C	29	32	45	29
Siedebeginn °C	35	44	40	35
% bis 100°C	50	50	51	50
Erddpunkt °C	160	160	140	160
% Paraffine	27,5	26,5	31	27
% Naphthene	52,0	44,0	12	45
% Aromaten	20,0	28,0	7	27
% Ungesättigte	0,5	1,5	1	0,5
OZ Mot.	70	75,5	75,5	74,4
OZ " +0,09 Pb	88,5	93,5	91,5	88,5-90
OZ " +0,27 Pb	93,5	95,5		93,5
Dampfdruck	0,45	0,51	0,42	0,45

Danach wurde bei beiden Verfahren eine höhere Leistung erzielt als bei 5058/6434, allerdings auch bei höherer Verflüchtigung, obwohl das 5058/6434-Benzin wesentlich tiefer abgedichtet wurde. Die Benzine sind aromatischer als das 5058/6434-Benzin. Ihre Grandoktanzahl (Motor-Methode) liegen sie etwas höher als das 5058/6434-Benzin. Ihre Kleinsappfandlichkeit ist aber wegen des höheren Aromatengehaltes wesentlich geringer, sodass schon mit 0,03 Vol.-% Bleisulfat nicht die Oktanzahl des 5058/6434-Benzins erreicht wird. Insgesamt bringt demnach die übliche aromatisierende Vorhydrierung/6434 keinen Vorteil gegenüber der üblichen 5058/6434.

464A
465

Unter diesen Umständen wird von einer näheren Beschreibung der Versuche abgesehen; es sei nur noch erwähnt, dass mit dem 7360-B-Mittelöl (mit Anilinpunkt -6.5°C), ohne Schwierigkeiten über 6414 verarbeitet liess, während das 7503-B-Mittelöl (Anilinpunkt -18°C) zu diesem Zweck erst noch raffiniert werden musste. Weitere Einzelheiten über Fahrweise und Ergebnisse sind aus den Tabellen II und III zu finden.

Ein Versuch der Benzinierung von Kreislauf-Mittelöl der Grossapparatur-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl ergab ähnliche Ergebnisse. Mischessenz wurde hier nicht hergestellt.

gez. Günther

Gemeinsam mit:
Dr. Peters
Dr. Grassal
Dr. Reitz
Dr. Dehn
Dr. v. Fünser
Dr. Fürst
Dr. Meier

Benzinierung von 7360-vorhydrierten Steinkohleverflüssigungsmitteln

	I) Vorhydrierung	II) Benzinierung	III) Mischbenzin I:II = 0:10
Einspritzprodukt	P 1271 red. 13.11.39	P 1271-7360- B-Mittelöl über 100°C	
spez. Gewicht	0,968	0,905	
Anilinpunkt °C	-20,5	-6,5	
Siedegrenzen °C	172-317	161-312	
Phenolgehalt %	15,4	0,0006	
Ko/takt	7360	6434	7360/6434
Druck Atm.	250	250	250
Temperatur °C	500	400	-
Durchsatz kg/Ltr/Std.	1,5	1,5	-
Gas:Öl cbm/kg	1,0	2,5	-
spez. Gewicht/20°C	0,868	0,777	-
Benzinkonzentration (% bis 160°C)	28	52	-
Leistung kg/Bi/Ltr/Std.	0,40	0,74	0,575
% Vergasung/Bi+Verg.	20	22,7	21,7
Benzin: spez. Gewicht	0,780	0,750	0,760
Anilinpunkt °C I/II	18,5/45	33,5/52,5	29/50
Siedebeginn °C	47	45	46
% bis 70°C	3	10	6
% bis 100°C	34	57	50
% bis 150°C	92	96	95
Endpunkt °C/%	173/98	160/99	166/99
Zusammensetzung:			
% Paraffine	13,5	35,0	27,5
% Naphtene	61,0	47,0	52,0
% Aromaten	25,0	18,0	20,0
% Ungesättigte	0,5	0,0	0,5
OZ Res.	ca. 81	-	-
OZ Mot.	72,5	78	76
OZ Mot.+0,09 Blei	86,5	90,5	88,5
OZ Mot.+0,27 Blei	-	-	93,5
Dampfdruck Atm/380°C	0,44	0,47	0,45
Elementaranalyse Nr.	1610	1611	1613
Mittelöl:			
spez. Gew/20°C	0,905	0,850	-
Anilinpunkt °C	-6,5	+14	-
% Phenole	0,0006	-	-
% Stickstoff	-	-	-
Ofen/Datum	17/1-12.12.39	7/24.1.40	-
Betriebsstunden	1-270	170	-
Ofenblatt	29	3058	-

465

464C

Tabelle III

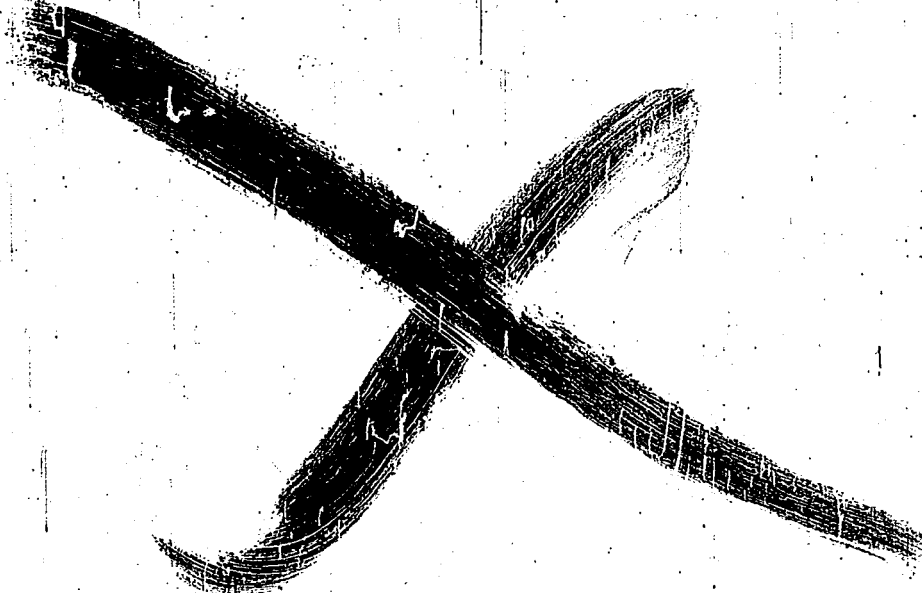
Benzinierung von 7503-vorhydriertem Steinkohleverflüchtigungsmittel

	I) Vorhydrie- rung	II) Benzinie- rung	III) Misch- benzin I:II=90:10
Einspritzprodukt	P 1271 red. 13.11.39	Pl 271-7503- B- Mittelöl über 160°C raffiniert phenollos	
spez. Gewicht	0,968	0,904	
Anilinpunkt °C	-20,5	-17,5	
Siedegrenzen °C	172-317	100-300	
Phenolgehalt %	15,4	0,0	
Kontakt	7503	6434	7503/6434
Druck Atm.	250	250	250
Temperatur °C	500	408	
Durchsatz kg/Ltr/Std.	1,0	1,5	
Gas:Öl cbm/kg	2,0	2,5	
spez. Gewicht/20°C	0,874	0,784	
Benzinkonz. (% bis 160°C)	29	50	
Leistung kg. Bi/Ltr/Std.	0,26	0,6,5	0,44
% Vergasung/Bi+Verg.	26,3	25,0	25,4
Benzin: spez. Gewicht	0,797	0,746	0,762
Anilinpunkt °C I/II	-1/49	32/52	22/52
Siedebeginn °C	54	40	44
% bis 70°C	4	19	12
% bis 100°C	37	65	58
% bis 150°C	92	97	96
Endpunkt °C/%	164/99	151/98	160/99
Zusammensetzung:			
% Paraffine	15,5	32	26,5
% Naphthene	35,5	48	44,0
% Aromaten	47,0	19	29,0
% Ungesättigte	2,0	1	1,5
OZ Mot.	78,5	78,5	78,5
OZ Mot.+0,09 Blei	-	-	90,5
OZ Mot.+0,27 Blei	-	-	95,3
Dampfdruck Atm/38°C	0,50	0,558	0,511
Elementaranalyse Hr.	1642	1641	1643
Mittelöl: spez. Gew/20°C	0,907	0,860	
Anilinpunkt °C	-23	+10	
% Phenole	0,11	-	
% Stickstoff	0,02	-	
Ofen/Datum	15/2-18.12.	2/25.1.40	
Betriebsstunden	39		
Ofenblatt	1-320 2972	124 3065	

TITLE PAGE

7. Über die Notwendigkeit der Einführung
einer H_2SO_4 -Wäsche für Vorhydrierung-
smittelöle.
The necessity of H_2SO_4 wash for
prehydrogenation middle oils.

Frame No. 465



J. J. J.
11/11

⑦ Über die Notwendigkeit der Einführung einer
H₂SO₄-Wäsche für Vorhydrierungsmittelöle.

Bei der Vorhydrierung von Stein- und Braunkohlennittelöl mit dem neu entwickelten Vorhydrierungskontakt 8376 (= 7840 W 250) werden bei 22 KV gut benzinierebare Mittelöle erhalten, die jedoch im Anilinpunkt über den entsprechenden 5058-Produkten liegen. Will man, wie bisher stets allen Rechnungen zugrunde gelegt, schwächer vorhydrieren als mit 5058, so sind die Mittelöle erst nach einer Wäsche mit 50 %iger H₂SO₄ mit 6434 gut benzinierebar. Die Einführung dieser H₂SO₄-Wäsche ist demnach bei dem jetzigen Stand als unbedingt notwendig vorzusehen, da sonst mit der Einführung dieses neuen Vorhydrierungskontaktes Nachteile im H₂-Verbrauch, in der Klopfestigkeit des Benzins und in der Ausbeute der DHD-Benzine eintreten. Die Größe dieser Nachteile läßt sich bei der Verarbeitung von Steinkohlensumpfbenzin- und Mittelöl mit Kontakt 8376 ohne H₂SO₄-Wäsche gegenüber 5058 etwa wie folgt abschätzen:

- Wasserstoffmehrverbrauch: etwa 25 cbm / to Benzin
- Oktanzahlverschlechterung: etwa 0,5 O.Z.
- Ausbeuteverlust beim DHD-Verfahren: etwa 1 %.

gez. Nonnenmacher
Donath

79376

TITLE PAGE

8. Neuere Versuche auf dem Gebiet der Vor-
hydrierkontakte insbesondere des 8376.
Recent experiments in the field of
prehydrogenation catalysts especially
catalysts 8376.

Frame Nos. 466 - 474

3.11.1947

1/11

466

8) Neuge Versuche auf dem Gebiet der Vordruckerkontakte
insbesondere des 8376.

Zusammenfassung:

1.) Für die Herstellung von 8376-Kontakt erweisen sich in chemischer Hinsicht neben den Ludwigshafener und Oppauer Tonerde (aus dem Aluminiumsulfat von Giulini) auch die Sulfattonerde aus dem Aluminiumsulfat der Kaliwerke A.G. und aus Niedersachlitz (Sachsen) als geeignet.

2.) Herstellung des 8376 durch Fraktionierung der Tonerde mit einer Mischung von WO_3 und NiO_3 in H_2F_2 führt zu einem guten Kontakt.

3.) 8376-Ausbeuten von Paraffingroßversuch in Kammer 501 waren an sich nicht mehr als Vordruckerkontakt brauchbar. Durch Integrierung im Vakuum konnte aus einem wenig abgeklungenen Kontakt (A.N. 35,5) ein brauchbarer 8376 hergestellt werden, nicht aber aus einem stark abgeklungenen Kontakt (A.N. 7,0).

4.) Auch in Brax ausgebeuten Kontakten, die nur noch ... unter 3% ergeben, wurde durch Regeneration kein brauchbarer 8376 erhalten. Als bei Brax ausgebeuten 8376 wurde durch Regeneration, sowohl in Kleinversuch als auch technisch ein 8376-Kontakt erhalten, der neuem 8376 gleichwertig ist.

5.) Behandlung von 8376 mit Luft einen Monat bei immerwährender Temperatur und sogar 24 Stunden lang bei 300° führte nicht zu einem wesentlichen Aktivitätsverlust.

6.) Durch Zugabe von gasbildender Substanzen (Ammoniumcarbonat und -sulfat, Oxalhydrat) zum 8376 gelang es nicht, die Zinkphosphatkorrosion des durch den Stickstoff erhaltenen B-Produktes günstig zu beeinflussen. Jedoch waren die B-Produkte selbst bei einem porphyrischen nicht genügenden Hydrierungsgrad (A.N. 44) derartig gut raffiniert (Phenole unter 0,01 %, Sauerstoff unter 0,01 %), daß eine weitere Arbeit in dieser Richtung aussichtslos erscheint.

7.) Zusätzliches As_2S_3 oder Sb_2S_3 zum 8376 in einer Menge von ca. 2 g/l (= 5 % bezogen auf H_2) schädigt die Aktivität des 8376 in keiner Weise. Weder Wolfräm noch Nickel sind durch Zinn, Zink oder Zinn ersetzbar.

8.) Durch Veränderung des Trägers im 8376 in Richtung auf saurere Kontakte hin, besonders durch Mischen von ... Kontakten Kontakte erhalten werden, die bei gleich guter Vordrucker- und raffinationseffektivität noch eine beträchtliche, zusammenfassend aber nicht schnell abklingende Spaltaktivität besitzen. Ein solches Material ist, besonders im Hinblick auf die Kohlenstoffaktivität bei 600 at wünschenswert.

9.) Bei 5058 ist unter Vorhydrierbedingungen in den ersten 16 Betriebsstunden deutlich das Abklingen einer Hydrier- und Spaltaktivitätsspitze zu beobachten.

Gemeinsam mit:
Dr. Peters und Mitarbeitern
Dr. Wittmann.

gez. Günther
" v. Fünser

In der Weiterentwicklung der Vorhydrierkontakte, ausgehend von 8376, wurden in letzter Zeit besonders folgende Probleme bearbeitet:

- 1.) Einsatz neuer Tonerde-erstoffe und Kontaktzetaolungs-verfahren.
- 2.) Wiederverwendbarmachung ausgeharter Kontakte.
- 3.) Einfluss von Luft auf 8376.
- 4.) Versuch der Auflockerung des 8376 durch Zupillen von gasbildenden Substanzen mit dem Ziel einer Erhöhung der Diffusion in der Mille und damit einer günstigen Beeinflussung der Anflinkpunktkurve.
- 5.) Ersatz des W oder Ni in 8376 durch andere Metalle bezw. einfluss des Zusatzes anderer Metalle zum 8376.
- 6.) Veränderung des Trägers in 8376 in Richtung auf neuartige Kontakte hin mit dem Ziel der Spaltanforderung.

Ferner wurde eine nähere Untersuchung über den Vorliegen einer homöopol abklingenden Aktivitätskurve beim 8376 durchgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche der Probengruppen 1-6 sind auf den Tabellen I bis VII zusammengefasst. Diese Tabellen und die Ergebnisse oben erwähnter Versuche mit 8088 werden in folgenden diskutiert.

1.) a) Neue Tonerdeerstoffe für 8376 (Tabelle I)

Aus dem Sulfatonorden, bestehend von den Aluminaten der Zeolithen A, B, und einer anderen Form (Zeolith) konnten gute 8376-Kontakte hergestellt werden. Aus Form A von Dr. Zimmer wurde ein weniger guter Kontakt erhalten.

b) Neue Herstellungsverfahren für 8376 (Tabelle II)

Schwefelung des 8376 in CO_2/H_2 -Atmosphäre gibt einen aktiveren Kontakt als Zersetzung in H_2 . In Hydrierlösung, d. h. in H_2 (H_2S)-Atmosphäre bei hohen Temperaturen, steigt die Aktivität des Kontaktes aber an. Es ist nicht ausgeschlossen, dass nach längerer Zeit die gleiche Aktivität wie von H_2 -Zersetztes erreicht wird.

Herstellung des Kontaktes 8376 aus NiO und CoO in H_2 ergibt einen sehr guten Kontakt, der aber keine Stärkeren bei Lösung zeigt als der normale 8376.

2.) Ausbauten vom Paraffinversuch in Kammer 501 vor und nach Entparaffinierung (Tabelle II)

Die aus Kammer 501 am 5.III. bzw. 8.V.44 ausgebauten 8376-Kontakte ergeben bei der Aktivitätsprüfung mit P1271 unter den üblichen Bedingungen B-Mittelöle mit den Anflinkpunkten + 35,5 und - 7,0; diese Werte werden von uns beide als unbrauchbar bezeichnet.

Durch Herausdestillieren des Paraffins im Hochvakuum¹⁾ konnte aus dem am 5.III. ausgebauten Kontakt ein nach Hydrier- und Raffinationsaktivität neuem 8376 gleichwertiger Kontakt hergestellt werden. Aus dem am 8.V.44 ausgebauten Kontakt konnte hingegen durch Vakuum-Entparaffinierung allein kein brauchbarer Kontakt hergestellt werden. Die Probe vom 8.V.44 stammt aus einem Ofen, der bis über 50 mV durchgegangen ist, so dass wohl die aktive Oberfläche der Tonerde durch die hohe Temperatur bereits zerstört war.

3.) Regeneration von 8376-Ausbauten aus Brüx und Pölitz (Tabelle III)

Von den drei Kontaktausbauten Brüx waren zwei ihrer Hydrier- und Raffinationsaktivität noch nicht mehr als Vorhydrierkontakt brauchbar, während der aus Kammer 8, Ofen 2 ausgebaute Kontakt neuem 8376 noch gleichwertig war. Bei allen drei Kontakten wurde durch die Regeneration wohl eine Verbesserung der Hydrier- und Raffinationsaktivität erzielt, jedoch war dieselbe bei der Hydrieraktivität jeweils so gering, dass aus den beiden unbrauchbaren Kontakten nicht ein brauchbarer Kontakt erhalten wurde. Auffällig ist, dass die beiden unbrauchbaren Kontakte jeweils aus 4. Ofen stammen, der noch gute Kontakt aber aus einem zweiten Ofen. Es wäre wünschenswert, eine Untersuchung über die Aktivität von Kontakten aus den 4 Ofen eines Kammer-systems anzustellen, um festzustellen, ob hinsichtlich der Aktivitätsverluste von 8376-Kontakten tatsächlich eine solche Abhängigkeit besteht, wie sie in obigen Befunden angedeutet wird. Es wäre auch möglich, dass jeweils der 4. Ofen beim Durchgehen der Kammer besonders hohe Temperatur aufweist.

Der Ausbau Pölitz, der zu umfangreichen Regenerationsversuchen benutzt wurde, wurde selbst nicht untersucht. Es dürfte anzunehmen sein, dass er eine ungenügende Hydrieraktivität ähnlich dem Ausbau von Boholven entsprechend dem A. 35-40° gehabt haben dürfte. Die Regenerationsversuche 1 bis 11 zeigten, dass es möglich ist, durch Lösen bei nicht zu hoher Temperatur (unter 600°) und Schwefeln aus solchen Kontakten wieder brauchbaren 8376 herzustellen. Die Regeneration muss in der ersten Stufe beim Lösen bei nicht zu hoher Temperatur (nicht über 550-600°) erfolgen, um die aktive Oberfläche der Tonerde zu schonen. Andererseits muss auch die zweite Stufe der Regeneration die Schwefelung besonders sorgfältig durchgeführt werden. Die Schwefelung ist auch bei der Herstellung des neuen Kontaktes die empfindlichste Produktionsstufe. Das Nachtränken ist nach den vorliegenden Versuchen nicht

1) ausgeführt von H. Dr. Meier.

unbedingt notwendig. Es gibt zwar im Vakuum eine Aktivität, aber und wurde bei der technischen Regeneration des Platiner Kontakts (Fos 28-54) angegeben. Allgemein kann man über die Regeneration von 8376 sagen, daß ein in normalen Betriebsbedingungen offenes geschlossener Kontakt sich regenerieren lassen wird, falls die Oberfläche der aktiven Konerde nicht verändert wurde und die Abklingen durch Abwaschung oder Abklingen der Aktivität der hydriertiven Komponenten (z. B.) vorausgesetzt ist. In der Regel ist die Aktivität nach dieser Art von Regeneration höher, wenn man die Aktivität im Vakuum oder durch Auswaschung der aktiven Konerde durch Nachreinigung der aktiven Konerde geschädigt worden, so kann es auch sein, daß die aktiven Konerde nicht regeneriert werden und man es bestenfalls auf Solves und Kondensat arbeiten lassen.

4.) Bei normaler und schneller Regeneration mit Luft behandelte 8376-Kontakte (Tabelle 2).

Zurückzuführen ist, in dem 8376-Produktionsschema der Zell-erdfabrikation zu über 90% auf Grund der Prüfung in einem unge-und bedingt hergestellt wurde, nicht vermutet, daß ein Prüfungsprobe, wenn es bei oberflächlichem Aussehen, die Leistung seit mit Luft in Verbindung gestanden haben, gemessen worden oder daß der Kontakt nach der Nachbehandlung zu Zeit ausgetrieben wurde und so seine Aktivität durch Oxidation aktiver Zentren geschädigt wurde.

Im Unterlegen über den Zustand solcher Kontakts zu erhalten, wurden 8376-Kontakte-Tropfen bei Siedertemperatur, 10, 20 und 30°C mit Luft behandelt und dann auf ihre Aktivität und Koordinationsaktivität untersucht.

Es zeigte sich, daß bei einseitigen stehen der Luft und sogar bei 24-stündiger Behandlung des Kontakts die 8376 war die Luft die Aktivität von 8376 praktisch nicht geschädigt wird. Die oben diskutierten Gründe würden also für ungenügende Aktivität von Produktionsanlagen keine verantwortlich zu sein.

5.) Versuche zur Auflockerung des Kontakts des 8376 durch Kapillaren gasbildender Substanzen (Tabelle 2).

Von Dr. Konth wurde einigen von Versuchen mit kleiner und großen Zellen die Reaktion verwendet, daß die Elektrolyse der Anilinderkationen mit 8376 gegenüber einem 8376-Produkt in einer schlechteren Diffusion innerhalb der 8376-Produktion könnte. Daraufhin wurde versucht, durch Zellen von Medien, die sich bei der Zersetzung der Elektrolyse zu Gasen in Wasser auslösen, das saure des Kontakts zu lockern. Es wurden Versuche mit Oxidat (- / H_2O_2 , H_2O , CO_2), Ammoniumcarbonat (NH_4^+ , CO_3^{2-}) und Oxidat (H_2O , CO_2) durchgeführt. Die Aktivitäts-Prüfung wurde nur bei der mit Ammoniumcarbonat behandelten Kontakt durchgeführt. Dieser hatte die Aktivität von

Ammoncarbonat nicht den Erfolg, den man auf Grund der oben diskutierten Theorie hatte erwarten können. Hingegen fällt auf, dass selbst bei durchaus nicht als besonders stark anzusprechender Hydrierung (A.r. 45,5 - 46,0) ganz ausgezeichnete Refinationswerte gefunden wurden (Phenole unter 0,01 %, Basenzahlen durchweg 0,0). Eine Weiterarbeit in dieser Richtung dürfte aussichtsreich sein.

Das Schüttgewicht dieser aufgelockerten Kontakte ist mit 0,82 bis 0,89 etwas niedriger als das Schüttgewicht von normalen F-Fällen, das im Durchschnitt 0,95 beträgt.

6.) Ersatz von W und Ni in 8376 durch andere Substanzen bzw. Zusatz anderer Substanzen zum 8376 (Tabelle VI).

Ersatz von Wolfram durch As, Fe oder Sn und Ersatz von Ni durch As oder Sn führte nicht zu brauchbaren Kontakten. Bei Ersatz von W durch Fe, also bei Fe/Ni auf Tonerde, wird eine bemerkenswerte gute Refinationsaktivität beobachtet.

Zusatz von As_2S_3 oder Sb_2S_3 zum 8376 in einer Menge von 5 %, bezogen auf das Wolframsulfid, bewirkte keine erkennbare Änderung der Betriebseigenschaften des Kontaktes. Mit der unzureichenden Kontaktgröße 2126 wurde in anbetracht der in 8376 vorliegenden Arsenprobleme auch ein Versuch mit einer Feor-S-Mittelgröße (z. B. 1397 e-Mittelgröße 100-3400) bei 21 kV durchgeführt. Das Resultat ist mit A.r. 62 sehr gut raffiniert und hatte Konsistenz über 120 (hervorragend).

7.) Veränderung der Zusammensetzung des Trägers in 8376 mit dem Ziel der Spaltungsverbesserung (Tabelle VII).

Mit dem Ziel, für die Spaltung von Kohlewasserstoff einen noch geeigneteren (spaltaktiveren) Kontakt zu finden, als er bei schon als gut zu bezeichnendem 8376 ist, wurden Versuche mit Kontakten ähnlicher Zusammensetzung nur mit veränderter Trägerausführung durchgeführt. Bis auf zwei Fälle, die wegen entscheidender Verschlechterung der Hydrieraktivität der Kontakte aus der weiteren Diskussion ausscheiden (Basis Al-La und Al-Ge) liegen die Veränderungen gegenüber dem 8376 jeweils in der Richtung auf weniger Kontakte zu. Die Beurteilung der Kontakte hat in drei Richtungen zu erfolgen: Hydrier-, Refinations- und Spaltaktivität. Erstlich "gut" oder mindestens "genügend" in Hydrier- und Refinationsaktivität sind Voraussetzung für Brauchbarkeit des Kontaktes. Wird allzu viel Spaltung besagt, daß der Kontakt gegenüber 8376 keinen Fortschritt bedeutet. Ein Kreuz bedeutet mäßigen, zwei Kreuze erheblichen Fortschritt. Danach heben sich aus der Reihe der experimentierten Kontakte die drei Kontakte mit Hochträger Al_2O_3 -Hochträger als günstig heraus. Mit diesen Kontakten sind außer schon Versuche mit Kohlewasserstoff angesetzt. Weiterhin aussichtsreich wären Versuche mit Hochträger 6109/zn3 und 6109/ Al_2O_3 als Träger. Synthetisches Al_2O_3 (6752) als Komponente scheint keine Vorteile zu bieten.

7.) Das Abklingen einer Aktivitätsspitze beim 5058
(Kurvenblatt).

Über einen normalen 5058-Kontakt (I 1209) wurde unter den üblichen Bedingungen Steinkohlverflüssigungsmittellos gefahren und der Anfall nach der 2. bis 3. Stunde stündlich, in der 9.-16. Stunde alle 2 Stunden, ferner nach der 20., 24. und 48. Stunde untersucht (Hydrierungsgrad = A.F.; Spaltung = % - 12000 im Anfall; Raffination = % Phenole im Anfall). Die Ergebnisse sind auf dem Kurvenblatt graphisch aufgetragen. Die Darstellung zeigt, daß in Hydrierung und Spaltung eine deutlich schnell abklingende Aktivitätsspitze vorliegt. Bei den Raffinationswerten ist diese nicht zu beobachten, vermutlich weil die Werte relativ nahe an der unteren Bestimmbarkeitsgrenze liegen.

Tabelle I

Verwendung verschiedener Rohstoffe, Anwendung

Kontakt	Ofen/Blatt	Anfall			
		A.F.	% -150	% -180	S.S.
8376/ I 1678 8500 aus Aluminiumsulfat von Kali-chemie	18/5461	48,0	8	22	280
8376/ I 1684 8500 aus Aluminiumsulfat Niedersiedlitz in Sachsen	22/5485	43,0	11	23	209
8376/ I 1680 aus Tonerde AlO Dr. Wimmer	19/5485	43,5	9	24	297
	17/5506	39,0	11	24	315
8376/I 1665 Betriebsprobe	18/5448	45,0	9	21	295
8376/I 2001 Rührpfannentränkung	329/5580	48,5	5	16	308
9406/I 231: in CO/H ₂ S statt in H ₂ /H ₂ S geschweif.	19/5893	35,0	14	24	307
		72,1	10	21	317
9412/ I2138 NO ₂ u. NiCO ₃ in H ₂ P ₂ gelöst	14/5914	48,0	9	19	294

Tabelle II

Ausbauten von Ka 501 vor und nach Entparaffinierung

Ausbau Ka 501 v. 5.3.44	14/5645	35,5	10	20	291
dto. Vakuum entparaffiniert	14/5715	43,0	17	26	320
Ausbau Ka 501 v. 8.5.44	1/5825	47,0	8	17	300
dto. Vakuum entparaffiniert	19/5855	41,0	9	19	312

Tabelle I.

Rohestoffe, Anwendung verschiedener Herstellungsverfahren.

472

N	S.E.	B-Mittel 151/150		Urteil	Bemerkungen	
		A.P.	Phenole NAc			
	288	48,5	0,02	0,0	sehr gut	
26	288	47,0	0,03	7,5	gut	Klare vor Blausäure im großen Maß- male wegen Paraffinblau zu prüfen
24	297	44,0	0,01	1,4) ungenügend	
24	315	39,0	0,01	6,8		
21	295	45,5	0,02	1,0	genügend	
16	305	48,5	0,01	2,0	sehr gut	
24	307	31,5	-	0,9		4. Tag ist in 8 Tagen gleichm. (von AP 27)
21	317	43,0	0,01	12,6		
19	292	48,5	0,03	--	sehr gut	

Tabelle II.

und nach Entparaffinierung.

	291	35,5	0,02	12,6	unbrauchbar
	310	46,0	0,01	0,2	gut
17	320	-7,0	3,10	1576,0	unbrauchbar
19	312	11,0	0,50	247,2	unbrauchbar

Tabelle III

Regeneration von K 8376 Austausch

Kontaktzusammensetzung	K Nr.	J Nr.	Ofen/Blatt	A. P. a. l. l.	
				A. P.	l. l.
Ausbau Brück Ka 7 Ofen 4	8376		21/580	16,0	10
" " reg.+1 W+Ni nachgetränkt geschwefelt	8376	2327	14/5890	31,0	8
" " Ka 8 Ofen 2	8376		1/5007	46,5	11
" " " " reg.+W+Ni		2328	18/5891	49,0	10
" " Ka 9 Ofen 4			14/5800	33,5	15
" " " " reg. + W + Ni H ₂ S beh.		2326	16/5885	35,0	9
Ausbauten Pölitz regener. K 8376 + 2 W + 1 Ni nachgeh. + geschwefelt	8376	1618	22/5545	38,0	8
K 8376 + 2 W + 2 Ni " "	8376	1619	17/5535	40,0	12
" " Betriebsdrehofen reg. + 2 W + 1 Ni nachgetr. + geschw	8376	1621	1/5600	42,0	12
" " Betriebsdrehofen reg. + 2 W + 2Ni nachgetr. + geschwef.	8376	1622	350/5589	44,0	12
" " Pillen betriebsregeneriert und laborgeschwefelt (H ₂ S/H ₂)	8376	2105	18/5640	43,5	15
" " Staub ebenso behandelt	8376	210	10/564	42,0	10
dto. 2 x geschwefelt	8376	2261	14/5728	46,5	16
Labortränkung K 8376 Ausbau Pölitz reg. Betrieb + 2 WO ₃ + 1 Ni + H ₂ S + H ₂ beh.	8376	210	17/5639	45,5	12
ohne Nachtränkung K 8376 Ausbau Pölitz betrieb reg. + geschw. Faß 1-21	8376	218	17/5635	41,0	10
K 8376 reg.(2183) + getränkt noch- mals H ₂ S + H ₂ nachbehandelt	8376	2232	17/5707	47,0	8
K 8376 reg. nicht getränkt 2xH ₂ S beh. Betrieb Faß 1-21	8376	2260	1/5725	43,5	10
K 8376 reg. im Betrieb 0 v. 54 Faß gemischt	8376	2295	1/5764	47,0	12

Alle III.

376 Ausbauten aus Brück und Pölitz.

472

	Anfall				B-Mittel 81 > 150°			Urteil	Bemerkungen
	A.P.	150	180	S.E.	A.P.	Phenole	Nac.		
	16,0	10	19	306	16,0	0,05	8,2	unbrauchbar	
5890	31,0	16	26	310	32,0	0,07	2,4	unbrauchbar	
5907	46,5	11	22	300	47,0	0,01	1,7	gut	war noch garnicht regenerationsbedürftig
5891	49,0	10	20	299	49,5	0,01	0,2	sehr gut	
5800	33,5	15	25	305	35,0	0,01	5,4	unbrauchbar	
5885	35,0	9	21	312	36,0	0,01	2,0	unbrauchbar	
5545	38,0	8	21	313	38,5	0,03	7,8	unbrauchbar	in kl. regenerierten Ofen bei schwankender Temp. reg.
5585	45,0	12	27	325	46,0	0,00	0,7	gut	
00	42,0	12	22	325	43,0	0,01	4,4	ungenügend	(erster Versuch)
89	44,0	12	24	300	44,0	0,00	5,4	noch genügend	
5640	48,5	15	27	315	49,5	0,01	0,0	sehr gut	
	42,0	15	24	300	43,0	0,03	2,4	ungenügend	
	46,5	16	32(?)	290	47,0	0,00	1,1	gut	
5639	45,5	12	27	300	46,0	0,01	0,3	gut	
3	41,0	10	24	330	41,0	0,01	2,6	ungenügend	
5707	47,0	8	19	294	47,5	0,01	0,4	gut	
5725	43,5	14	27	294	44,0	0,01	4,5	noch genügend	
5764	47,0	12	20	307	48,0	0,02	0,0	sehr gut	

Tabelle IV.

Bei normaler

Temperatur

Kontakt (8376/J.... aus J 1559	Ofen/Blatt	A u f f a l l			
		A.P.	%-150	%-180	S.S.
J 1986 720 Stdn bei 20° an der Luft	1/5614	48,5	14	24	300
J 2114 24 " " 100° " " "	330/5637	44,0	13	26	310
J 2115 24 " " 200° " " "	14/5636	47,5	11	24	301
J 2143 24 " " 300° " " "	329/5647	45,5	15	23	310

Tabelle V

Versuch der Abblasterung von 8376 durch Z. 1111

J 1667 (+ 5% Ammonoxalat)	19/5460	43,5	9	22	294
J 1668 (+ 5% Ammonocarbonat)	22/5526	46,0	10	21	304
J 1666 (+ 5% Oxalsäure)	330/5627	45,0	12	21	297

Tabelle VI.

Ersatz des W und Ni im 8376 durch andere Subst

9304/J 2127 (Arsen statt V.)	14/5680	-13,5	5	13	320
9419/J 2325 (Eisen statt V.)	16/5932	-6,0	4	11	317
9410/J 2062 (Zinn statt W.)	19/5909	-17,0	3	4	318
9332/J 2128 (Arsen statt Ni)	19/5718	+6,0	16	27	320
9420/J 2063 (Zinn statt Ni)	22/5910	-10,0	8	16	325
9303/J 2126 (8376 + 5% As_2S_3/WS_2)	16/5826	49,0	11	25	290
9422/J 2435 (8376 + 5% H_2S_3/WS_2)	16/5945	46,0	--	--	--

Temperatur mit Luft behandelte 8376 - Kontakte.

473

I 1		B-Mittelöl > 150				Urteil	Bemerkungen
<-150	<-180	S.K.	A.P.	Phenole	Nac		
14	26	300	43,0	0,00	2,0	sehr gut	
13	26	310	45,0	0,00	0,0	genügend	
11	24	307	47,5	0,03	13,2	gut	
13	23	310	46,0	0,01	2,4	gut	

von 8376 durch Zufließen gasbildender Substanzen.

9	22	294	44,0	0,01	0,0	noch genügend	
10	21	304	46,5	0,00	0,0	gut	
12	21	297	46,0	0,00	0,0	gut	

mit Substanzen bezw. Zusatz anderer Substanzen.

		320	-14,5	6,50	2700,0		
		317	- 4,0	0,03	--	alle unbrauchbar	
3	4	318	-19,0	4,57	--		
		27	+ 6,0	0,70	138,0		
		16	-13,0	1,10	--		
		25	50,0	0,00	2,0	sehr gut	gibt mit BRÜXERA-Öl her- vorrangend benzins. Gutes Produkt
		--	--	--	--	gut	

Tabelle VII.

Veränderung der Zusammensetzung des

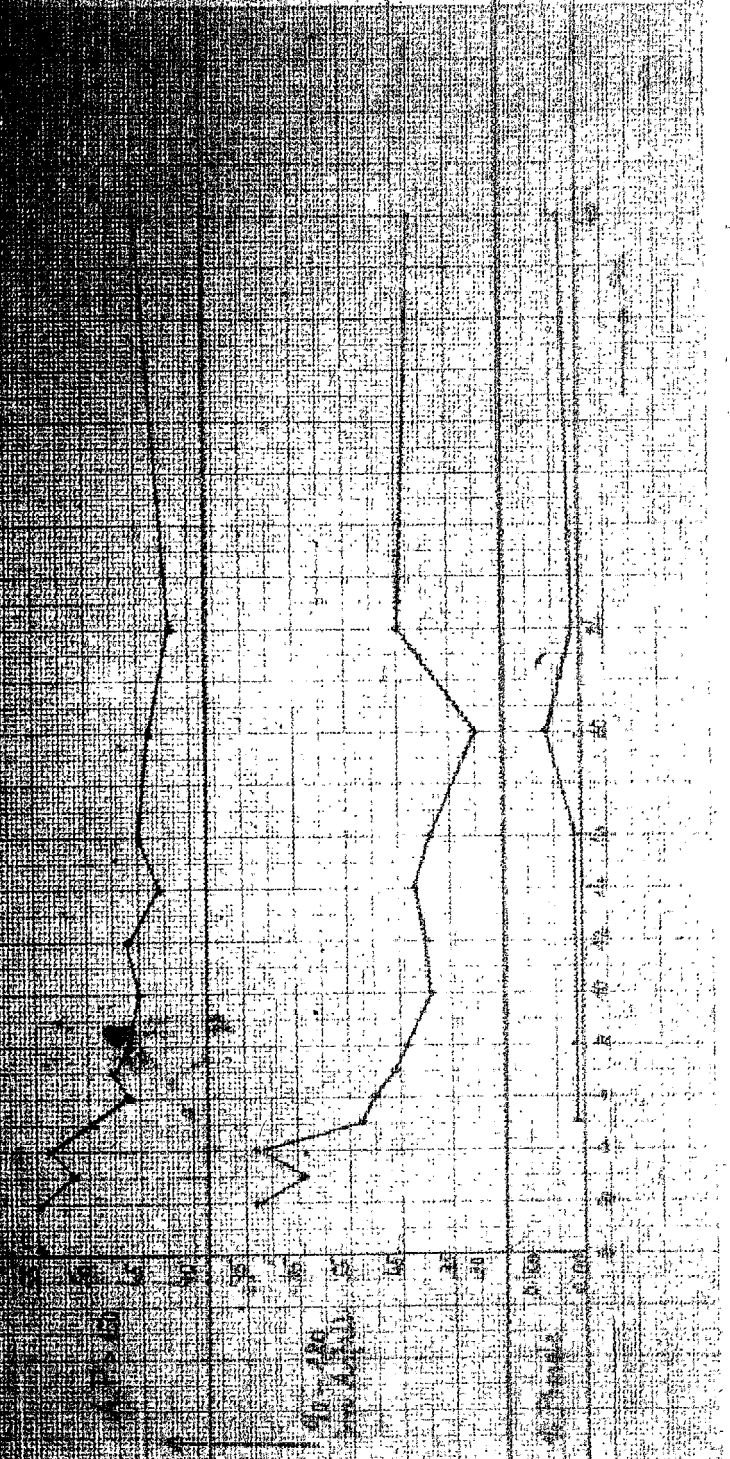
Kontakt	Ofen/Blatt	A a f a	
		A. P.	S. E.
Normaler 8376 (250 g W_3 + 50 g Ni_2O_3 auf 8500)	---	47,0	120
dto. auf 50/8500 + 50/Mg-Silikat	323/5507	47,0	95
" " 75/8500 + 25/Mg-Silikat	329/5601	49,5	110
" " 25/8500 + 75/Mg-Silikat (+ Spur Zn)	1/5941	47,0	100
" " 50/8500 + 50/6752	329/5523	47,0	122
" " 100/6752	329/5627	47,0	120
" " 50/6752 + 50 SiO_2	19/5626	47,0	110
" " 50/6109 + 50 ZnS	329/5543	47,0	100
" " 100/6109	1/5629	34,5	87
" " Al_2O_3 + La_2O_3 1:1	17/5663	20,0	115
" " Al_2O_3 + Ca_2O_3 1:1	18/5906	12,	70

Zusammensetzung des Trägers im 8376 mit dem Ziel der Spalterhöhung.

473

Latt	A n f a l l					B-Mittel 181 >1500			U r t e i l		
	A.P.	S.B.	%-150	%-180	S.N.	A.P.	Phenole	NAc	Hy	Kaff.	Spaltg.
—	47,0	120	11	24	305	47,5	0,02	2,0	gut	gut	0
5507	47,0	95	19	38	288	48,0	0,01	2,9	s.g.	gut	++
5601	49,5	110	17	32	290	50,0	0,01	0,5	herv.	B.g.	+
5941	47,0	100	20	33	286	48,0	--	--	s.g.	?	+
5523	47,0	122	8	25	300	44,0	0,04	0,0	ungen.	s.g.	0
		120	10	23	300	45,0	0,01	1,5	gen.	gut	0
		110	14	27	305	43,5	0,10	9,5	ungen.	ungen.	0
		100	22	88	290	47,5	--	8,5	gut	ungen.	++
5629	34,5	87	22	35	327	35,5	0,12	5,0	unbr.	genügl.	+
5668	20,0	115	10	22	323	20,0	0,07	110,0	unbr.	unbr.	0
5906	12,	125	6	22	330	14,0	0,03	339,0	unbr.	unbr.	0

No. 100
 Date: 10/10/50
 Location:



0

0

TITLE PAGE

9. Diskussion über den Einsatz von 8376 und 5058.

Discussion about the use of 8376 and 5058 in the gas phase.

Frame Nos. 475 - 479

Gründungsprotokoll

29. 3. 44

Arbeits II. Teil

II. Teil - 2. Phase

9a) Diskussion über den Einsatz von 876 und 5058.

FS 9,10

In Pölitz wird seit etwa einem Jahr eine 3-fach-876-Kammer (Ka 5) mit einem Gemisch Kohle-/Erdöl-Produkte ca. 63:35 gefahren. Es wurde stets sehr gute Raffination und Benzinsierbarkeit der B-Produkte erreicht. In diesem Zeitraum wurde u.a. 4 Wochen lang eine Belastung von 30 cbm (~ ca. 27 to = Da 1,1) gefahren. Die Temperatur lag dabei vorne bei 18 MP, hinten bei maximal 22,8 MP. Aus dieser Kammer wurde vor kurzem durch Anhängen eines 5058-Ofens eine 4-fach-Kammer gemacht. Hinsichtlich des vorteilhaftesten Einsatzes von 876 und 5058 wurden in längerer Diskussion folgende Anschauung erarbeitet:

Mit dem 876 allein wird bei allen Produkten gute Raffination erreicht. Im allgemeinen kann der Einsatz von 876 allein für die Vorhydrierung empfohlen werden. Herr Dr. Klinkhardt wurde empfohlen, bei nächster Gelegenheit 3-fach-876 einzusetzen. In Pölitz liegen die Verhältnisse etwas anders. Dort wird Gemisch Kohle-/Erdöl gefahren. Die Erdölprodukte werden bei 520-525°/95 % abgeschnitten, die Erdölprodukte bei 350°/95 %. Durch Reduktion und Aromatenhydrierung wie bei den Kohle-B-Produkten eine Siedende von ca. 310° erreicht. Die B-Produkte aus dem Erdöl hingegen haben kein nennenswert tieferes Siedende als die A- und E-Produkte, da diese nur wenig Aromaten, O- und N-haltige Verbindungen enthalten. Fährt man also (ganz oder teilweise) Erdölprodukte bis 350° über reinen 876, so hat das B-Produkt auch Siedende ca. 350°. Da dieses Siedende, das für 6434-Frischprodukt reichlich hoch liegt, heruntersinken, wird in Pölitz direkt hinter den 876 noch 5058 bei tieferer Temperatur geschaltet. Die durch diesen bewirkte Spaltung drückt sich in einem Absinken des Siedendes des Mittelöls und in vermehrter Benzinsbildung aus. Das Absinken des Siedendes des B-Mittelöls bewirkt bessere Benzinsierbarkeit desselben, d.h. tiefere Betriebstemperatur des 6434.

Zu der erwähnten Benzinsbildung in der Vorhydrierungsstufe geben wir Ergebnisse von Versuchen bekannt, wozu dieses in der Vorhydrierung zusätzlich erzeugte Benzol mit höherer Vergasung anfällt als bei Erzeugung über 6434. Hierin bemerkte Dr. Wiesel, daß dies in den Betriebsergebnissen des Werkes Pölitz nicht zum Ausdruck gekommen sei. Wenn dies aber tatsächlich so wäre, wäre das auch nicht bedenklich, da dies durch die damit gleichzeitig erreichte Senkung der 6434-Temperatur und die dadurch bewirkte geringere Vergasung in der 6434-Stufe kompensiert würde.

b) Kammer V in Pölitz als 4-fach-Vorhydrierkammer

Die bisherige 3-fach-876-Kammer wurde durch Anhängen eines 5058-Mittels in eine 4-fach-Kammer umgewandelt und läuft zur Zeit als 4-fach-Kammer erst 9 Tage. Die Kammer wird mit Kohle-/Erdölprodukt ca. 50 : 50 gefahren mit Zusatz von 0,2 % S. Die Belastung beträgt ca. 40 cbm, spez. Gew. Einzugsrate 0,910, also 36,4 to = Da 1,13. Bei Kohle zu Erdöl 70 : 30 unter gleichen Verhältnissen wurde die Kammer ungenügend. Das "Lichtprodukt" besteht durchschnittlich aus 80 % Kohleverflüchtigung und 20 % Teer- und

1) Ofen I u. II alter 876 (35° Tage), Ofen III neuer 876, Ofen IV neuer 5058.

Rechprodukte: Der Gesamtdruck beträgt bei der K-Partialdruck 250 at. Die Druckdifferenz beträgt 25 at bei 40 m³ Einspritzung bzw. 16 at bei 26 m³ Einspritzung. Sie ist der bestimmende Faktor zur Niedrighaltung der Druckdifferenz wird ein Teil des Produktes und Gases über die Regeneratoren direkt in den Ofen, der Rest direkt über den Vorheizler in den Ofen gefahren.

Einspritzung und Gas in Es 5 bei 25 ohm Belastung (2.13.44)

	Produkt	Eingangsgas	Exitgas
über Reg. in Ofen	20 ohm	18 000 ohm	
über Vorheiz. in Ofen	5 ohm	23 000 ohm	
direkt in den Ofen			36

Die K-Werte der Regeneratoren betragen: Reg. 1 (2018) 300

Reg. 2 (2017) 300.

Bei Belastung 40 ohm bzw. 26 m³ Einspritzung (Stelle 1, 2, 3, 4, 50) lagen die Temperaturen der Kammer folgendermaßen:

	40 m ³	26 m ³
B 144	17,0 MV	
Ofen 1	16,0 - 20,5 MV	16,0 - 20,5 MV
B 244	11,5 MV	
Ofen 2	20,1 - 21,8 MV	20,1 - 21,8 MV
B 344	21,1 MV	
Ofen 3	21,4 - 22,4 MV	21,4 - 22,4 MV
B 444	20,3 MV	
Ofen 4	20,3 - 21,4 MV	20,3 - 21,4 MV

Die Temperatur wird im 5058 hinter dem Heißer gemessen (Stelle 5058 1), um genügend Wärme in der Regeneration zu haben.

	40 m ³	26 m ³
Eingangsgas	30 000 ohm	30 000 ohm
Gesamt-Exitgas	18 000 ohm	18 000 ohm
Exitgasverteilung		
B 144	1 000 ohm	1 000 ohm
in Ofen 1	3 000 ohm	3 000 ohm
in Ofen 2	17 000 ohm	17 000 ohm
in Ofen 3	14 000 ohm	14 000 ohm
zwischen Ofen 3 u. 4	5 000 ohm	5 000 ohm
in Ofen 4	1 000 ohm	1 000 ohm

Wischplatte
Lagehöhe

Wischplatte
nach 1000
Lagehöhe
nach 1000
nach 1000
nach 1000

477

Bei der Herstellung von 100 g. 6434 wurde die gleiche Menge an Wasser
50% und 5.50 g. Wasser zugegeben, das dies aber ausreichte
um die gleiche Menge an Wasser zu verdampfen. Die gleiche Menge an
Wasser wurde auch bei der Herstellung von 100 g. 6434
zugegeben und die gleiche Menge an Wasser verdunstet.

2. Eigenschaften des 6434

Dr. Hlinka hat festgestellt, dass die gleiche Menge an Wasser
bei der Herstellung von 100 g. 6434 zugegeben wird. Die gleiche
Menge an Wasser wurde auch bei der Herstellung von 100 g. 6434
zugegeben und die gleiche Menge an Wasser verdunstet. Die gleiche
Menge an Wasser wurde auch bei der Herstellung von 100 g. 6434
zugegeben und die gleiche Menge an Wasser verdunstet.

Der wahrscheinlichste Grund für die gleiche Menge an Wasser
aktiviert den 6434 ist, dass die gleiche Menge an Wasser
zugegeben wird. Die gleiche Menge an Wasser wurde auch bei der
Herstellung von 100 g. 6434 zugegeben und die gleiche Menge an
Wasser verdunstet. Die gleiche Menge an Wasser wurde auch bei der
Herstellung von 100 g. 6434 zugegeben und die gleiche Menge an
Wasser verdunstet.

Als weiterer möglicher Grund für die gleiche Menge an Wasser
6434 wurde festgestellt, dass die gleiche Menge an Wasser
zugegeben wird. Die gleiche Menge an Wasser wurde auch bei der
Herstellung von 100 g. 6434 zugegeben und die gleiche Menge an
Wasser verdunstet. Die gleiche Menge an Wasser wurde auch bei der
Herstellung von 100 g. 6434 zugegeben und die gleiche Menge an
Wasser verdunstet.

Auf Grund unserer Kleinversuche teilten wir mit, daß Erdöl-B-Produkte sich bei wesentlich tieferer Temperatur brennieren lassen als Steinkohl-B-Produkte und besondere Teer-B-Produkte. Danach ist anzunehmen, daß in den Temperaturlagen der 6434-Kammern inner Pölitz etwas niedriger liegen wird als Gelsenberg.

Dr. Wissel faßte seine Anschauungen über die Fahrweise des 6434 folgendermaßen zusammen: Es muß alles getan werden, um die 6434-Temperatur zu senken und niedrig zu halten. Temperaturen über 22 MV wie in Gelsenberg sind viel zu hoch und bewirken hohe Vergasung und zudem noch ungünstige Zusammensetzung (iso 1) der Vergasung und der niedrigsiedenden Benzolanteile. Pölitz liegt jetzt maximal bei 20,8 MV. Durch Herausnahme einer Vorhydrierkammer, die jetzt noch im 6434-Kreislauf hängt, hofft man auf unter 20,0 MV zu kommen. Einen unbestreitbaren Vorteil in dieser Richtung hat schon der 8376 gebracht, ferner für Pölitz auch das Nachschalten des 5058 durch Erniedrigung des 6434-Frischproduktiedendens. Möglicherweise ist auch durch Schwefelsäurewäsche noch etwas zu erreichen. Das Ziel sei, den 6434 im großtechnischen Betrieb bei ca. 18 MV, Maximaltemperatur nicht über 19 MV, zu fahren.

Der Umstand, daß Pölitz zum Unterschied von Gelsenberg einen gesonderten 6434-Kreislauf besitzt, ist für den 6434 wahrscheinlich außerdem günstig.

d) Weitere Fragen.

Gelsenberg hatte in den Ausgangsleitungen der 6434-Kammer (wassergekühlte parallele Stränge) im Winter Verstopfungen. Nach Schilderung derselben handelt es sich höchstwahrscheinlich um Propanhydrat.

Pölitz hat eine noch nicht veröffentlichte Basentitrationmethode, bei der der Basengehalt des Öls nach Zugabe eines Indikators direkt titrimetrisch bestimmt werden kann. Näheres wird Pölitz demnächst mitteilen.

In Kammer 1a in Pölitz (900 Ltr. Ofen) wird mit Kontakt Diisobutylen dehydriert. Der Druck beträgt 50 at, H_2 -Partialdruck 285 at, Druckdifferenz 20 at. Die Kammer läuft schon seit dem letzten Abzinken 169 Betriebstage. E 144 liegt bei 2 MV, die Temperatur im Ofen bei 12-15 MV. Die Einspritzung beträgt 4200-5100 Ltr. - ca. 3,2 stunde, Durchsatz also 3,5, Eingang 4000 cbm, Kaltgas 7000 cbm, alles Frischgas, H_2O gewaschen. Abgas geht in einen der anderen Kreisläufe. Die Jodzahl 0,1 spielend erreicht (Forderung unter 3,0).

e) Kontakt 8376 in Zeitz.

Dr. Ferling und Dr. Makuch waren gekommen, um über die Übernahme zwischen den Ofen, über Einrichtungen der Kleinapparatur und der DHD-Anlage zu sprechen. Wir konnten von ihnen über 8376 erfahren:

In Zeits wurde erst eine 5058-5058-8376-Kammer gefahren, jetzt 3-fach 8376, bei TFR-Bedingungen von oben nach unten. Die Kammer mußte wegen der Regeneration noch ca. 150 Tage abgestellt werden. Das Einspritzprodukt ist Teer (geschleudert, filtriert, waschen) mit 0,02 % Featen und 1,5 mg Asche/100 gcm + 10 % Leinöl (200-280°).

Die dreifach-8376-Kammer liegt im Ofen I von 18 bis 21,5 h. Ausgänge Ofen II und III bei 22 hV. Die Temperatur liegen am Ende der Fahrzeit noch fast wie am ersten Tag. Bei 5058 wurde bei 14, 15, 0 hV eingespritzt. Das Erzeugnis enthält 10-15 % bis 140° und 55 % - 365°.

In Gasverbrauch, Spaltung und Vergasung wurde beim Unterschiede gegenüber 5058 gefunden. Phenol- und 8-Reaktion liegen bei 8376 besser als bei 5058 (8376 0,25 % Phenole, 0,01 - 0,05 % S. 5058 1 % Phenole, 0,20 % S).

8376 kann mit höheren Durchsätzen (0,5) beherrscht werden als 5058. 5058 "würde" bei Durchsatz 0,5 (maximaler Leistung zum Durchgehen).

Außer dieser Kammer hat Zeits noch vier reine 5058-Kammern.

f) Versuchsplan - In auf Grund der Besprechung:

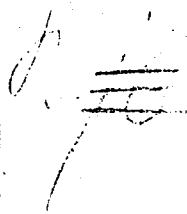
- 1) Versuche zur Feststellung des Einflusses von Wasser auf 6434.
- 2) Versuche zur Feststellung des Einflusses der Frischprodukt-niederkurve auf 6434-Benzinierung.
P 1271/8376-B-M'01 in 4 gleiche Portionen zerschneiden und diese benziniieren.
- 3) Versuche zum Einfluss der Schwefelsäurewäsche:
P 1271 auf verschiedene AF anhydrieren, jedes Einzelprodukt mit und ohne H₂SO₄-Wasche benziniieren, zur Leistung, H₂-Verbrauch, Bi-Zusammensetzung und Oktanzahl achten.
einer
- 4) Dr. Wessel will das Produkt/8376-8376-5058-Kammer nach dem zweiten Ofen abziehen, Bensen herausnehmen, Mittelöl über 5058 auf soviel Bensen fahren, wie der 5058-Ofen der Kammer auszügliches Spaltbenzin macht und hierbei besonders die Vergasung feststellen.

TITLE PAGE

10. Einige Prüfungsergebnisse mit neuen Vorhydrierkontakten.
Some results of new prehydrogenation catalyst tests.

Frame Nos. 480 - 482

Hochdruckversuche
Lu 1



Handwritten notes:
Vorkontrollen
11

⑩ Einige Vorversuche mit neuen
Vorrichtungen

Bei Versuchen zur Spaltung von Schwermetallen wurde mit Kontakt 2310...
Spezielle Kontakte für diesen Zweck...
worden. Da es wünschenswert ist...
den gleichen guten Fortschritten...
Schwermetallspaltung Mitteln...
sehr gut raffiniert...
wurden nachstehend...
entworfen...
die Spaltung von Schwermetallen...

- Gemeinsam mit
- Dr. Peters
- Dr. Günther
- Hesse
- v. Pinner

zum Ende...

x) siehe auch zum Dr. Günther...

3. 222 A B, 1943 AT, 1944 AT, 1945 AT, 1946 AT, 1947 AT, 1948 AT, 1949 AT, 1950 AT, 1951 AT, 1952 AT, 1953 AT, 1954 AT, 1955 AT, 1956 AT, 1957 AT, 1958 AT, 1959 AT, 1960 AT

33/3707

File No.	J. No.	of B1 No.	Spezialanweisung	AP No.	of B1 No.
850	322	903	50. Art. 100 + 50 (100) 100 (100)	50	50
853	323	907	50. Art. 100 + 50 (100) 100 (100)	50	50
858	4859	405	50. Art. 100 + 50 (100) 100 (100)	50	50
859	4866	404	50. Art. 100 + 50 (100) 100 (100)	50	50
860	192	906	50. Art. 100 + 50 (100) 100 (100)	50	50

4. Verschiedene Zusammenstellungen

File No.	J. No.	of B1 No.	Spezialanweisung	AP No.	of B1 No.
897	3150	142	70 (107) 14. Art. 100, 14. Art. 100	70	70
898	3161	143	55 (100) 14. Art. 100, 14. Art. 100	55	55

TITLE PAGE

11. Versuche mit einem neuen Vorhydrierkontakt. (Kontakt 9010 = 8376 + 0,3% Co_2O_3)

Experiments for the new prehydrogenation contact. (catalysts 9010 = 8376 plus 0.3% Co_2O_3).

Frame Nos. 483

Hochdruckversuche
In 550.

Handwritten signature and initials

Versuche mit einem neuen Verflüchtungskontakt.
(Kontakt 9010 = 8376 + 0,3 % U_2O_3)

1. Zweck der Versuche.

Auf Grund der in Bericht 209001, S. 212, 213, im Abschnitt 5 und 7 mitgeteilten Ergebnisse über Verflüchtungsversuche mit Tonerde-W-Ni-Co-Kontakten wurden die Verflüchtungsversuche mit einem solchen Kontakten mit viel Ni und wenig Co gemacht. Auf Grund der Vorversuche war zu erwarten, dass der Kontakt 9010 gegenüber 8376 schwächer hydriert und gleich stark aromatisiert, d.h. dass man mit Kontakt 9010 weniger hoch aromatisiertes, um ein ebensogut benziniertes Produkt zu erhalten als mit Kontakt 8376.

2. Art der Versuche.

Von Herrn v. Fünser wurde ein Kontakt 9010 (S. No. 121) aus Zusammensetzung 8500 + 253 g WO_3 /litr. + 47 g Ni_2O_3 /litr. + 2,1 g U_2O_3 hergestellt. Mit dem Kontakt wurde in 200 cc-Ofen bei verschiedenen Temperaturen bei 250 at mit Durchsatz 0,2 Steinöl bei 100° pro Gangmittelöl Schmelzen (P 1271) verflücht. Der Anteil an Aromaten in Benzin bis 150° und Mittelöl bis 150° geschieden wurde. Vergleich über Kontakt 6434 in 50 cc-Ofen bei 200 at mit Durchsatz 0,2 Steinöl benzinisiert.

3. Ergebnisse der Versuche.

Kontakt 9010 gibt bei gleicher Temperatur (250°) ein etwas weniger aufhydriertes B-Mittelöl (d. h. 47 gegenüber 40, 22,5 MV). Das Benzin -150° ist ebenfalls etwas weniger aromatisiert. Es enthält 5 % Aromaten gegenüber 3 % bei 8376. Das Mittelöl von Kontakt 9010 ist trotz geringeren Aufhydrierungsgrades ebensogut raffiniert wie das von Kontakt 8376. Die Hydrierung im Mittel etwas tiefer, und auch die Benzoldehydratierung im B-Mittelöl trotz tieferen Anflingpunktes etwas höher als bei 8376-B-Mittelöl. Im Übrigen ist das 8376-Benzin gegenüber dem 9010 mit AP. 42 besonders in seiner Zusammensetzung gleich der Prozesse 9010/6434 und 8376/6434. Der Wasserstoffverbrauchs und der Qualität des Produktes außerordentlich geringfügiger Vorteil bei Kontakt 9010, indem das Verflüchtungsprodukt 1-2 % Aromaten enthält. Hinsichtlich der Aufhydrierung der Mittelöle sind die 9010 und 8376 bestehende Differenz in Zusammensetzung des Kontaktes 9010 wird also in den nachfolgenden Versuchen vollständig wieder ausgeglichen.

Versuche gemeinsam mit
Dr. Peters
D. Ober-Trollnow
Dr. Hache

gen. Gürtel

TITLE PAGE

12. Prüfungen einiger neuer Vorhydrierungs-
kontakte.
Tests of some new prehydrogenation
catalysts.

Frame Nos. 484 - 487

4884

P Peters

Hochdruckversuche
Lu 558

24. Febr. 1945 Ros. B.

St. 14

② Prüfungen einiger neuer Vorhydrieranzkontakte

Von Herrn Dr. v. Püner wurden einige neue Vorhydrieranzkontakte hergestellt. Der Kontakt 8806 entspricht dem Kontakt 8376, hergestellt über gemeinsame kalte Al-F-Füllung. Der Kontakt 8807 entspricht dem Kontakt 8376 hergestellt über gemeinsame heiße Al-F-Füllung.

In Tabelle 1 werden diese beiden Kontakte mit dem Kontakt 8376 verglichen. Dabei zeigt Kontakt 8806 mit A.P. 48,0 fast die gleiche Hydrieraktivität wie Kontakt 8376, während Kontakt 8807 mit A.P. 40,0 wesentlich schlechter ist. Dasselbe gilt auch für die Phenol- und Basenraffination. Das B-Mittelöl von 8806 ist ebenso gut benziniert wie 8376-B-Mittelöl. Damit kann Kontakt 8376 recht gut durch Kontakt 8806 ersetzt werden, nicht aber durch Kontakt 8807.

In Versuchen in den Bleibadöfen hatte sich der Kontakt 8829, bestehend aus 99 Teilen 8376 und einem Teil 5058 durch sehr gute Hydrier- und Raffinationswirkung mit A.P. 50,5 und Basenzahl 1,4 besonders bewährt (vergl. Bericht 205801). Diese Ergebnisse konnten auch in Versuchen im 200 com-Ofen bestätigt werden. Der Kontakt hydriert bereits bei 21,0 MV sehr gut und ergibt E-Mittelöl mit A.P. 51,0. Die gefundene Basenzahl von 12,6 ist zwar etwas hoch, jedoch zeigt die gute Benziniertbarkeit des B-Mittelöls von 62,5, das dies offenbar eine aus dem Rahmen fallende Bestimmung ist. Es kann erwartet werden, daß Kontakt 8829 im Großen bei etwa 1 MV tieferer Temperatur arbeitet als Kontakt 8376. Bei der extrem tiefen Temperatur von 19,6 MV wurde immer noch ein B-Mittelöl mit A.P. 45,0 erhalten, das weit unter 0,1 % Phenole enthält und die allerdings hohe Basenzahl 51,0 hatte. Dieses B-Mittelöl hatte immerhin noch eine Benziniertbarkeit von 43,5. Es erscheint also aussichtsreich, den Kontakt 8376 durch Zusammenpressen von viel Tonerde-B-Mi-Pulver und etwas 5058-Pulver herzustellen.

Dr. Püner

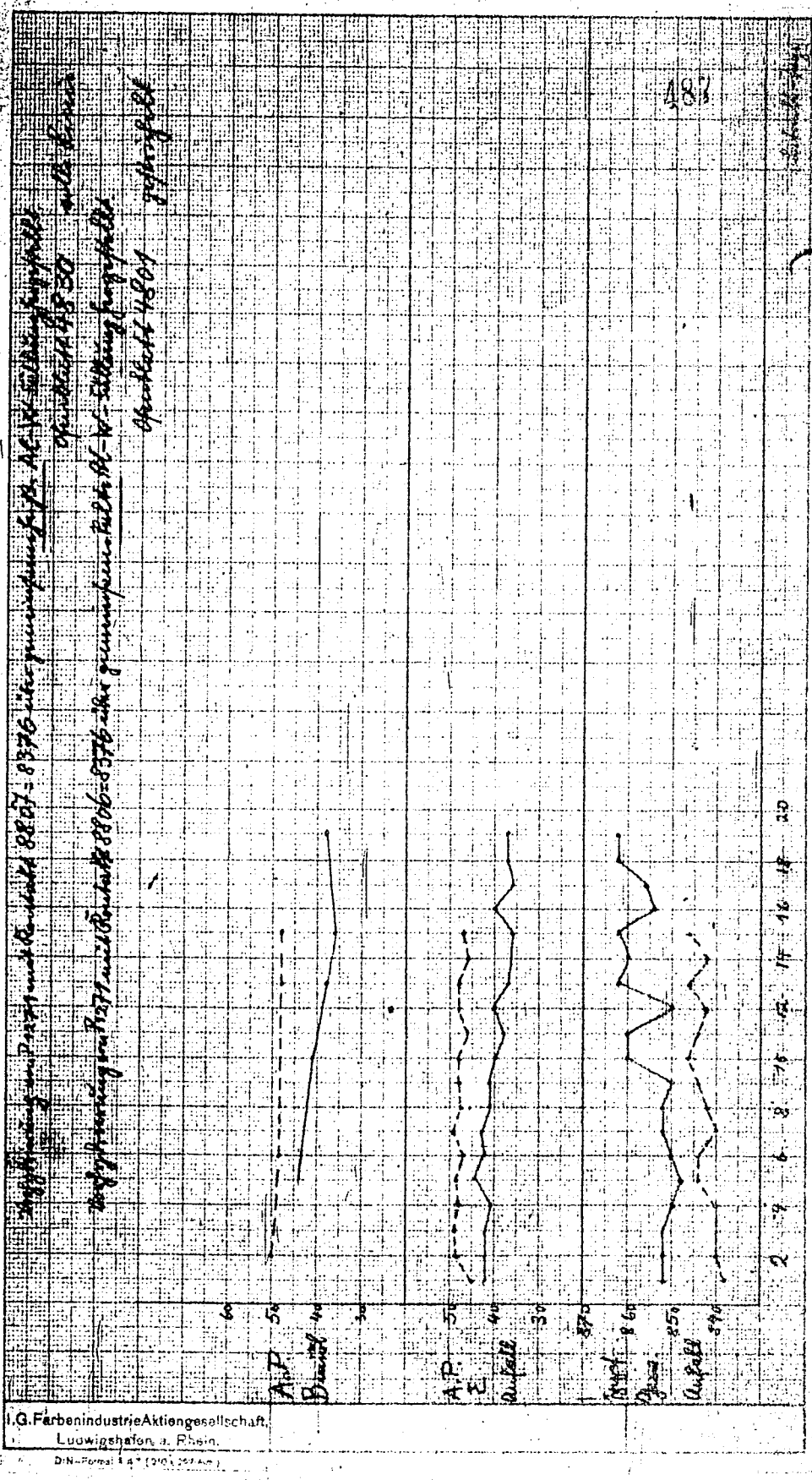
Gemeinsam mit:

Dr. v. Püner Dr. Günther
Dr. Wittmann D'Ch. Trofimow
Dr. Peters

M 282

Vergärung mit verschiedenen ...

Kontakt Nr.	8576	8908	8577	8909	8910
Kontakt-Zusammen- setzung	7846-W-250	8576 ued. gemeinsam mit Al-W- Fällung	8577 ued. gemeinsam mit Al-W- Fällung	8909 ued. gemeinsam mit Al-W- Fällung	8910 ued. gemeinsam mit Al-W- Fällung
T / Dn	22,5/0,5	22,5/0,5	22,5/0,5	22,5/0,5	22,5/0,5
Anfall:					
spez. Gew.	0,846	0,844	0,850	0,844	0,850
A.P.	20,0	41,0	40,0	38,0	41,0
% - 150	2	0	11,0	0	0
Phenolgehalt	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
% Vergasung/Einspr.					
	1,5		0,7	1,5	
Benzin:					
% im Anfall	13,5	0	11,8	0	0
A.P. I/II	33,0/41,0	40,0/43,0	36/43	32/38	40,5/38
% - 100	34,0	40,0	20	30	55
O.Z. Motor 0,12	71	66/68,5	68,5/68,5	70,5/68,0	
Mittelöl:					
% im Anfall	80,5	91,0	91,0	92,0	92,0
A.P.	52,0	49,5	41,0	54,0	59,0
Phenolgehalt	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04
Basenzahl	3,5	8,0	30,0	12,6	11,0
Siedende	315°/99	305°/98	315°/98	315°/99	323°/99
Benzinierbark.	65	52	33	62,3	43,5
Ofen / Blatt	1/4202e	15/4601	15/4210	15/410	19/480



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhain.
 DIN-Formel A 4 7 (27) (27) mm

TITLE PAGE

13. Über die Wirkung von W, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Vorhydrier-Kontakt.
 The effect of W, Ni, Co, and Fe as active components on alumina prehydrogenation contacts.

France Nos. 488 - 494

Hochdruckversuche
 Ia 958

8. 12. 1942. 488

13) Über die Wirkung von W, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Vorhydrier-Kontakt
 vgl. Bericht 20 296 1, Ath, 23.5.42.

Übersicht.

- 1.) In 30 ccm-Fleißbädern wurden weitere Versuche zur Erforschung des Einflusses von W, Ni, Fe und Co in Vorhydrierkontakten durchgeführt. Jede der Versuchsreihen kann als vom Kontakt 8376 ausgehend betrachtet werden.
- 2.) Bei allmählicher Verminderung des Wolfrangehaltes im 8376 von 250 bis 0 g WO₃/L¹ Kontakt nimmt die Hydrierwirkung in allmählich stärker werdendem Masse ab, bis sie beim wolframfreien Kontakt praktisch verschwunden ist. Die Fähigkeit der Kontakte zur Phenolreduktion ist viel weniger von Wolfrangehalt abhängig. Der Kontakt mit 10 g WO₃/L¹ (= 4 % des Wolframs im 8376) reduziert die Phenole noch sehr gut. Auch der völlig wolframfreie Kontakt reduziert noch über 90 % der in Steinkohlverflüssigungsmittel enthaltenen Phenole (1,2 g Phenole in 3-Mittelöl). Die Stickstoffaffinität ist wieder stärker vom Wolfrangehalt abhängig. Schon bei dem Kontakt mit 150 g WO₃/L¹ (= 60 % des Wolframs im 8376) ist die Stickstoffaffinität ungenügend (Basiszahl 13,6). Der wolframfreie Kontakt reduziert nur noch ca. 65 % der vorhandenen N-Verbindungen (Basiszahl des 3-Mittelöls 2950,0) (Tabelle II).
- 3.) Bei allmählicher Veränderung des Nickelgehaltes im 8376 nimmt die Hydrierwirkung der Kontakte im Gebiet 47 bis 20 g Ni₂O₃/L¹ Kontakt nur sehr wenig (von A.P. 49 auf 45) ab. Bei geringem Nickelgehalt wird der Einfluss des Nickels auf die Hydrierwirkung dann noch stärker. Im Gebiet 0-1 g Ni₂O₃/L¹ Kontakt ist aber wieder praktisch kein Nickelseinfluss festzustellen; es kann so gedeutet werden, daß die ersten zusätzlichen Nickelmengen zum Tonerde-Wolfram-Kontakt in ihrer typischen Nickelwirkung durch Bestandteile der wolframgetränkten Tonerde des aktiviert werden. Sobald diese Bestandteile durch Nickel abgesättigt sind, beginnt sich die typische Hydrierwirkung des Nickels bemerkbar zu machen. Untersuchungen hinsichtlich Phenol- und N-Affinität wurden bei dieser Versuchsreihe älteren Datums nicht durchgeführt (Tabelle II).
- 4.) Die Abhängigkeit der Hydrierwirkung von Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakten von Wolfram- bzw. Nickelgehalt läßt erwarten, daß eine Steigerung des Wolfrangehaltes im 8376 noch eine wesentliche Verbesserung der Hydrierwirkung bringen könnte, während eine Steigerung der Nickelmenge praktisch ohne Einfluss auf die Hydrierwirkung bleiben dürfte (Kurvenblatt I).

20900

5.) Bei allmählichem Ersatz des Ni_2O_3 im Kontakt 8376 durch Co_2O_3 nimmt die Hydrierwirkung sofort stark, dann weniger stark und gleichmäßig ab bis zur Zusammensetzung Tonerde - Wolfram + 2 g Ni_2O_3 + 45 g Co_2O_3 /Ltr. Der Ersatz der letzten Prozente Ni durch Co bringt wieder eine Steigerung der Hydrierwirkung. Im Gebiet (45 g Ni_2O_3 + 2 g Co_2O_3)/Ltr. bis (2 g Ni_2O_3 + 45 g Co_2O_3) pro Ltr. haben alle Kontakte geringere Hydrierwirkung als die entsprechenden kobaltfreien Kontakte gleichen Nickelgehalts. Der gesamte Kurvenverlauf (Tabelle III und Kurvenblatt II) spricht für Desaktivierung von Nickel durch Kobalt und (im Gebiet 0 bis 2 g Ni_2O_3 + 47 bis 45 g Co_2O_3) von Kobalt durch Nickel. Sämtliche Kontakte dieser Reihe reduzieren sehr gut Phenole. Die N-Raffination wird mit zunehmendem Ersatz von Ni durch Co zwar schlechter, jedoch ist die Raffinationewirkung des nickel-freien Kontaktes mit 47 g Co_2O_3 /Ltr. Kontakt immer noch recht erheblich, wenn sie auch für einen Vorhydrierkontakt unzureichend ist. (Bessenzahl 24. 40,0).

6.) Bei allmählichem Ersatz des Ni_2O_3 im Kontakt 8376 durch Fe_2O_3 nimmt die Hydrierwirkung im Gebiet (47 g Ni_2O_3 + 0 g Fe_2O_3) pro Ltr. Kontakt bis (45 g Ni_2O_3 + 2 g Fe_2O_3)/Ltr. Kontakt überproportional zu. Bis zu (40 g Ni_2O_3 + 7 g Fe_2O_3)/Ltr. Kontakt liegt die Hydrierwirkung noch über der der entsprechenden eisenfreien Kontakte gleichen Nickelgehalts. Dies bedeutet, daß Eisen bis zu 7 g Fe_2O_3 /Ltr. Kontakt im 8376 nicht schädlich, wahrscheinlich sogar günstig für die Hydrierwirkung des Kontaktes ist. Bei weiterem Ersatz von Ni durch Fe nimmt die Hydrierwirkung dann ziemlich stark ab und liegt unter der der entsprechenden eisenfreien Kontakte gleichen Nickelgehalts, was als Desaktivierung von Nickel durch viel Eisen zu deuten ist. Bei Ersatz von 33 g Ni_2O_3 durch Fe_2O_3 ist der Desaktiviereffekt abensogroß wie bei Ersatz von Nickel durch Kobalt. Bei dem Vergleich des Tonerde - Wolfram - Kontaktes ohne Zusätze mit demselben Kontakt mit zusätzlich 47 g Fe_2O_3 /Ltr. zeigt sich, daß das Eisen sogar den reinen Tonerde-Wolfram-Kontakt desaktiviert. Für eine Desaktivierung von viel Eisen durch wenig Nickel (entsprechend der beobachteten Desaktivierung von viel Kobalt durch wenig Nickel) liegen keine Anzeichen vor. - Die Phenolraffinationsfähigkeit aller Kontakte dieser Reihe ist sehr gut. Die N-Raffination wird mit zunehmendem Ersatz von Ni durch Fe schlechter; der Einfluß des Ersatzes von Ni durch Fe ist hier wesentlich stärker als der Einfluß des Ersatzes von Ni durch Co. Schon bei dem Kontakt mit (40 g Ni_2O_3 + 7 g Fe_2O_3)/Ltr. Kontakt ist die N-Raffination nicht mehr als ausreichend für Vorhydrierkontakte anzusprechen, obgleich Hydrierwirkung und Phenolraffination sehr gut sind. Der nickelfreie Kontakt mit 47 g Fe_2O_3 /Ltr. reduziert etwa 90 % der vorhandenen Phenole.

7.) Auf Grund dieser Versuche erscheint es aussichtsreich, Tonerde-Ni-Co-Kontakte mit viel Ni und wenig Kobalt für die Vorhydrierung eingehender zu prüfen, da diese Kontakte ausgezeichnet raffinierte Produkte liefern, auch wenn der Anilinpunkt einige Punkte tiefer als bei 7846 W 250 = 8376 liegt.

gemeinsam mit
Dr. Peters, Dr. v. Fünser,
Dr. Fürst, Dr. Wittmann.

gez. Günther

A: Art der Versuche.

Auf Grund der im Bericht 20 298 I mitgeteilten Ergebnisse von Versuchen in Bleibadöfen wurden weitere Versuche durchgeführt.

Der Einfluß steigender W-Mengen in Tonerde-W-Ni-Kontakten wurde durch Prüfung von Kontakten der Zusammensetzung 8500 + X g WO_3 /Ltr. + 47 g Ni_2O_3 /Ltr. geschwefelt (X = 0; 10; 20; 50; 100; 150; 200; 250) festgestellt (Tabelle I).

Die Versuchsreihe 2a) des Berichtes 20 298 I (Einfluß steigender Ni-Mengen in Tonerde-W-Ni-Kontakten) wurde durch zwei Versuche mit 1 bzw. 3 g Ni_2O_3 /Ltr. Kontakt ergänzt. Die Ergebnisse der vervollständigten Versuchsreihe gibt Tabelle II.

Auf Tabellen III und IV sind die Ergebnisse zweier Versuchsreihen wiedergegeben, bei denen, ausgehend vom Kontakt 8376 = 7846 W 250 (8500 + 253 g WO_3 /Ltr. + 47 g Ni_2O_3 /Ltr., geschwefelt) das Ni_2O_3 in zunehmendem Maße durch die gleiche Gewichtsmenge Co_2O_3 bzw. Fe_2O_3 ersetzt wurde.

Alle diese Kontakte wurden bei 250 at und 22,5 $\frac{1}{2}$ HV - 43400 zur Vorhydrierung von P 1271 (Solvener A-Mittelöl) bei Durchsatz 0,8 eingesetzt.

B: Diskussion der Ergebnisse.

1.) Einfluß von W und Ni im Tonerde-W-Ni-Kontakt (Tabelle I und II, Kurvenblatt I).

Für beide Versuchsreihen ist das Endglied der Kontakt 8376 (akt. Tonerde 8500 + 253 g WO_3 /Ltr. + 47 g Ni_2O_3 /Ltr., geschwefelt).

a) Einfluß des Wolfrangehaltes.

Das Ausgangsprodukt (Solvener Steinkohleverflüssigungsmittelöl) hat Anilinpunkt $-20^{\circ}C$, 15 % Phenole und Basenzahl ca. 8000. Der wolframfreie Kontakt mit 47 g Ni_2O_3 /Ltr. hydriert nur schwach auf, die Phenole werden aber schon zu über 90 % die Basen zu ca. 65 % reduziert. Mit zunehmendem Wolfrangehalt nimmt die Hydrierwirkung zuerst relativ stark, später allmählich schwächer zu. Die Phenolreduktion wird schon bei Zusatz von 10 g WO_3 /Ltr. (= ca. 1/5 der Gewichtsmenge Ni_2O_3 auf dem Kontakt) sehr gut. Die Basenzahl hingegen ist hierbei noch sehr schlecht und erreicht erst bei 200 g WO_3 /Ltr. Kontakt Werte, die eine gute Benzinierbarkeit der B-Produkte erwarten lassen. Dabei beträgt der Anilinpunkt des B-Produktes ca. $45^{\circ}C$. Der Verlauf der Anilinpunktskurve läßt erwarten, daß durch mehr als 250 g WO_3 /Ltr. Kontakt noch eine beträchtliche Steigerung der Hydrierwirkung der Kontakte zu erreichen ist. Die Ergebnisse der Versuche bestätigen die Meinung, daß bei Verwendung derartiger

Kontakte für Vorhydrierung von St. Inkohleverflüssigung; mindestens auf B-Mittelöl-Anilinpunkt 45 hingearbeitet werden muß, um gut benzinierte Produkte zu erhalten.

b) Einfluß des Nickelgehaltes.

Der nickelfreie Kontakt mit 250 g WO_3 /Ltr. hydriert ebenfalls nur schwach. Durch Zusatz von 1 % Ni_2O_3 steigt die Hydrierwirkung vorerst kaum an, bei Zusatz von weiterem Ni_2O_3 aber dann sehr stark. Schon bei 5 g Ni_2O_3 /Ltr. Kontakt (= ca. 1/10 der Menge auf dem 8376) wird Anilinpunkt 40 erreicht. Von da an steigt die Hydrierwirkung durch Zusatz weiterer Nickelmenge nur mehr sehr langsam an. Der Verlauf der Kurve läßt erwarten, daß bei größeren Nickelmenge, als sie im 8376 enthalten sind, (47 g Ni_2O_3 /Ltr.), keine wesentliche Steigerung der Hydrierwirkung mehr auftreten dürfte. Raffinationswerte liegen nur bei wenigen Versuchen vor, da die meisten Versuche dieser Reihe älteren Datums sind. Nach den wenigen Werten ist anzunehmen, daß ähnliche Phenol-A.P.- bzw. Basenzahl-A.P.-Relationen bestehen wie bei der Versuchsreihe I mit konstantem Ni_2O_3 - und variablem WO_3 -Gehalt der Kontakte. Der Verlauf der Kurve mit variablem Nickelgehalt zwischen 0 und 2 g Ni_2O_3 /Ltr. Kontakt kann vielleicht so gedeutet werden, daß die ersten zugesetzten Ni-Mengen irgendwie mit Kontaktbestandteilen reagieren und dadurch ihre Hydrierwirkung verlieren. Sobald genügend Nickel zugesetzt ist, um diese Reaktion abzusättigen, kann weiteres zuzusetztes Nickel seine typische Hydrierwirkung entfalten.

2.) Einfluß des Ersatzes von Ni im 8376 durch Co oder Fe.

a) Ersatz des Nickels durch Kobalt. Vgl. gestrichelte Kurve auf Kurvenblatt II.

Ersetzt man im Kontakt 8376 das Ni_2O_3 allmählich durch Co_2O_3 , so zeigt sich schon bei Ersatz von 2 g Ni_2O_3 /Ltr. Kontakt (= ca. 4 % des gesamten Ni_2O_3 auf dem Kontakt) ein starker Abfall der Hydrierwirkung. Im weiteren Verlauf des Ersatzes sinkt dann die Hydrierwirkung gleichmäßig ab. Kurz vor dem völligen Ersatz des Nickels durch Kobalt wird dann ein Maximum der Hydrierwirkung durchschritten, das schätzungsweise bei einem Nickel-Kobaltverhältnis 1 : 25 liegen dürfte. Der vollständig nickelfreie Kontakt hat also wieder eine etwas bessere Hydrieraktivität als Kontakte mit sehr wenig Ni und viel Kobalt. Der Verlauf der Kurve ist vermutlich so zu deuten, daß sowohl Kobalt durch geringe Mengen Nickel als auch Nickel durch geringe Mengen Kobalt deutlich desaktiviert werden. Noch deutlicher wird dies im Vergleich der Ni-Co-Mischkontakte auf Tonerde-Wolframbasis mit den entsprechenden kobaltfreien Kontakten gleichen Nickelgehaltes (ausgezogene Kurve auf Kurvenblatt II). Bei allen Kontakten zwischen 1,5 und 45 g Ni_2O_3 /Ltr. Kontakt bedingt Zusatz von Co_2O_3 von 45,5 bis 2 % eine starke Abnahme der Hydrierwirkung, die eine Senkung des B-Mittelöl-Anilinpunkts bis zu 25 Punkten bewirkt. Im Gebiet der Kontakte mit 0 - 1,5 g Ni_2O_3 /Ltr. Kontakt bei Zusatz von 45,5 bis 47 g Co_2O_3 /Ltr. Kontakt wird die Desaktivierung des Ni_2O_3 durch die Wirkung des Co_2O_3 überkompensiert.

Bei den Raffinationsergebnissen der Versuche mit den Co-Ni-Mischkontakten (vgl. Tabelle III) zeigte sich, daß schon der nickelfreie Kontakt mit 47 g Co₂O₃/Ltr. die Phenole sehr gut reduziert, ebenso die Kontakte, die Ni und Co gleichzeitig enthalten. Weiterhin reduziert der nickelfreie Tonerde-Co-Kontakt auf schon die N-Verbindungen ziemlich stark, wenn auch nicht so gut, daß man auf diesem Wege benzinierbares Mittelöl herstellen könnte. Mit steigendem Nickel- (und abnehmendem Kobalt-) Gehalt der Kontakte macht sich die Raffinationswirkung des Nickels mehr und mehr bemerkbar, und schon mit dem Kontakt mit 20 g Ni₂O₃ und 27 g Co₂O₃/Ltr. Kontakt werden recht gute Basenzahlen erhalten. Für die Desaktivierung von Ni durch Co oder von Co durch Ni, wie sie bei der Hydrierwirkung festgestellt wurde, liegen bei der Raffinationswirkung keine Anzeichen vor.

b) Ersatz des Nickels durch Eisen. Vgl. Strich-Punktkurve auf Kurvenblatt II.

Ersetzt man im Kontakt 8376 des Ni₂O₃ allmählich durch Fe₂O₃, so zeigt sich ein ganz anderer Einfluß auf die Hydrierwirkung wie beim Kobalt. Ersatz von 0-8 g Ni₂O₃/Ltr. Kontakt (+ 0 - 17 % des gesamten Nickels) durch Fe₂O₃ verursacht mindestens keine Schädigung der Hydrierwirkung der Kontakte, sondern bringt anscheinend sogar eine geringe Steigerung derselben, wie aus dem Vergleich mit den entsprechenden eisenfreien Kontakten gleichen Nickelgehalts (ausgezogene Kurve auf Kurvenblatt II) hervorgeht. Bei weiterem Ersatz des Nickels durch Eisen zeigt sich dann aber doch eine stärkere Abnahme der Hydrierwirkung und wiederum im Vergleich zu den entsprechenden eisenfreien Kontakten gleichen Nickelgehalts, eine allmählich stärker werdende Desaktivierung des Nickels durch Eisen. Bei Ersatz von 33 g Ni₂O₃/Ltr. Kontakt (= 70 % des gesamten Nickel) durch Fe₂O₃ sind die Desaktivierungseffekte gleich denen bei noch höherem Ersatz überwiegt dann die desaktivierende Wirkung von Eisen die des Kobalts. Der Verlauf der Eisen-Nickel-Kurve im Gebiet viel Eisen und sehr wenig Nickel läßt keine Desaktivierung von Eisen durch Nickel (entsprechend der beobachteten des Kobalts durch Nickel) erkennen.

Die Raffinationsergebnisse der Versuche mit den Kontakten 8500 + 253 g WO₃/Ltr. + 47 g (Ni₂O₃, Fe₂O₃)/Ltr. (vgl. Tabelle IV) zeigen qualitativ dasselbe Bild wie bei den entsprechenden Kontakten mit 47 g (Ni₂O₃, Co₂O₃)/Ltr.. Schon der nickelfreie Kontakt reduziert die Phenole sehr gut, ebenso alle Ni-Fe-Mischkontakte. Die Basenzahlen werden mit zunehmendem Ersatz von Ni durch Fe in wesentlich stärkerem Maße höher als bei Ersatz von Ni durch Co. Schon der Kontakt mit 40 g Ni₂O₃ und 7 g Fe₂O₃ pro Ltr. zeigt mit Basenzahlen 12,6 bzw. 15,1 eine für Verdünnungskontakte ungenügende Raffination. Basenzahlen der entsprechenden eisenfreien Kontakte gleichen Nickelgehalts (Tabelle II) liegen leider nicht vor, jedoch ist anzunehmen, daß diese Kontakte mindestens im Gebiet 20-40 g Ni₂O₃/Ltr. bessere Basenzahlen ergeben als die entsprechenden Kontakte mit zusätzlichem Fe₂O₃. Dies würde also bedeuten, daß zusätzliches Eisen desaktivierend auf die Stickstoffaufnahme und die Fähigkeit von Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakten wirkt, jedoch wären zur Klärung dieser Frage weitere Versuche notwendig.

Tabell. I.

Einfluß steigender W-Mengen in Tonerde-W-Ni-Kontakten

8500 + I. z. WO₃/Ltr. + 47 g Ni₂O₃/Ltr. geschwefelt.

X	K.No.	Vers. No.	Schüttgewicht Kontakt	Anfall			B-Mittelöl			Bemerk.
				SoB.	A.P.	4-180	A.P.	Phenole	Bas.Z.	
0	8831	527	0,53	917	-7,0	13	-10,0	1,22	2850,0	
10	8832	528	0,65	896	+5,0	17	+4,0	0,07	330,0	
20	8841	537	0,68	885	12,5	21	12,0	0,06	126,0	
50	8842	538	0,63	860	20,0	---	---	---	---	verunglückt
100	8843	539	0,68	874	26,0	20	26,0	0,04	77,0	
150	8852	542	0,72	858	41,5	21	42,0	0,06	13,6	
200	8853	543	0,77	854	44,5	21	45,0	0,03	4,6	
253	8854	544	0,73	850	48,0	21	49,0	0,03	1,0	

Tabell. II.

Einfluß steigender Ni-Mengen in Tonerde-W-Ni-Kontakten

8500 + 253 g WO₃/Ltr. + y g Ni₂O₃/Ltr. geschwefelt.

y	K.No.	Vers. No.	Schüttgewicht Kontakt	Anfall			B-Mittelöl			Bemerk.
				SoB.	A.P.	4-180	A.P.	Phenole	Bas.Z.	
0	8564	187	0,72	894	+2,0	---	---	---	---	1) Altern. Versuche
2	8855	546	0,67	896	+4,0	18	+3,5	1,81	---	
3	8856	547	0,67	868	30,0	22	30,0	0,04	52,0	zwei Versuche, weil Kurve hier sehr steil verläuft
3	8856	574	0,66	876	23,0	23	22,0	0,03	34,9	
10	8563	204 ¹⁾	0,80	860	40,0	---	---	---	---	1)
20	8551	180 ¹⁾	0,80	852	45,0	---	---	---	---	1)
25	8552	194 ¹⁾	0,67	852	45,0	---	---	---	---	1)
30	8550	195 ¹⁾	0,80	850	46,0	---	---	---	---	1)
40	8549	203 ¹⁾	0,77	856	41,5	---	---	---	---	1)
47	8376		0,73	848	49,0	22	49,0	0,02	3,0	1)

Tabella III.

Einfluss des Braatzes von Nickel durch Kobalt im B376 + 7846 + 390
 8500 + 253 g. NiO_3 /Ltr. + 1 g. Ni_2O_3 /Ltr. + (47 - 4) g. Ni_2O_3 /Ltr.
 geschmolzen.

X	K.No.	Vers.- No.	Schütt- gewicht Kontakt	Anfall			B-Mittelöl			Bemerk.
				S.G.	A.P.	1-180	A.P.	Phenole	Bea. 2	
47	8876 ³⁾	550	0,73	845	45,0	23	47,0	0,01	35,0	1) 210
45	8864	551	0,70	850	43,5	23	42,5	0,01	0,6	
40	8865	552	0,90	854	37,5	24	38,5	0,02	6,0	
10	8866	553	0,73	862	30,0	25	31,0	0,01	9,7	
20	8867	555	0,93	864	29,0	23	30,0	0,03	5,8	
10	8868	556	0,77	877	13,5	24	15,0	0,04	17,3	
2	8873	557	0,80	888	+3,5	21	40,5	0,02	26,2	
2	8873	570	0,80	887	+8,0	23	40,0	0,02	32,0	
0	8874	558	0,97	891	10,0	21	11,0	0,04	---	
0	8874	571	0,87	885	11,0	24	11,5	0,02	40,1	

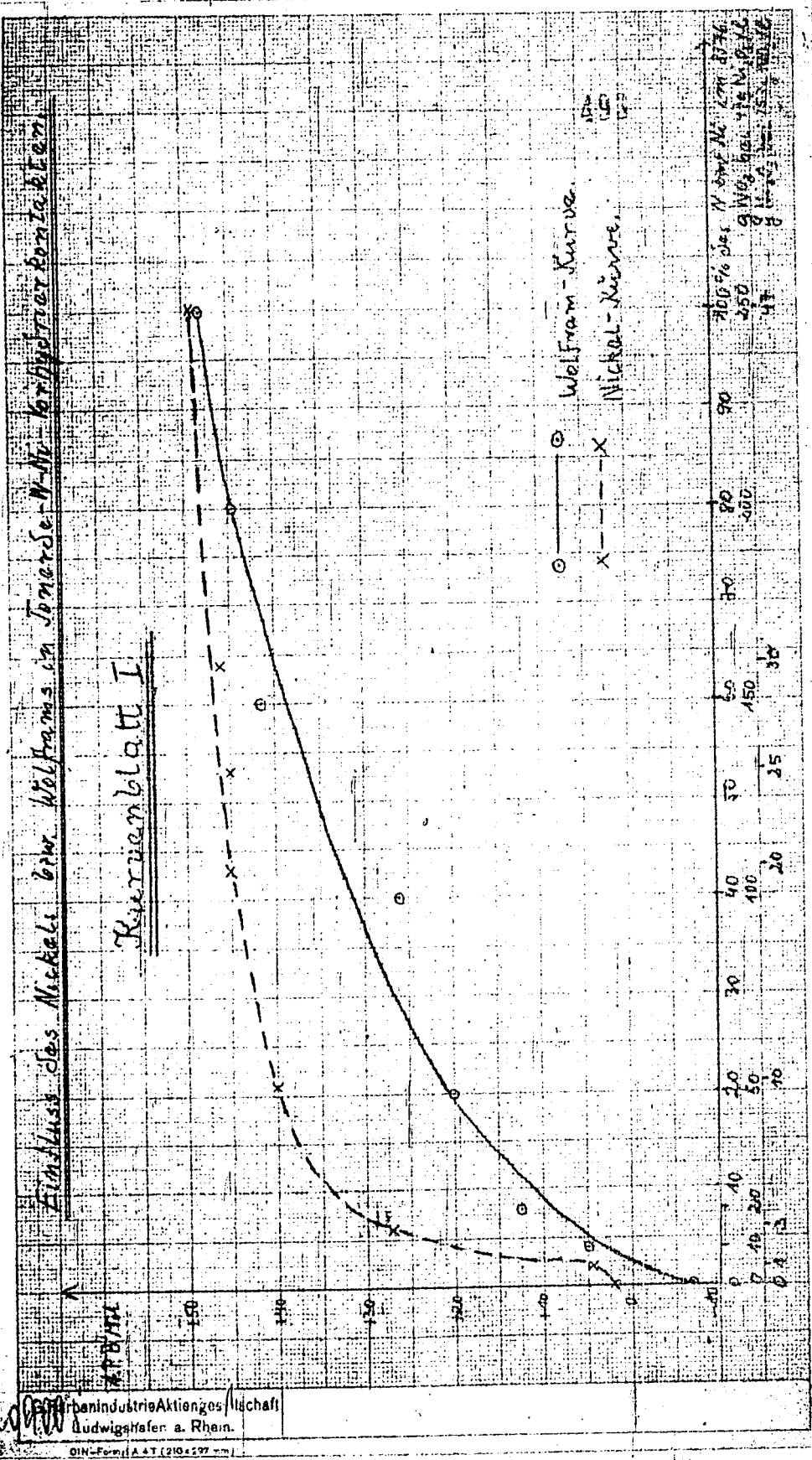
Tabella IV.

Einfluss der Braatzes von Nickel durch Eisen im B376 + 7846 + 390
 8200 + 253 g. NiO_3 /Ltr. + 2 g. Ni_2O_3 /Ltr. + (47 - 1) g. Ni_2O_3 /Ltr.
 geschmolzen.

X	K.No.	Vers.- No.	Schütt- gewicht Kontakt	Anfall			B-Mittelöl			Bemerk.
				S.G.	A.P.	1-180	A.P.	Phenole	Bea. 2	
47	8376 ¹⁾	560	0,83	846	45,5	25	46,0	0,01	3,4	1) 1 218
47	8376 ¹⁾	575	0,80	850	48,0	23	49,0	0,02	3,6	
45	8875	561	0,63	842	49,0	26	49,5	0,03	4,3	
45	8875	576	0,95	843	50,0	25	51,0	0,02	3,9	
40	8876	562	0,83	842	48,0	25	48,5	0,01	12,6	
20	8876	577	0,83	845	48,0	24	49,0	0,03	15,1	
30	8877	564	0,80	850	40,5	25	41,0	0,03	16,0	
20	8885	565	0,90	865	28,0	23	28,5	0,02	39,4	
10	8886	566	0,77	893	+9,0	22	10,0	0,03	86,5	
2	8887	567	0,70	893	-5,5	21	-6,0	0,02	454,0	
2	8887	578	0,70	900	-3,0	18	-4,0	0,04	431,8	
0	8888	569	0,70	898	-4,5	21	-5,0	0,07	790,0	
0	8888	579	0,70	902	-5,0	19	-5,0	0,05	668,1	

Einfluss des Nickels bzw. Wolframs in Tonerde-Ni-Kohlenstoffkontakten

Kurvenblatt I



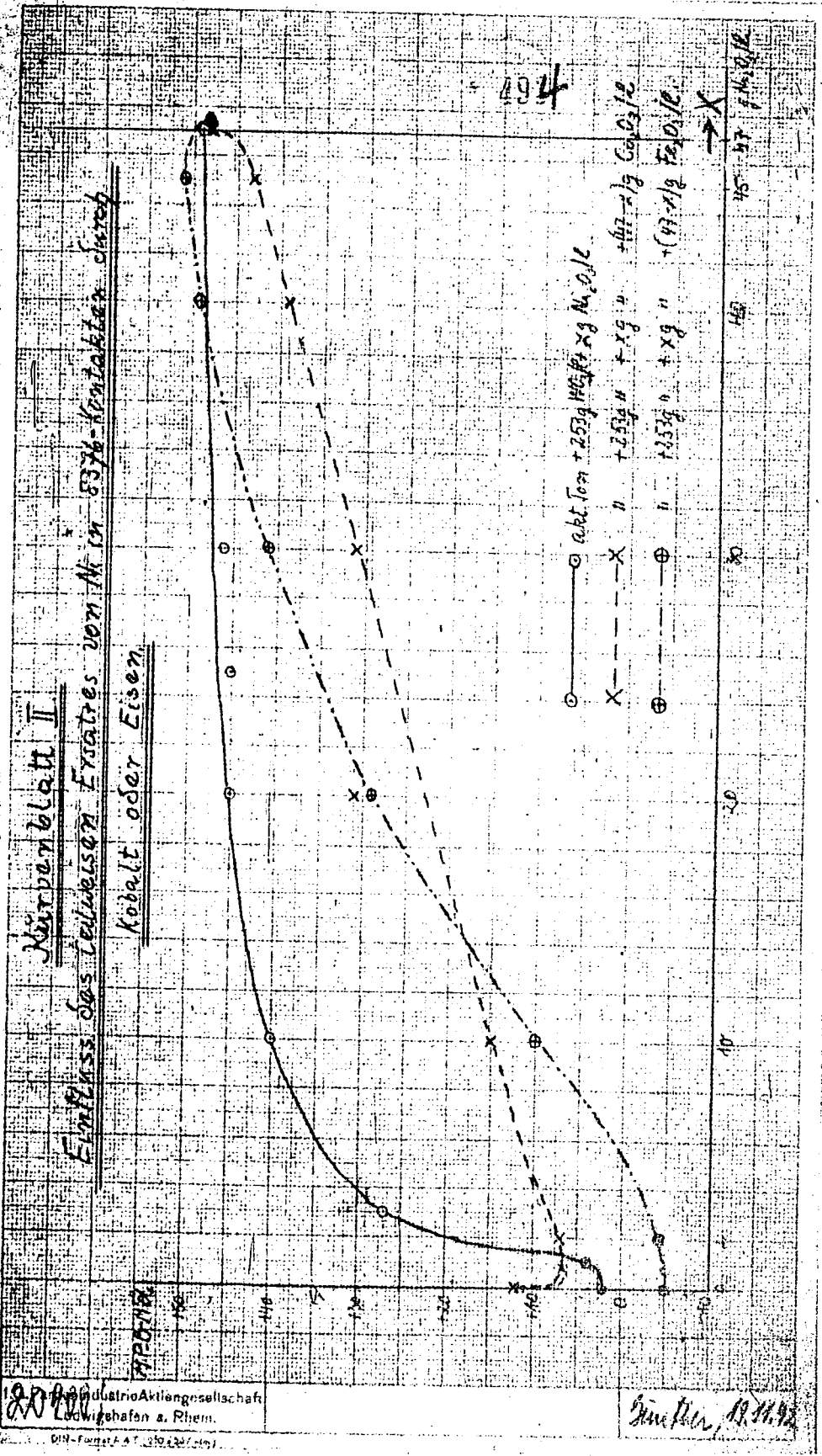
IndustrieAktien-Gesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Form A 47 (210x297 mm)

Märchenblatt II

Einfluss des Eisens Erstarres von Ak in 8376-Kontakten durch

Kohalt oder Eisen



IndustrieAktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Stuttg., 19.11.92

DIN-Format A 4 (250 x 350 mm)

TITLE PAGE

14. Prüfung von 8376-Kontakten für die Weisserdefabrik sowie Entwicklung neuer Vorhydrier-Kontakte in 200 ccm -Ofen.
Testing of 8376 catalysts for the terra alba factory as well as development of new prohydrogenation catalysts in the 200 cc furnaces.

Frame Nos. 495 - 498

Hochdruckversuche
Lu 558

Fr. Dr. Erling

495
12. Okt. 1942 Gth/FB

14) Prüfung von 8376-Kontakten für die Weisserdefabrik sowie Entwicklung neuer Vorhydrier-Kontakte in 200 ccm - Ofen.

Zusammenfassung.

- 1.) Die 8376-Produktion Fässer 754-993 der Weisserdefabrik Lu wurde in 6 Chargen geprüft. Alle 6 Chargen waren von guter bis sehr guter Hydrier- und Raffinationsaktivität. Ein herausfallender Wert beruht vermutlich an einer Betriebsstörung.
- 2.) Bei der Prüfung verschiedener Partien mit chlorhaltigen Steinkohleverflüssigungsmittelöl zeigte sich stets starkes Abklingen. Bei wiederholter Prüfung mit chlorfreiem Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl zeigte sich kein Abklingen. Dies bedeutet, daß der 8376 chlorempfindlich ist, sofern das Abklingen nicht ein sekundärer Effekt von Verstopfungen (durch Ablagerung von H_2O) ist.
- 3.) Auftränken des Nickels bei der 8376-Herstellung als Nickelsulfat anstatt, wie bisher, Nickelacetat, beeinträchtigt die Wirksamkeit des Kontaktes nicht.
- 4.) Besonders gute Hydrierergebnisse wurden mit einem 8376-Kontakt (K.No. 8829) erzielt, der durch Zusatz von 1% 5058-Staub zur 8376-Masse vor dem Füllen erhalten worden war.
- 5.) Versuche mit 8376-Kontakten, die durch kalte bzw. heiße gemeinsame Al-W-Fällung erhalten wurden waren, und die in den 30 ccm-Bleibadöfen sehr gute Ergebnisse gegeben hatten, sind in 200 ccm-Ofen in Arbeit. Soweit bisher Ergebnisse vorliegen, bestätigen sie die Ergebnisse der Bleibadöfenversuche.

Gemeinsam mit :

- Dr. Peters
- Dr. Grassl
- D'Ch. Trofinow
- Dr. Fürst
- Dr. Wittmann

gez. Günther
v. Fünser

31773

496

A) Prüfungen von 8376-Kontakten für den Weisserbetrieb.
(vgl. Tabelle I).

Die Produktion der Fässer 754-993 wurde in 6 Chargen geprüft. Die Hydrieraktivität war bei allen Chargen gleichbleibend gut bis sehr gut. Bei der Raffinationsaktivität fällt (sowohl in Phenol- als auch N-Raffination) die Partie 874-913 heraus. Es muß angenommen werden, daß dies auf einer Störung oder einem Bedienungsfehler am Ofen gerade während der zur Untersuchung gegebenen Schichten beruht. Bei allen übrigen Partien war die Raffinationsaktivität mit meist unter 0,02% Phenolen und unter 5 mg H_2 /l O_2 gut bis sehr gut.

Einige der Partien waren zuerst mit einem chlorhaltigen Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl geprüft worden (0,07% O_2). Bei meist guter Anfangsaktivität zeigten sich stets schon nach wenigen Tagen fortlaufend schwerere Schädigungen der Hydrieraktivität.

Die geprüften T-Fillen, die aus etwa demselben Kontaktstaub wie die Partien hergestellt sind, haben infolge anderer Pressung höheres Schüttgewicht und demnach auch höhere Benzolkonzentration an W und Ni, was auch in besonders guten Hydrieraktivitäten (A.P.) zum Ausdruck kommt.

Ein aus Kammer 501 am 21.11.1941 ausgegebene 8376-Kontakt, der vom 30.9.-29.10. im Betrieb gewesen war, hatte deutlich verringerte Hydrieraktivität gegenüber dem entsprechenden Frischkontakt (Blatt 4415). Er gab B-Mittelöl mit A.P. 43 gegenüber 47-48 beim Frischkontakt. Seine Raffinationsaktivität war ebenso gut wie beim Frischkontakt.

B) Entwicklung neuer Vorhydrierkontakte.

Teilweise noch nicht abgeschlossene Versuche. vgl. Tab. IX.

a). Herstellung von 8376-Kontakten durch Tränken mit Nickelsulfat anstatt mit Nickelacetat bringt betriebliche Vorteile in der Weisserdefabrik. Von Einfluß auf die Qualität der Kontakte ist diese Maßnahme nicht. - Zusammenpressen von nickelgetränkter Tonerde und 5058 führt nicht zu einem brauchbaren 8376-Kontakt.

b). Von Zusatz von 5058-Staub zu 8376 wurde entsprechend der Erhöhung der Wolframbkonzentration im fertigen Kontakt eine geringe Verbesserung der Hydrier- und Raffinationsaktivität erwartet. Die Steigerung der Hydrier- (? und Raffinations-) Aktivität scheint aber wesentlich größer zu sein, als erwartet wurde, besonders bei dem Kontakt mit 1% 5058-Zusatz (K No 8829). Vor allem wurde dadurch eine beträchtliche Erhöhung der Benzolierbarkeit von bei niedriger Temperatur (21 MV) vorhydriertem Produkt erreicht. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Bei den Leerstellen in der Tabelle liegen die Untersuchungsergebnisse noch nicht vor. Zur Zeit wird mit einer zweiten Labor-Herstellung und einer technischen Herstellung des Kontaktes 8829 geprüft, ob die erhaltenen Ergebnisse reproduzierbar sind.

0). Ein durch gemeinsame kalte Al-W-Fällung hergestellter 8376-Kontakt (K No 8806) hydrierte ebensogut wie normaler 8376. Bei dem entsprechend durch heiße Fällung hergestellter Kontakt (8807) war die Hydrieraktivität wesentlich geringer. Jedoch hatten beide Kontakte eine etwa gleiche, sehr gute Raffinationsaktivität. Dies wurde in Versuchen in 30 com-Bleibadöfen festgestellt und bereits im Bericht 20 5801 mitgeteilt. In Versuchen im 200 com-Ofen konnte bisher die Ergebnisse hinsichtlich Hydrierwirkung bestätigt werden. Raffinationswerte stehen noch aus. Die Benziniierung des 8806-B-Mittelöls ist angelaufen. Das Öl verhält sich dabei wie ein normales 8376-B-Mittel-Öl.

Tabelle I.

8376-Prüfungen für die Weiserafabrik.

Kontakt, Faas ----- bis -----	Schüttgew.	Ofen/Blatt	% -150	Mittelöl 150°C			Urteil
				A.P. °C	Phenole %	Bas.Zahl mg NH ₃ /l	
754 - 793	0,71	15/4732	8	49	a. 0,02	2,4	s. gut
794 - 833	0,69	17/4784	9	47	0,11	4,5	gut
834 - 873	0,70	16/4802	7	46	u. 0,02	0,8	gut
874 - 913	0,71	15/4775	7	47	0,20	42,5	AP gut
914 - 953	0,70	16/4783	8	49	u. 0,02	4,9	Raffschlöt
954 - 993	0,69	17/4799	9	49	u. 0,02	0,7	s. gut
T Pi I 4972	0,88	1/4608	8	49	u. 0,02	1,4	s. gut
T Pi J 249	1,02	21/4695	9	50	u. 0,02	2,4	s. gut
Ausbau Ka 501 vom 21.11.41	0,87	325/4525	7	43	0,04	0,9	AP mäßig

Tabelle II.

Entwicklung neuer Vg-hydrrierkontakte.

Kontaktsammensetzung	K.No	Ofen/ Blatt	Temp. (M)	P-1500 i. Abstr.	B-Mittel A.P. Phenole %	Bes. Zahl mg NH ₃ /l	Densimeter barkeit	Bemerkungen
8376 über H1504 (Labor- herst. (techn)	8782 8376/3414	18/4688 17/4758	22,5 22,5	8 7	46 41	2,9 -	- -	
do (techn) i. Lab. nachgeschw.	8376/3431	17/4769	22,5	7	47	4,6	-	Vers. nicht einwandfrei
8376 aus H1 auf Tonerde + 5058	8824	20/4748	22,5	9	26	-	-	
normaler 8376	8376/34972 8376/34972	1/4608 1/4608	22,5 20,9	8 9	50 46	7,3 7,4	601) 351)	1) vgl. Bericht 20 6811
" +145058 / jeweils gemein-	8829 8829	19/4800 19/4800	21,0 19,6	8 8	53 ca42	-	ca652)	2) nach 4 Tagen
+645058, aus ge- +1045058, pilitt	8822 8790	19/4770 17/4725	21,0 21,0	5 8	51 52	1,0 20,9	- 39	
8376 über Gemeins. kalte Al-W-Fällung	8806	15/4801	22,5	8	48	-	ca553)	3) nach 3 Tagen
8376 über Gemeins. heiße Al-W-Fällung	8807	15/4830	22,5	10	ca40	-	-	

TITLE PAGE

15. Über den Kontakt 7846 W 250:
The catalysts 7846 W250.

Frame Nos. 499 - 503

15) Über den Kontakt 7846 W 250.

Nachdem 7846 ($Al_2O_3 - MoO_3 - NiO$) im halbertechnischen Versuch in Lu bei der Vorhydrierung gute Ergebnisse gezeigt hat, wurde dieser Kontakt in Scholven eingebaut und mußte nach 2-3 Wochen wegen vollständigen Versagens der Kammer ausgebaut werden. Da die Kammer verschiedene techn. Mängel aufwies konnte die Ursache des Versagens nicht einwandfrei festgestellt werden. Die Nachprüfung in der Kleinapparatur ergab, dass 7846 in der ursprünglichen Form (ungeschwefelt) zwar in der Kleinapparatur genügend, im technischen Betrieb aber noch nicht ausreichend aktiv ist. Der Grund liegt darin, dass in den Kleinversuchen der Kontakt beim Anfahren sich genügend schnell schwefelt und in seiner Aktivität zunimmt, im technischen Betrieb aber auf seiner ursprünglich ungenügenden Aktivität stehen bleibt. Für den nächsten Versuch, der in Leuna anlieft, wurde der Kontakt 7846 deswegen in geschwefelter Form eingesetzt. Dieser Kontakt lief darauf in Leuna ca. 8 Monate und zeigt jetzt Abklingen im A.P. bei noch guter Raffination der Phenole und N-Basen.

Nachdem die Notwendigkeit der Schwefelung von 7846 erkannt wurde, sind wir sofort an den Ersatz von Mo durch W herangegangen. Da beim Arbeiten mit W in Mengen, die dem Mo-Gehalt äquivalent sind, die Tränkung der akt. Tonerde mit Ammoniumwolframat zu technischen Schwierigkeiten geführt hat, (grosse Mengen an Abfallkörnung, die schon beim 7846 die Herstellung des Kontaktes aus Oppauer Tonerde in Frage stellten), wurde der 7846 W 250 auf der Sulfattonerie entwickelt. Diese Tonerde lässt sich bedeutend besser verformen und ergibt einen Kontakt mit einwandfreier Festigkeit. Bei der ersten technischen Herstellung von 7846 W 250 für die Großapparatur Lu war die gepillte und aktivierte Tonerde mit MoO_3 als Ammoniumwolframat und Ni als Nickelacetat getränkt worden. Der in der Tränkapparatur getrocknete Kontakt, wurde darauf im senkrechten elektr. Ofen geschwefelt. Diese Behandlung ist an eine gewisse Temperatur und Verweilzeit gebunden, sodass bei niedrigerer Temperatur oder verkürzter Verweilzeit Kontaktpartien anfallen, die geringere

Aktivität aufweisen (niedrigerer A.P. des Anfalls). Nach der Schwefelung wird der Kontakt von halben Pillen und Staub abgeseibt. Der Abfall konnte nach dem Mahlen nochmals gepillt werden und ergab nach nochmaligem Behandeln im senkrechten Ofen einen in der Aktivität und Festigkeit einwandfreien Kontakt. Die zweite Nachbehandlung im senkrechten Ofen ist durchaus notwendig, da der nochmals gepillte Kontakt sonst bei Berührung mit Wasser zerfällt, oder zu mindestens stark in der Festigkeit nachlässt.

Da bei der technischen Herstellung das einwandfreie Absieben von halben Pillen nicht ohne weiteres gelungen ist und der Kontakt immer wieder halbe Pillen aufwies, wurde dazu übergegangen den ganzen Anfall (ganze und halbe Pillen) nach der ersten Schwefelung zu mahlen, nochmals zu pillen und im senkrechten Ofen nachzubehandeln. Bei dieser Arbeitsweise fällt ein gleichmäßig aussehender Kontakt mit glänzender schwarzer Oberfläche an. Der nur einmal gepillte Kontakt hatte durch die Tränkung der fertigen Pillen nur eine matte schwarze Oberfläche.

Was die absolute Festigkeit des K. 7846 W 250 betrifft, so darf seine Festigkeit nicht mit der Festigkeit von 5058 verglichen werden. Ersten hat der Kontakt 7846 W 250 ein Schüttgewicht von ca. 1,0 gegenüber 2,5 - 2,7 von 5058; zweitens nimmt die Festigkeit durch die Nachbehandlung entsprechend dem Kontakt 6434 noch zu. Es ist deswegen richtiger die Festigkeit von 7846 W 250 eher mit der des K. 6434 zu vergleichen, da die beiden Kontakte ausser WS_2 ähnliche Träger oder richtiger gesagt aktive Komponenten (Al-Silicat und akt. Tonerde) enthalten. In beiliegenden Tabellen sind die Festigkeiten von 5058; 6434, 7846 W 250 und 7935 (= 7360 L auf Sulfattonerde) angeführt. Für 5058 ist die mittlere Festigkeit von 250-270 kg/cm^2 die normale, die normale Abnahme der Festigkeit bei 5058 beträgt ca. 15-30 %, bei manchen technischen Ausbauten ist die Abnahme der Festigkeit noch größer. Die normale mittlere Festigkeit von 6434 liegt bei ca. 200-220 kg/cm^2 , schwankt aber in weiteren Grenzen als bei 5058; Kontaktpartien mit bedeutend geringerer Festigkeit zeigten beim Großbetrieb keinen Anlass zu Beschwerden. Der ausgebaute Kontakt 6434 zeigt manchmal eine ziemlich starke Abnahme, manchmal aber auch eine merkliche Erhöhung der Festigkeit, was mit dem Abbinden des silicatischen Trägers bei hohen Temperaturen in Zusammenhang steht. Die mittlere Druckfestigkeit von 7846 W 250 liegt ebenfalls bei

200-230 kg/cm² und schwankt zwischen 160-350 kg/cm² von einigen wenigen Fällen der besonders hohen (über 500 kg/cm²) und abnorm niedrigen Werten (von 115-120 kg/cm²) abgesehen. Die Abnahme der mittleren Festigkeit bei den Versuchen der Kleinapparatur war beträchtlich (von 326 kg/cm² auf ca. 200 kg/cm²). Auch der Einbau der Kammer 501 zeigte eine Abnahme der mittleren Festigkeit um 33%. Ob diese Abnahme auch bei dem 2-mal gepillten auftritt, müssen die ersten Ausbaubefunde in Leuna und Pölitze zeigen. Vergleicht man dazu die Festigkeit von 7935 (akt. Tonerde + MoO₃), so liegt im allgemeinen die Festigkeit dieses Kontaktes etwas über der von 7846 W 250 und zwar bei 230-250 kg/cm². Der gebrauchte 7935 nimmt ebenfalls in der Festigkeit um 30-40 % ab, was wahrscheinlich durch das öftere Regenerieren im DED-Ofen im Zusammenhang steht. Wenn nicht mit HF, Wasser oder schweren Ölen bei hohen Temperaturen über den Kontakt gefahren wurde, konnte bis jetzt kein Kontaktzerfall beobachtet werden. In diesem Zusammenhang muß die Eigenart der Tonerdekontakte, besonders des 7935, erwähnt werden, die darin besteht, dass die Druckfestigkeit durchaus nicht die Festigkeit gegen das Brechen anzeigt. Ein Kontakt mit einer Druckfestigkeit von 300-350 kg/cm² kann manchmal leichter in den Fingern zerbrochen werden als einer mit der Festigkeit von 200 kg/cm². Es muss allgemein bei der Beurteilung der Festigkeit von tonerdehaltigem Kontakt berücksichtigt werden, dass zum Unterschied von der 5058-Pille, die durch Pressen von 5058-Pulver unter hohem Druck entsteht und keine Nachbehandlung erleidet, bei 7935 und auch bei 7846 W 250 noch eine thermostatische Nachbehandlung folgt, welche die Pille erst dauerhaft vorfestigt. Diese Nachbehandlung bewirkt wohl ähnlich wie bei 6434 ein Aneinanderhaften oder event. Zusammenbacken der sonst nur locker zusammenhaltenden Teilchen. Erst durch diese Nachbehandlung wird die Pille wasserfest. Das Zustandekommen der Festigkeit der Pille von 5058 oder 6718 ist somit ganz verschieden von dem Zustandekommen des Gerätes einer 6434-7846 W 250 - oder 7935 Pille.

Hinsichtlich dem Unterschied in der chemischen Kontaktwirkung von 7846 W 250 gegenüber dem 5058 ist zu sagen, dass 7846 W 250 bei höherer Temperatur (21,5-22 MW) zur vollen Auswirkung kommt. Erst bei dieser Temperatur beteiligt sich auch die Tonerde an der Reaktion und wirkt als eine Kontaktkomponente. Bei tieferen Temperaturen bleibt sie aber nur als Träger für WS₂ an der Reaktion unbeteiligt. Die Raffinationswirkung des 7846 W 250 gegenüber den Phenolen und H-Basen ist sehr gut, dagegen wird gar keine Aufspaltung und eine gegenüber 5058

geringere Aufhydrierung der höheren Kohlenwasserstofffraktionen (Hydrierwerke Pölitz) beobachtet, sodass die im Einspritzprodukt anwesenden hochmolekularen Kohlenwasserstoffe ungespalten und nicht aufhydriert durchgehen und bei der folgenden Benzinierung über 6434 den Kontakt schädigen. In Lu wurde festgestellt, (Gruppe Dr. Peters) dass die im Anfall des 7946 W 250 erscheinenden Benzinanteile nur aus der Aufhydrierung von Phenolen und N-Basen abstammen und nicht durch Spaltung entstehen. Diese Verminderung der Spaltung von WS_2 durch Tonerde liegt wohl in der Wirkung der basischen Komponente auf Spaltwirkung von WS_2 , die ja wie bekannt durch die basische Reaktion stark zurückgedrängt wird (Na-Spuren oder auch Ni-Zusatz bei 6718). Dagegen begünstigen saure Träger sehr stark die spaltende Wirkung von WS_2 (K. 6434). In diesem Falle werden aber nur saubere Produkte (frei von Phenolen und Basen) gut gespalten. Will man im Falle der Vorhydrierung hauptsächlich raffinieren und nur wenig spalten oder aufhydrieren (vorwiegend in den höheren Fraktionen), so muß ein Mittelweg gegangen werden und nach einem schwach sauren Träger gesucht werden. Es wird z. Zt. versucht anstatt reiner Tonerde, Tonerde + MgO-behandelte mit Flußsäure angeätzte Bleicherde, Tonerde + $AlPO_4$, $AlPO_4$, Mg-Silicat (da weniger spaltend in den unteren Fraktionen als 6752) + Tonerde anzuwenden um bei gleicher Refinement einen in den oberen Fraktionen stärker spaltenden oder wenigstens stärker hydrierenden Kontakt zu finden.

gez v. Finer

Festlegungen 7846 W 250

502

Pass Nr.	klein	mittel	groß
1-15	160	246	425
16-51	116	170	265
1-30 Abfall	209	274	310
31-76 "	243	287	382
52-86 "	138	174	222
87-116 Abfall	266	328	425
117-156	265	354	530
87-121	159	240	339
157-196	202	232	313
197-236	160	218	297
237-261	228	283	424
262-301	117	195	222
302-373	169	216	275
374-413	148	206	273
414-453	159	222	313
454-493	253	301	323
494-513	170	201	273
514-553	170	181	307
554-593	212	304	371
594-633	222	273	363
634-673	180	241	313

K. 501

Einbau 19.9.41	190	260	320
Ausbau 21.11.41	120	175	212

10 mm Pillen

Journ.Nr.	Ofen Nr.	Einbau	Ausbau	Ausbau-festigkeit:		
				klein	mittel	groß
4812	322	19.2.41	25.2.41	141	176,2	235
"	15	11.2.42	3.3.42	117,5	192,7	246,7
<u>K-Pillen:</u>	323	27.2.42	14.3.42	164,5	225,6	258,5
"	15	2.3.42	8.3.42	188	204,4	281
<u>4812 = Einbau</u>				211,5	326,6	427

Druck - Festigkeiten

503

K. 5058

Fass Nr.	klein	mittel	groß
703-742	160	243	370
743-782	223	289	329
783-822	180	269	350
823-862	212	276	360
863-902	202	270	340
903-942	191	258	318
943-982	222	251	297
983-1022	185	246	329
1023-1062	191	291	307
1063-1102	224	282	350

K. 501

Fass Nr.	klein	mittel	groß
Einbau 31.8.38	233	260	291
Ausbau 16.1.39	132	150	164
Einbau (starke Abn. d. Festigk.) 18.8.37	265	291	318
Ausbau 17.12.37	220	265	360

(normal)

K. 6434

Fass Nr.	klein	mittel	groß
7526-7565	95,5	129	180
7566-7605	138	227	307
7606-7645	140	222	265
7646-7692	90,6	107,8	117
7693-7717	106	125	159
7718-7757	74,2	106	127
7758-7797	106	178	244
7798-7837	106	132	180
7838-7877	138	194	233
7878-7917	159	200	255
7923-7950	201	289	382
7951-7967	212	277	371

K. 501

Fass Nr.	klein	mittel	groß
Einbau XXXXXXXX 14.10.40	244	294	415
Ausbau 19.2.41	240	340	425
Einbau 2.2.39	230	320	370
Ausbau 15.12.39	190	220	300

K. 7935

Fass Nr.	klein	mittel	groß
1-13	201	290	445
15-29	170	316	435
30-69	190	310	455
70-109	212	327	415
110-121	275	312	392
122-134	148	216	286
135-177	160	210	255
178-217	106	216	318
218-257	201	237	274
258-297	159	219	371
298-337	190	256	424
338-377	201	279	339
378-417	211	276	371
418-457	148	232	371

K. 504

Fass Nr.	klein	mittel	groß
Einbau 17.7.41	169	275	424
Ausbau 10.9.41	180	280	315

(7 kg Staub unter 2 mm,
590 g. Pillen)

TITLE PAGE /

16. Über die Wirkung von W, V, Ni, Co
und Fe als aktive Komponenten auf
Tonerde-Vorhydrierkontakten.
The effect of W, V, Ni, Co,
and Fe as active components of
alumina prehydrogenation
contacts.

Frame Nos. 504 - 512.

8

23. Mai 1942 Gth/Pr. *58d*

16) Über die Wirkung von W, V, Ni, Co und Fe als aktive
Komponenten auf Tonerde-Vorhydrierkontakten.

Zusammenfassung:

- 1.) Durch Variation der Mengen aktiver Zusätze auf Tonerde und Prüfung der so erhaltenen Kontakte unter Vorhydrierbedingungen wurden die Gesetzmässigkeiten über den Einfl. d. dieser aktivierenden Zusätze auf die Hydrier- (und Raffinations-) Aktivität der Kontakte erhalten.
- 2.) Die Versuche wurden in 30 cm-Elektrolysen durchgeföhrt. Ihre Ergebnisse sind hinsichtlich Hydrieraktivität gut reproduzierbar.
- 3.) Steigende Menge ($WO_3 \cdot Ni_2O_3 = 5 : 1$) im Bereich 150 - 600 g pro Ltr. Kontakt bewirkt eine zuerst steilere, später schwächere Steigerung der Hydrieraktivität. Raffinationswerte wurden nicht bestimmt.
- 4.) Tonerde-W- bzw. Tonerde-W-V-Kontakte haben nur sehr geringe Hydrier- und Raffinationswirkung. Schon durch Zugabe geringer Mengen Ni werden grosse Effekte erzielt. Weitere Mengen Nickel bringen dann weitere geringe Steigerungen der Hydrierwirkung.
- 5.) Bei Gegenwart von Ni oder Ni + V auf Tonerde bewirkt steigender Wolfram-Gehalt im Gebiet 150-250 g WO_3 /Ltr. Kontakt ein relativ schwaches Ansteigen der Hydrierwirkung (Abfallpunkt 43 auf 47).
- 6.) Zusätzliches Vanadin zu Tonerde-W-Ni- bringt aus mindestens keine Verbesserung der Hydrierwirkung.
- 7.) Vanadin kann in Tonerde-W-Ni-Kontakten weder das Kobalt noch das Nickel auch nur teilweise hinsichtlich Hydrier- (und Raffinationswirkung ?) ersetzen.
- 8.) Ersetzt man in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt das Nickel durch Kobalt, so geht die Hydrierwirkung fast ganz verloren, die Raffinationswirkung bleibt aber weitgehend erhalten. Zusätzliches Eisen zu Tonerde-W-Ni scheint eine schwache Desaktivierung des Kontaktes hinsichtlich Hydrierung zu bewirken.
- 9.) Mit zwei Kontakten, die sich von 8376 nur dadurch unterscheiden, dass sie im Träger noch etwas Kieselsäure enthielten, wurde im Abstreifer eine etwas höhere Benzinkonzentration als bei Kontakt 8376 (reiner Tonerdeträger) gefunden.

Gemeinsam mit

Dr. Peters Dr. v. Finer
" Günther " Fürst
" Rotter " Wittmann
D.Ch. Prof. Dr. G. Wittmann

gez. Günther

20296

In Zusammenarbeit mit Herrn v. Finer wurde eine grössere Anzahl Vorhydrierkontakte auf Tonerdebasis hergestellt und in 30 ccm-Bläbädern geprüft. Im einzelnen wurden folgende Versuchsreihen durchgeführt:

- 1.) Der Einfluss steigender Mol. A ($WO_3 + Ni_2O_3$) bei gleichbleibendem Verhältnis der Komponenten ca. 5:1 auf aktiver Tonerde.
- 2.) Der Einfluss steigender Mengen Ni_2O_3 bei Gegenwart von
 - a) 253 g WO_3 /Ltr.
 - b) 150 g WO_3 /Ltr. + 25 g V_2O_5 /Ltr. auf aktiver Tonerde.
- 3.) Der Einfluss steigender Mengen WO_3 bei Gegenwart von
 - a) 47 g Ni_2O_3 /Ltr.
 - b) 25 g Ni_2O_3 /Ltr. + 24 g V_2O_5 /Ltr. auf aktiver Tonerde.
- 4.) Der Einfluss steigender Mengen V_2O_5 bei Gegenwart von 150 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3 auf aktiver Tonerde.
- 5.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni_2O_3 durch die gleiche Gewichtsmenge V_2O_5 in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.
- 6.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des WO_3 durch die äquimolare Menge V_2O_5 (ein W durch zwei V ersetzt) in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.
- 7.) Der Einfluss teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni_2O_3 durch äquivalente Menge Fe_2O_3 oder Co_2O_3 in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.
- 8.) Eine Anzahl weiterer Kontakte wurde in stichprobenartigen Einzelversuchen geprüft.

Die Ergebnisse der Reihen 1) und 2a) stammen aus älteren teilweise schon zusammengestellten Versuchen, bei denen noch nicht die Basenzahlen bestimmt wurden.

In einer Serie von 4 Versuchen wurden jeweils drei der neu zu prüfenden Kontakte eingebaut, im vierten Versuch eine bestimmte Charge 8376 als Standard- bzw. Vergleichskontakt. Mit dem Standardkontakt wurde durchweg Mitteldl.-A.P. 46 bis 48 erhalten, womit eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche hinsichtlich Hydrieraktivität der Kontakte gewährleistet ist. Die Raffinationsergebnisse (Phenole, Stickstoff) sind hingegen weniger reproduzierbar und geben nur rohe Anhaltspunkte für die Raffinations-Aktivitäten der Kontakte. Die apparativ bedingte Streufehlergrenze der Basenzahlen wird auf ± 20 geschätzt. Bei einzelnen Kontakten, vor allem der Reihe 8, wurden auch interessante Ergebnisse hinsichtlich der Spaltaktivität der Kontakte erhalten.

1) Vgl. Bericht 20 190 I Gth. 21.4.42.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

1.) Der Einfluss steigender Mengen ($WO_3 + Ni_2O_3$) bei gleichbleibenden Verhältnis der Komponenten von ca. 5:1 auf aktiver Tonerde.

Vers. No.	g WO_3 /Ltr.	g Ni_2O_3 /Ltr.	Kont. No.	A.P. M'01	Basenzahl	Phenol-Gehalt	% -180 im Anfall
62	126	24	8354	42	---	0,02	---
63	169	31	8355	42	---	0,02	---
64	210	40	8356	47	---	0,02	---
(M)	253	47	8376	47	5,0	0,02	24
121	337	63	8452	46	---	0,02	---
123	422	78	8453	47	---	0,02	---
124	506	94	8454	48	---	0,03	---

Die Hydrierwirkung der Kontakte steigt mit zunehmender Menge aktives Metall und swax bis 300 g ziemlich stark, darüber nur sehr schwach. Basenzahlen wurden hier noch nicht bestimmt.

2.) Der Einfluss von steigenden Mengen Ni_2O_3 bei Gegenwart von
a) 253 g WO_3 b) 150 g $WO_3 + 25$ g V_2O_5 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 pro Ltr.	g V_2O_5 Ltr. Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. M'01	Basenzahl	Phenol-Gehalt	% -180 im Anfall
187	253	---	0	8564	9	---	---	---
204	253	---	10	8563	40	---	---	---
180	253	---	20	8551	45	---	---	---
194	253	---	25	8552	45	---	---	---
195	253	---	30	8550	46	---	---	---
203	253	---	40	8549	41	---	---	---
M.St.	253	---	47	8376	49	5,0	0,02	24
431	150	25	0	8742	-0,5	818,0	0,24	17
429	150	25	12	8741	+ 30,5	14,5	0,05	22
419	150	25	24	8740	+ 33,5	11,6	0,06	25
381	150	25	33	8705	+ 45,0	2,4	0,03	25
420	150	25	47	8689	+ 39,0	11,6	0,03	25

Die nickelfreien Kontakte sind jeweils sehr wenig aktiv. Schon sehr geringe Mengen Nickel wirken aber sehr stark, und zwar bei Gegenwart von 253 g WO_3 /Ltr. Kontakt stärker als bei Gegenwart von 150 g WO_3 und 25 g Ni_2O_3 /Ltr. Kontakt. Sofern es die Raffination zulässt (was in Versuchen in grösseren Ofeneinheiten festgestellt werden müsste), lässt sich die Hydrieraktivität im Gebiet A.P. 40 bis 50 bei Gegenwart von 250 g WO_3 /Ltr. Kontakt mit der Ni-Menge gut steuern. Vergleiche hierzu auch Kurvenblatt I.

Die Werte der Versuche 203 und 381 fallen im Ergebnis aus den Reihen heraus.

- 3.) Der Einfluss steigender Mengen WO_3 bei Gegenwart von
 a) 47 g Ni_2O_3 b) 25 g Ni_2O_3 + 24 g V_2O_5 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 pro Ltr. Kontakt	g V_2O_5 Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. M'01	Basenzahl	Phenolgehalt	% -180 im Anfall
432	150	--	47	8743	43	12,1	0,03	21
405	200	--	47	8733	43	10,0	0,12	23
H.St.	253	--	47	8376	47	5,0	0,03	24
419	150	24	25	8740	34	11,6	0,06	25
422	253	24	25	8737	45	12,6	0,03	22

Die Unsicherheit der Werte ist bei diesen beiden Reihen noch relativ hoch, da nur 3 bzw. 2 Werte vorliegen. Die Steigerung des WO_3 -Gehaltes von 150 auf 250 g/Ltr. bei Gegenwart von viel Ni hat nur wenig Einfluss auf die Hydrierwirkung. Von grösserem Einfluss ist die Zusammensetzung bei Gegenwart von wenig Ni (und V). Vergleiche auch Kurvenblatt II. Weitere Versuche in der Reihe akt. Tonerde + 47 g Ni_2O_3 /Ltr. + x g WO_3 /Ltr. sind geplant.

- 4.) Der Einfluss steigender Mengen V_2O_5 bei Gegenwart von 150 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3 auf 1 Ltr. Kontakt.

Vers. No.	g WO_3 pro Ltr. Kontakt	g V_2O_5 Kontakt	g Ni_2O_3	Kont. No.	A.P. M'01	Basenzahl	Phenolgehalt	% -180 im Anfall
432	150	0	47	8743	43	12,1	0,03	21
420	150	25	47	8689	39	11,6	0,03	25

Auch hier ist die Zahl der Versuche (2) für die Abteulung von Gesättigtheiten zu geringe. Es ist danach aber wahrscheinlich, dass zusätzliches Vanadin für einen Tonerde-Ni-Kontakt, der schon mindestens mässig gut hydriert, keine Steigerung der Hydrieraktivität mit sich bringt.

5.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni₂O₃ durch die gleiche Gewichtsmenge V₂O₅ in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.

Vers. No.	g WO ₃ pro Ltr. Kontakt	g V ₂ O ₅ Kontakt	g Ni ₂ O ₃	Kont. No.	A.P. M'Öl	Basenzahl	Phenol-gehalt	% -180 im Anfall
432	150	0	47	8743	43	12,1	0,03	21
425	150	17	30	8744	39,5	6,5	0,03	20
419	150	23	24	8740	33,5	11,6	0,06	25
426	150	30	17	8745	33,0	12,4	0,03	20
427	150	47	0	8746	-2,5	846,6	0,17	18

Die Hydrierwirkung des Ni kann durch Vanadin auch nicht teilweise ersetzt werden. Auf Kurvenblatt I sind (u.a.) die Kurven für

Reihe 2b: Tonerde + 150 g WO₃ + 25 g V₂O₅ + x g Ni₂O₃ und Reihe 5: Tonerde + 150 g WO₃ + (47-x) g V₂O₅ + x g Ni₂O₃ im selben Diagramm gezeichnet. Bei x = ca. 17 schneiden sich die Kurven. Bis zu x = 25 enthalten die Kontakte der Reihe 2b) mehr Vanadin als die der Reihe 5.), über x = 25 enthalten die der Reihe 5) mehr Vanadin als die der Reihe 2b). Es ist auffällig, daß von je zwei Kontakten, die gleich viel W und Ni enthalten und sich nur in ihrem Vanadinhalt unterscheiden, jeweils der Kontakt mit dem höheren Vanadinhalt schlechter hydriert. In der Raffinationswirkung ist mindestens Ni nicht völlig durch Vanadin ersetzbar.

6.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des W₂O₃ durch die äquivalente Menge V₂O₅ (ein W durch zwei V ersetzt) in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt.

Vers. No.	g WO ₃ pro Ltr. Kontakt	g V ₂ O ₅	g Ni ₂ O ₃	Kont. No.	A.P. M'Öl	Basenzahl	Phenol-gehalt	% -180 im Anfall
398	232	0	33	8712	45,5	6,1	0,01	24
390	203	19	33	8713	44,0	10,7	0,01	26
391	174	38	33	8714	39,0	7,8	0,01	23
392	116	75	33	8715	30,0	16,7	0,01	23
397	58	112	33	8724	8,0	114,0	0,04	20
399	29	131	33	8725	-1,5	789,6	0,11	19
400	0	150	33	8726	-8,5	2091,0	1,00	13

Weder die Hydrier- noch die Raffinationswirkung des W sind durch V zu ersetzen. Die Versuche sind neben den Kurven der Versuchsreihen 3a) und 3b) (Einfluss des W-Gehaltes bei Gegenwart konstanter Mengen Ni bzw. Ni + V) auf Kurvenblatt II aufgezeichnet. Die drei Kurven liegen nach steigendem Ni-Gehalt der Kontakte als Parameter

geordnet, annähernd parallel übereinander, und es sieht dennoch so aus, als ob das Vanadin keinen nennenswerten Einfluss auf die Hydrieraktivität der Kontakte hat. Die obigen Ergebnisse sind also vermutlich allein durch den WO₃- (und Ni-) Gehalt der Kontakte gegeben. Ersatz grösserer Mengen WO₃ durch V₂O₅ wirkt sich auch sehr ungünstig auf die Raffinationswirkung der Kontakte aus.

7.) Der Einfluss des teilweisen oder völligen Ersatzes des Ni₂O₃ durch äquivalente Mengen Fe₂O₃ oder Co₂O₃ in einem Tonerde-W-Ni-(V)-Kontakt.

Vers. No.	g WO ₃ pro Liter Kontakt	g V ₂ O ₅	g Ni ₂ O ₃	g Fe ₂ O ₃	g Co ₂ O ₃	Kont. No.	A.P. B-M'Öl	Basenzahl	Phenol-gehalt	% Ni -180 im Anfall
420	150	25	47	---	---	8689	39	11,6	0,03	25
384	150	25	23	24	---	8707	22,5	17,3	0,07	23
383	150	25	---	47	---	8706	-5,5	---	0,09	19
407	150	25	---	---	47	8735	0,5	15,8	0,10	20
419	150	25	23	---	---	8740	33,5	11,6	0,06	25

Ersetzt man in einem Tonerde-W-Ni-Kontakt das Ni durch Fe, so geht die Hydrierwirkung bei teilweisem Ersatz stark, bei völligem Ersatz praktisch vollständig zurück. Co ist nur unwesentlich besser als Eisen. Überraschend ist aber, dass der Kobaltkontakt trotz seiner geringen Hydrierwirkung die Stickstoffverbindungen zum mindesten ähnlich gut entfernt wie der Nickelkontakt. Von dem Versuch mit dem Eisenkontakt ist die Basenzahl des B-Mittels versehentlich nicht bestimmt worden. Eine Wiederholung dieses Versuchs erscheint aussichtsreich.

Beim Vergleich der Versuche 384 und 419 (dieser gehört eigentlich nicht in diese Reihe) fällt auf, daß Zusatz von Eisen zu einem Tonerde-W-Ni-Kontakt mässiger Hydrieraktivität keine Erhöhung derselben bringt, ja, vermutlich sogar eine Desaktivierung des Nickels bewirkt (mit zusätzlichem Fe ist der A.P. um 11° tiefer!).

8.) Einzelne weitere Kontakte.

Vers. No.	Zusammensetzung des Kontaktes	Kont. No.	A. P. B.-M. Anzahl	Boranzahl	Fluorchl. Gehalt	5 Bl. 180 in Ap. fall
	Bei 8376: Erläuterungen zum Kontakt					
Mittel 418	8376 Durchschn. Probe Minb. Ka 501, P. 4-G.	8376	47	5,0	0,03	24
	8376, Nass 302-373	8376	48,5	6,3	0,03	24
428	8376, Ausbau Ofen 325 vom 25-2-42, reg. + geschwefelt	8376	38	14,6	0,06	18
423	253 g WO_3 /Ltr. + 47 g Ni_2O_3 /Ltr. auf 80 Teilen Al_2O_3 und 20 Teilen SiO_2 , züs. gefällt	8739	46	7,1	0,01	27
424	253 g WO_3 + 47 g Ni_2O_3 /Ltr. auf 80 Teilen Al_2O_3 und 20 Teilen synth. Terrans (6752) gemahlen und gepresst	8739	45	9,7	0,03	30
406	8376 mit 47 g Co_2O_3 statt 47 g Ni_2O_3	8734	7,0	15,2	0,10	20
408	akt. Tonerde + 150 g V_2O_5 + 53 g Co_2O_3 /Ltr.	8736	0,0	2300,0	0,02	27

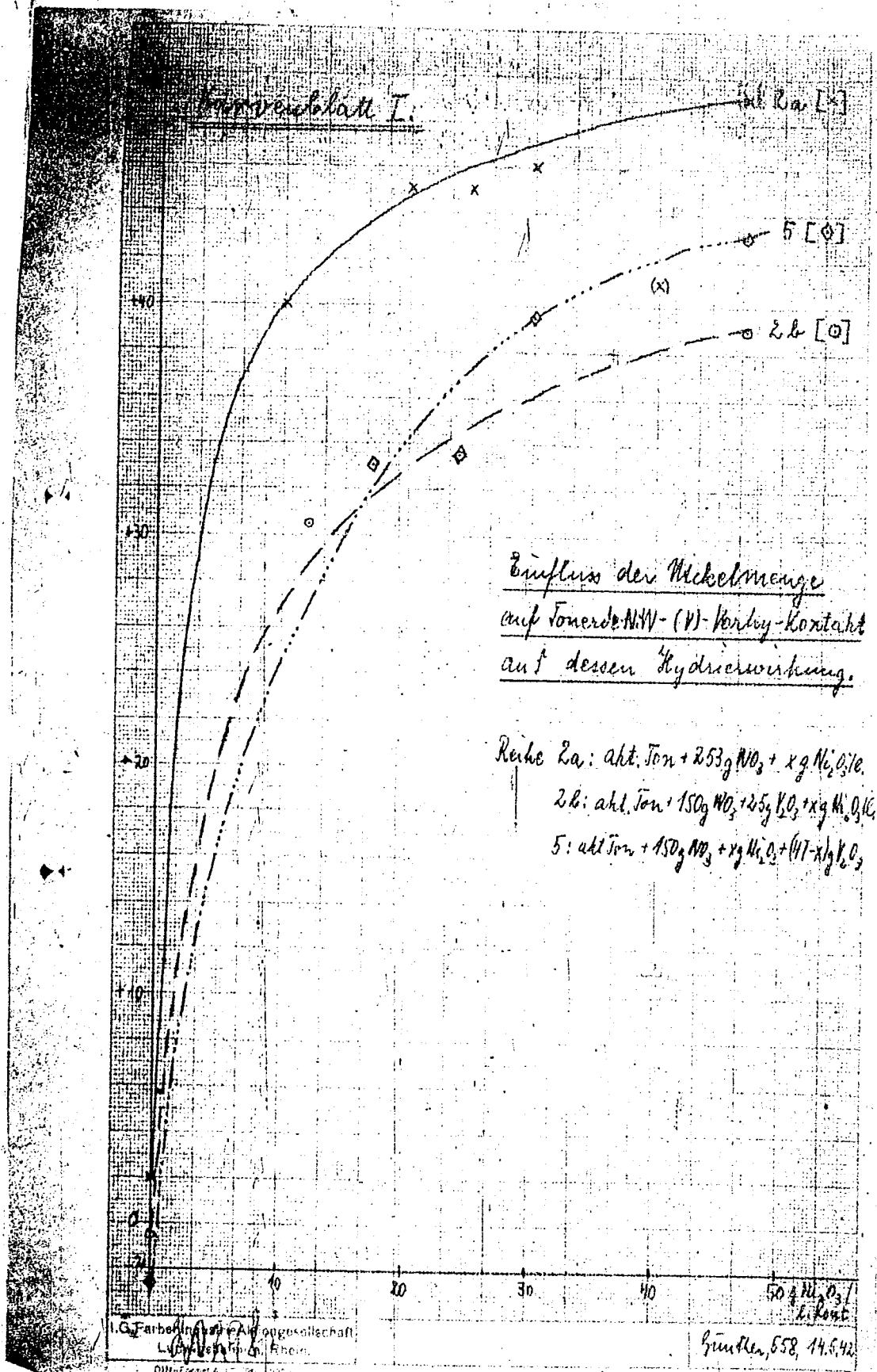
Die Partie 302 - 373 des Kontaktes 8376 ist in Hydrierwirkung und vermutlich auch Raffination einwandfrei.

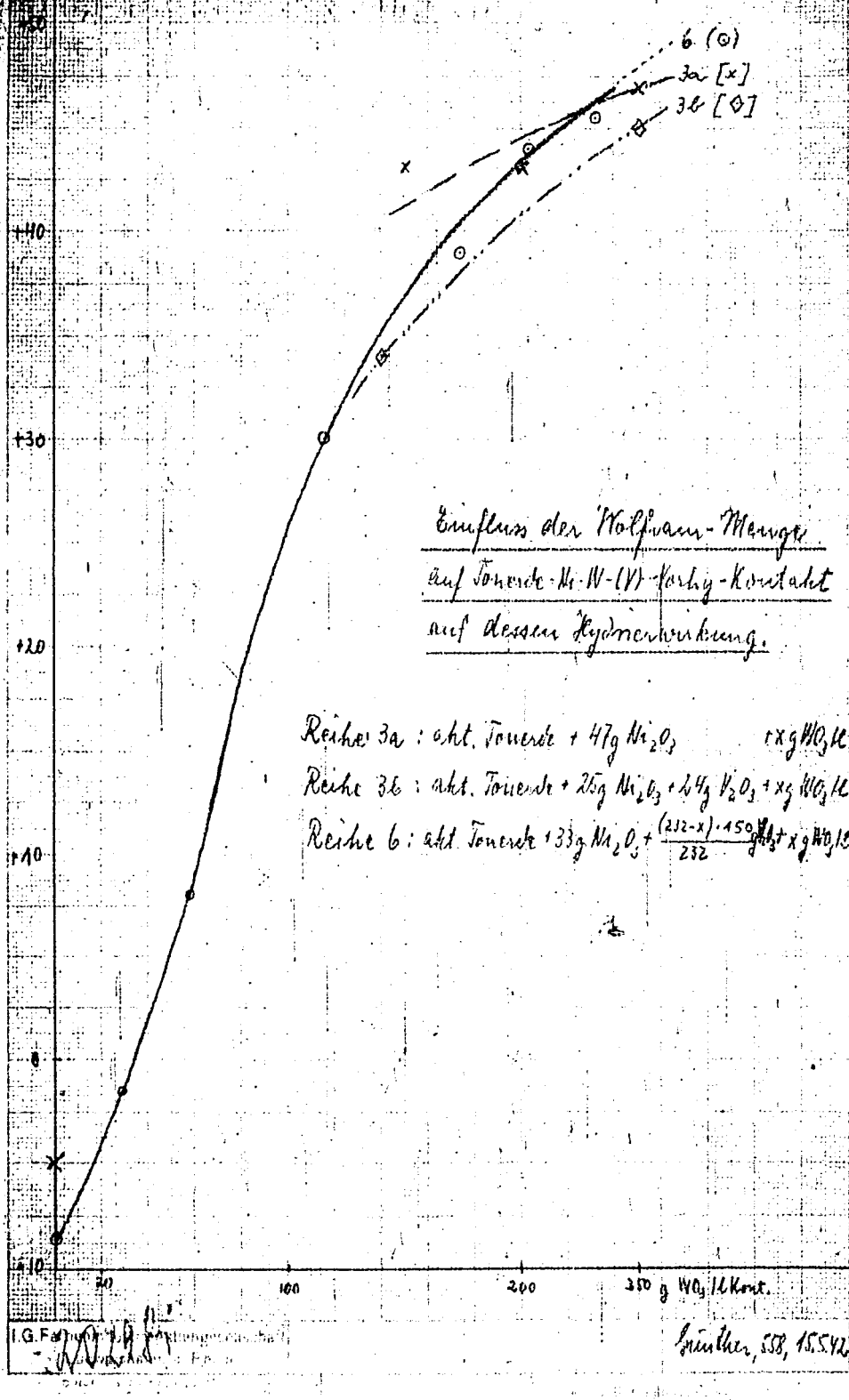
Der aus Ofen 325 am 25-2-42 ausgebaute Kontakt 8376 (T-P117) war 80 Tage mit Steinkohleschweröl gefahren und gab dann mit P. nur mehr A. P. ca. 20°C. Er wurde daraufhin regeneriert, geschwefelt und im Versuch 423 wieder gepreßt. Seine Hydrieraktivität (und vermutlich auch seine Raffinationsaktivität) sind geringer als die eines neuen 8376.

Zwei Kontakte, die sich vom 8376 nur dadurch unterscheiden, dass sie im Träger noch etwas Siliciumdioxid enthalten, gaben praktisch dieselben Hydrier- und Raffinationsergebnisse wie 8376, zeigten dabei aber etwas Spaltung (höhere Benzinkonzentration im 80 raifer).

Versuch 406 bestätigte das Ergebnis von Versuch 407 (Abschnitt 7). Durch teilweisen Ersatz des Ni durch Co im 8376 ist vielleicht eine Möglichkeit gegeben, Kontakte zu entwickeln, die bei mässiger Aufhydrierung gut raffinieren.

Ein Tonerdekontakt mit nur Vanadin und Kobalt als aktiven Komponenten war weder hydrier- noch raffinationsaktiv.





TITELSEITE

17. Prüfung neuer Vorhydrierkontakte.
 Examination of some new pre-hydrogenation catalysts.
 Frame Nos. 513 - 515 *

Hochdruckversuche
 In 558

5. März 1942 Gth/K1

① Prüfung neuer Vorhydrierkontakte.

Zusammenfassung.

Teilweiser Ersatz des Al₂O₃ im Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontakt durch ZnS bringt keinen Vorteil.

Im Bericht 19841 I (Gth., 261.1942) wurden Ergebnisse von Versuchen mit neuen Vorhydrierkontakten mitgeteilt. Die Kontakte bestanden aus Tonerde-Terrana- bzw. ZnS-Terrana-Mischträgern mit aufgetränktem WS₂ bzw. MoS₂ + NiS. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde noch eine Versuchsreihe mit Kontakten angesetzt, die aus Tonerde-ZnS-Mischträgern mit aufgetränktem WS₂ + NiS bestanden. Die Träger enthielten dabei 0, 10, 25, 33, 50, 67, 75, 90 und 100 % ZnS (Rest Al₂O₃); darauf waren jeweils 150 g WO₃ und 28 g NiO₃ aufgetränkt und die Kontakte geschwefelt worden. Der Kontakt mit 100 % Al₂O₃ als Träger ist der 7846 W 150.

Alle Kontakte dieser Reihe haben ziemlich hohe Hydrieraktivität und zeigen bei diesen kurzen Versuchen kein Abklingen. Die Hydrierwirkung nimmt mit steigendem ZnS-Gehalt (und fallendem Al₂O₃-Gehalt) im Träger schwach und gleichmäßig ab (von Anilinpunkt 43 auf Anilinpunkt 39); im selben Sinn, aber wesentlich stärker, nimmt auch die Raffinationwirkung ab (von 0,005 auf 0,022 % N im Mittel). Schon bei dem Kontakt mit 50 % ZnS im Träger ist die Raffinationwirkung (0,013 % N) ungenügend.

Handwritten signature/initials

Bei 3 Versuchen, die gleichzeitig in einem Bleibad eingebaut waren (Kontakte mit 0 bzw. 90 bzw. 100 % ZnS) versagte die Temperaturregelung und die Temperatur des Bades stieg in 5 Stunden bis auf 31 MV = 576°C an. Nach Wiedereinstellung von 22,5 MV = 434°C zeigte sich, daß der reine Al_2O_3 -W-W-Kontakt durch die hohe Temperatur nicht an Aktivität eingebüßt hatte, wohl aber die ZnS-haltigen Kontakte. Diese ergaben vor der Temperaturstörung B-Mittel 81 mit Anilinpunkt 35 bzw. 38, hinterher 21 bzw. 24.

Die Ergebnisse der Versuche sind auf Tabelle und dem Kurvenblatt im einzelnen wiedergegeben.

gez. Günther

gemeinsam mit

Dr. Peters

Dr. Graßl

Dr. Rötter

D.Ch. Trofimow

Dr. v. Fünser

Dr. Fürst

Ederde-ZnS-Kontakt mit 150g WC, und 20g Ni₂O₃ pro Liter, geschwefelt.

Vers. Nr.	Kont. Träger %Al ₂ O ₃ %ZnS	Kont. Nr.	Anilinp. Anfall		S. B.	Größere Unterrechnung					% N	AF				
			1. Tag	2. Tag		3. Tag	4. Tag	%-150	-180	-225			-300	S. B.	% Phenole	
340	100	0	8592	43	42	43	110	12	24	52	97	305	0,02	0,005	ca 44	7846 W 150
325	90	10	8677	46	41	41	112	22	25	52	97	303	0,02	0,006	44	
326	75	25	8678	40	42	39	112	12	24	50	96	310	0,02	0,006	42	
327	67	33	8679	31	36	40	106	13	25	52	97	308	0,02	0,009	39	
330	50	50	8684	39	41	44	112	12	24	51	97	308	0,04	0,013	43	
331	33	67	8685	def.	36	-	37	10	22	47	95	315	0,05	0,016	38	
332	25	75	8686	33	34	36	117	10	24	49	96	315	0,06	0,035	39	
337	10	90	8690	31	35	x)	21	-	-	-	-	-	-	-	ca 35	
339	0	100	8691	39	38	x)	24	-	-	-	-	-	0,20	0,022	ca 38	

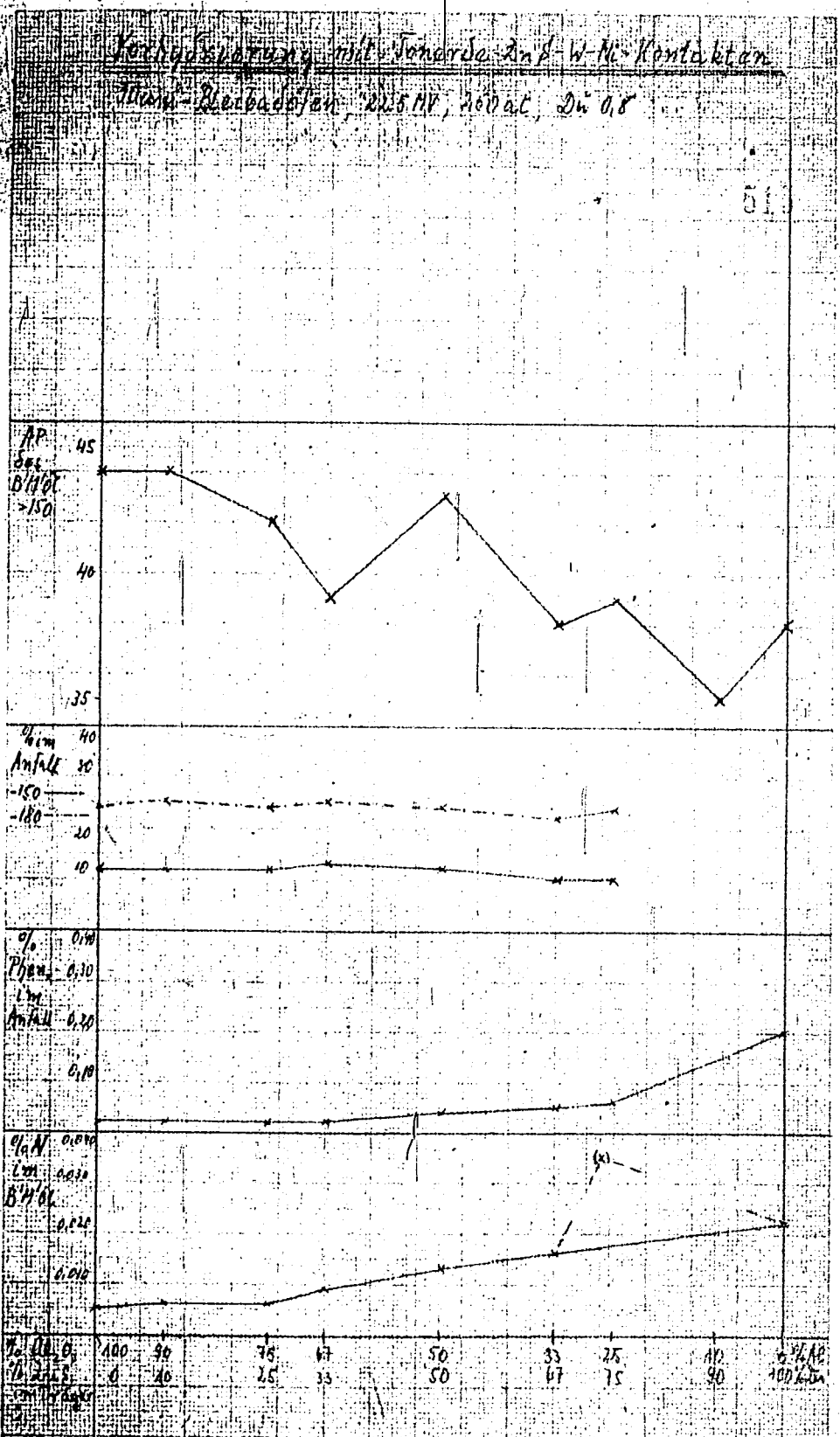
x) Temperatur-Störung

518/

Vergleichsrechnung mit Johanna Zinf. W-Ni-Kontakten

Thema: Bleibachfen, 225 MV, 200 at, Di 0,8

51



100	90	75	67	50	33	25	10	27,48
0	10	25	33	50	67	75	90	100,00

Industrie-Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhin.

8/11, 4.3.42.

TITLE PAGE

18. Prüfung neuer Vorhydrier-Kontakte.
Examination of some new
prehydrogenation catalysts.

Frame Nos. 516 - 525

(18) Prüfung neuer Vorhydrier-Kontakte.

Zusammenfassung

- 1.) Auf Grund gelegentlicher guter Ergebnisse mit Tonerde-Terrana- bzw. ZnS-Terrana-Trägern für W-Hl bzw. Mo-Ni-Vorhydrier-Kontakte wurde das Gebiet dieser Kontakte systematisch untersucht.
- 2.) Die Versuche wurden in 30 cm-Blisbadöfen ausgeführt.
- 3.) Mit steigendem Terrana-Gehalt sinkt die Hydrieraktivität und steigt die Neigung zum Abklingen bei den Tonerde-Terrana-Kontakten. Bei ca. 50 % Terranagehalt liegt ein Maximum der Spaltung. Der Phenol- und H-Gehalt der B-Mittelöle ist vom Terranagehalt der Kontakte nicht charakteristisch abhängig.
- 4.) Bei der Reihe der ZnS-Terrana Kontakte liegt zwischen 50 und 70 % Terrana im Träger ein breites Maximum der Hydrieraktivität. Die Spaltaktivität erreicht ein Maximum zwischen 40 und 70 %, die Raffinationswirkung zwischen 50 und 70 %, soweit sich dies bei den stark streuenden Werten der W-Bestimmungen aussagen lässt.
- 5.) Ein grösserer Versuch mit anschließendem Benzinierungsversuch mit einem in früheren Versuchen als aussichtsreich beurteilten ZnS-Terrana-W-Ni-Kontakt gab bei an sich ausreichender Hydrierung (unter schwachen Abklingen) nicht genügend raffiniertes und daher nur bei erhöhter Temperatur benzinierbares B-Mittelöl.
- 6.) In diesem Versuch gestattete die nach Marseburger Vorschrift bestimmte Bauenzahl (H Mo) eine zutreffende Voraussage über die Benzinierbarkeit des Mittelöls, nicht aber der nach Kjeldahl bestimmte Stickstoff (H Lu).

Gemeinsam mit:

Dr. Peters Dr. v. Püner
Dr. Grassl Dr. Fürst
Dr. Rotter Dr. Wittmann
" Trofimow.

gez. Günther

517

I. Zweck der Versuche.

In den ersten Versuchen in 30 ccm-Bliebedöfen (Bericht 19330, 6th 1. 10. 41) hatte sich u.a. gezeigt, dass W-Ni- bzw. Mo-Ni-Kontakte auf Basis Tonerde bei der Vorhydrierung bei sehr guten Hydrier- und Raffinationseigenschaften praktisch gar nicht spalten, Terranahaltige Kontakte hingegen in allen Fällen, mindestens anfänglich eine erhebliche Spaltleistung zeigen. Relativ beständig in Hydrier- und Spaltaktivität waren hierbei Kontakte auf Terrana-ZnS-Basis.

Auf Grund dieser Tatsachen wurden folgende zwei Versuchsreihen angesetzt:

1.) Tonerde-Terrana-Träger, mit 0, 12, 33, 50, 67, 88 und 100 Gewichts-% Terrana, die Mischung jeweils mit 10 % HF getränkt und darauf 10 Gewichts-% MoO_3 und 3 Gewichtsprozent Ni_2O_3 aufgetränkt. Der Kontakt mit 0 % Terrana ist ein HF-behandelter 7846.

Diese Versuche sollten zeigen, ob sich die ausgezeichneten Hydrier- und Raffinationseigenschaften der Tonerde mit der guten Spalt- (und ev. auch Isomerisierung-) eigenschaft der Terrana verbinden lassen

2.) Zinkulfid-HF-Terrana-Träger, mit 0, 10, 25, 33, 50, 67, 75, 90 und 100 % HF-Terrana, auf die Mischung jeweils 150 g WO_3 und 28g Ni_2O_3 pro Liter Kontakt aufgetränkt.

IX. Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden in 50 ccm-Bliebedöfen durchgeführt. Wie schon im Bericht 193301 beschrieben, wurden jeweils in einer Serie 4 Kontakte eingebaut, darunter jeweils drei der neu zu prüfenden und einmal 7878 als Standard- und Vergleichskontakt. Mit dem 7878 wurden folgende Resultate erhalten:

Versuch No.	211	216	221	230	242	251	256
Anilinpunkt	43	44	43	33	40	38	43
% - 150	12	14	14	16	11	13	15
% H	0,019	0,007	0,027	0,007	0,012	0,018	0,020

Die Konstanz der Werte ist im Anilinpunkt zwar nicht gerade sehr gut, aber immer noch genügend (41 ± 3). In der Spaltung ist die Konstanz sehr gut. Die N-Werte hingegen streuen so stark, dass sie (wenigstens hier) keine geeignete Bewertungsgrundlage darstellen.

III. Ergebnisse der Versuche.

- a) Auf Tabelle 1 und Kurvenblatt I sind die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit Tonerde-Terrana-Kontakten wiedergegeben.

Der Kontakt mit 100 % Tonerde (8606 = 7878 aus HF-behandelter Tonerde) ist in der Hydrierung etwas besser, in Spaltung und Phenolreduktion ebenso wie normaler 7878. Auf zahlenmässige Unterschiede in der N-Raffination ist nach dem obengesagten kein grösserer Wert zu legen. Schon mit 12 % Terranagehalt des Trägers ist die Hydrieraktivität des Frischkontaktes (Vgl. Anilinpunkt am ersten Tag) bedeutend geringer, als beim reinen Tonerdekontakt, nimmt dann aber mit steigendem Terranagehalt bis 100 % nicht mehr stark ab. Wesentlich anders aber sieht die Anilinpunkt-Kurve schon am 3. Tag, d.h. nach Abklingen der Spitzen-Aktivität aus. Die Tonerde-Kontakte klingen nämlich praktisch garnicht ab und mit steigendem Terranagehalt wird steigendes Abklingen beobachtet. Infolgedessen ist am 3. Tage schon eine ganz klare Abhängigkeit der Hydrierwirkung der Kontakte von ihrem Terranagehalt zu erkennen. Je höher der Terranagehalt des Kontaktes, desto tiefer der Anilinpunkt des Anfalls bzw. B-Mittelble.

In der Spaltung (150°C und 160°C als auch Siedende des Abstreifers) zeigen die Kontakte ebenfalls eine Abhängigkeit vom Terranagehalt. Jedoch nimmt die Spaltung nicht von reinen Tonerde- zum reinen Terranakontakt regelmässig zu, sondern in der Nähe von je 50 % Tonerde und Terrana findet sich ein deutliches Maximum.

Die Phenolreduktion ist über die Fehlergrenzen der Bestimmung hinaus von der Zusammensetzung dieser Kontakte nicht abhängig. Bei der N-Bestimmungen sieht es rast aus, als ob

etwa in der Nähe des Spaltmaximums ein N-Minimum wäre. Jedoch kann bei der starken Streuung der Werte auf diese Aussage keinerlei Gewicht gelegt werden. Eine Beziehung zwischen N-Raffination und Hydrier-Aktivität (Anilinpunkt, die man hätte erwarten können, geht aus den Werten nicht hervor.

- b) Auf Tabelle II und Kurvenblatt II sind die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe mit ZnS-Terrana-Kontakten aufgezichnet.

Der Kontakt mit reinem ZnS als Träger ist hinsichtlich der Hydrieraktivität etwas besser als der reine Tonerdekontakt; ebenso wie dieser spaltet er praktisch nicht. In der Phenol- und N-Raffination hingegen ist ZnS nicht so gut wie Tonerde. Vom reinen ZnS aus nimmt mit steigendem Terranagehalt der Kontakte die Hydrier-, Spalt- und Raffinationswirkung vorerst zu.

Die Hydrieraktivität erreicht ca. zwischen 20 und 70 % Terrana ein sehr breites Maximum. Alle diese Kontakte zeigen auch in den ersten 4 Tagen praktisch kein Abklingen. Kontakte mit mehr als 70 % Terrana liegen schon in ihrer Spitzenaktivität schlechter und klingen ausserdem noch rasch ab.

Die Spaltaktivität erreicht zwischen 50 und 70 % Terrana ebenfalls ein Maximum, etwa ebenso wie bei den Tonerde-Terrana-Kontakten. Die Kontakte mit mehr als 70 % (also auch 100 %) Terrana im Träger spalten (nach Abklingen der Aktivitäts-Spitze) wieder weniger, aber immer noch viel stärker als der reine ZnS-Kontakt.

Die Phenol- und N-Raffination erreichen ihr Maximum (Minimum der Tabellen-Werte) zwischen 30 und 70 % Terrana im Träger also ebenfalls etwa in der Gegend des Spaltmaximums. Die Phenol- und N-Werte der B-Mittelöle von den Kontakten mit 33, 50 und 67 % Terrana lassen erwarten, dass diese B-Mittelöle sich gut benzinieren lassen werden. Bei der Unsicherheit der N-Werte kann dies allerdings nur der Versuch bestätigen.

IV. Versuch mit einem ZnS-Terrana-Ni-Kontakt im 200 ccm-Ofen auf Grund guter Ergebnisse in 30 ccm-Ofen.

Mit dem Kontakt 8502 (= 53 % NiO + 14 % ZnS + 3 % NiS + 30 % WS_2 , 206 kg W/cbm) war im 30 ccm-Ofen (Versuch No. 143, Bericht 19330 i) Anilinpunkt 48 im Anfall bei 27 % Benzin

-150°C erhalten worden. Der Phenolgehalt von 0,02 % und der N-Gehalt von 0,004-0,005 % im Mittelöl waren so gut, dass mit diesem Kontakt ein grösserer Versuch angesetzt wurde.

In diesem Versuch in 200 ccm Ofen (Statt 4304) wurde bei weitem nicht die erwartete gute Hydrierung und Raffination erhalten. Das Ergebnis ist auf Kurvenblatt III dargestellt. Wie daraus hervorgeht, verlief der Versuch auch unter schwachen Kontaktabklingen. Das Mittelöl von diesem Versuch wurde trotzdem in einem vierzehntägigen Versuch benziniert. Wie auf Grund des Anilinpunkts (39), Phenolgehalts (0,31 %) und des N-Gehalts (0,011 %, 41 mg $Las_0N/1$) des Mittelöls schon erwartet wurde, mussten Temperaturen von ca. 410°C (z. Vergleich: bei gut vorhydrierten Mittelölen 375 - 385°C) angewendet werden, um auf ca. 50 % Benzin bis 150°C in Abtreifer zu kommen. Das erhaltene Mischbenzin aus Vorhydrier- und Benzinierstufe hatte bei 58 % - 100 und Endpunkt 150°C die guten Oktanzahlen Mo. 75,6 und Motor +0,12 % Hbi 91. Die Vergasung des gesamten Prozesses war mit ca. 15 % in Anbetracht der hohen 6434-Temperatur verhältnismässig niedrig.

Besonders wichtig an diesem Versuch erscheint die Tatsache, dass auf Grund der Basenzahl (hier bekannt als Stickstoff Ms) eine Voraussage hinsichtlich der Benzinierbarkeit gemacht wurde, die sich dann auch bestätigte. Auf Grund des Kjeldahl-Stickstoffs des Mittelöls (genannt Stickstoff Lu) konnte eine solche Voraussage nicht gemacht werden. Dies wurde in unseren Versuchen schon öfters beobachtet, aber noch nie in solcher Klarheit wie in diesem Fall.

Tabelle I.

Ferrana (6108)-Tonerde (8500)-Kontakte mit 10 Gew. % MoO_3 und 3 Gew. % Bi_2O_3 , HF-behandelt und geschwefelt.

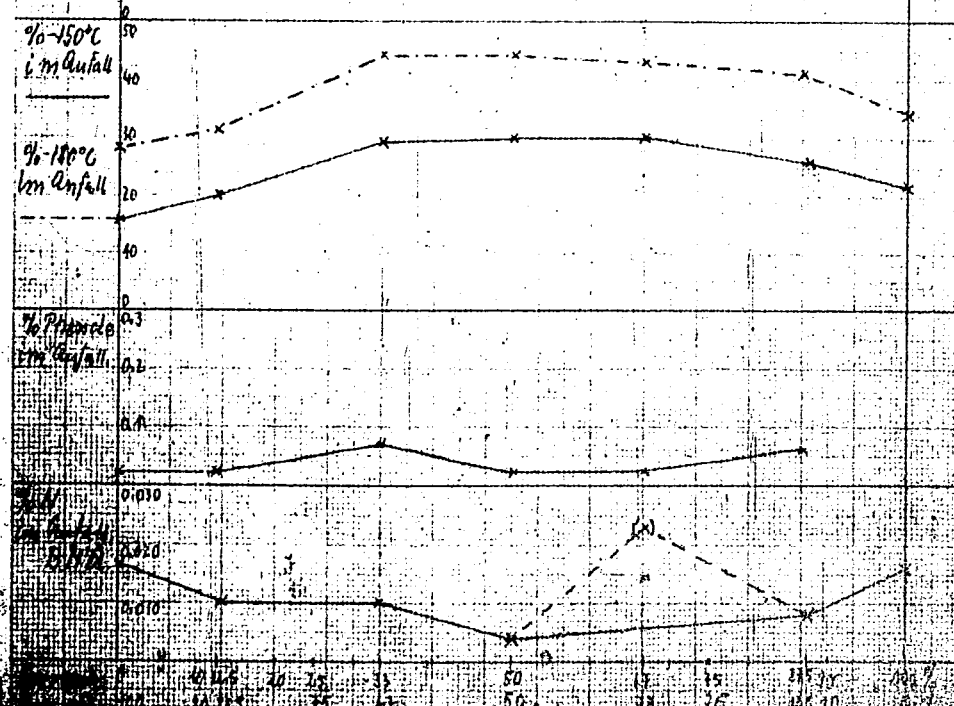
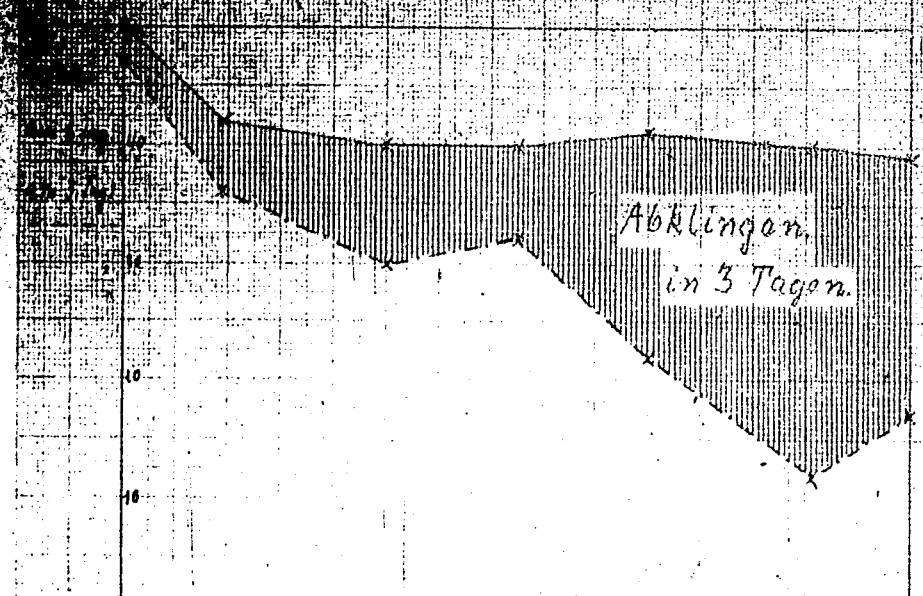
Vers. No.	Kont. % 8500	Kont. Träger % 6108	Kont. No.	Anilinpunkt			Anfall Untersuchung an 2. bzw. 3. Tag			AP. > 150	Bemerkungen					
				1. Tag	2.	3.	1. S.B.	2. S.B.	3. S.B.							
224	100,0	0,0	8606	50	47	47	100	16	28	58	97	304	0,02	0,07	48	-7778 aus HF-Tonerde
223	67,5	12,5	8605	42	37	36	97	20	31	59	95	315	0,02	0,010	41	
262	67,7	33,3	8534	40	37	30	70	29	44	72	99	295	0,07	0,010	30	
231	50,0	50,0	6595	40	35	32	75	30	44	72	99	300	0,02	0,004	36	
263	33,3	67,7	8633	41	30	22	66	30	43	71	98	301	0,02	0,023	20	
232	12,5	87,5	8602	40	15	12	9	83	26	41	67	97	0,06	0,008	13	
213	0,0	100,0	8597	39	28	17	-	88	22	34	62	96	-	0,016	ca. 18	2.
131	100,0	0,0	7878	46	43	44	44	100	15	28	58	97	0,02	0,005	44	2. = 7878 normale Charge.

Tabelle II.

6109-8NS-Kontakte mit 150g WO_3 und 28 g Ni_2O_3 pro Liter, geschwefelt.

Vers. No.	Kont. % 8NS	Kont. Träger % 6109	Kont. No.	Anilinp. Anfall			Untersuchung an 2. Tag bzw. 3. Tag			AP. > 150	Bemerkungen					
				1. Tag	2.	3.	1. S.B.	2. S.B.	3. S.B.							
264	100	0	8635	42	46	41	44	97	15	26	35	96	0,20	0,022	42	3. Tag
254	90	10	8628	41	41	44	45	85	24	38	64	-	0,11	0,015	47	"
253	75	25	8627	46	45	46	47	93	18	30	57	-	0,08	0,015	48	"
252	67	33	8626	44	46	43	47	86	30	44	74	-	0,02	0,012	49	"
250	50	50	8625	46	46	47	44	74	33	48	78	-	0,02	0,005	49	"
249	33	67	8624	46	45	41	43	72	34	48	78	-	0,02	0,010	47	"
244	25	75	8616	39	35	32	32	76	30	42	70	97	0,22	0,003	35	"
243	10	90	8615	38	35	31	26	72	32	49	74	-	0,03	0,009	37	"
241	0	100	8614	35	28	17	10	78	27	38	63	94	0,24	0,015	8	"
62	100	Al ₂ O ₃	3354	38	41	43	41	95	15	27	53	95	0,02	0,005	43	Zum Vergleich = 7846 W150

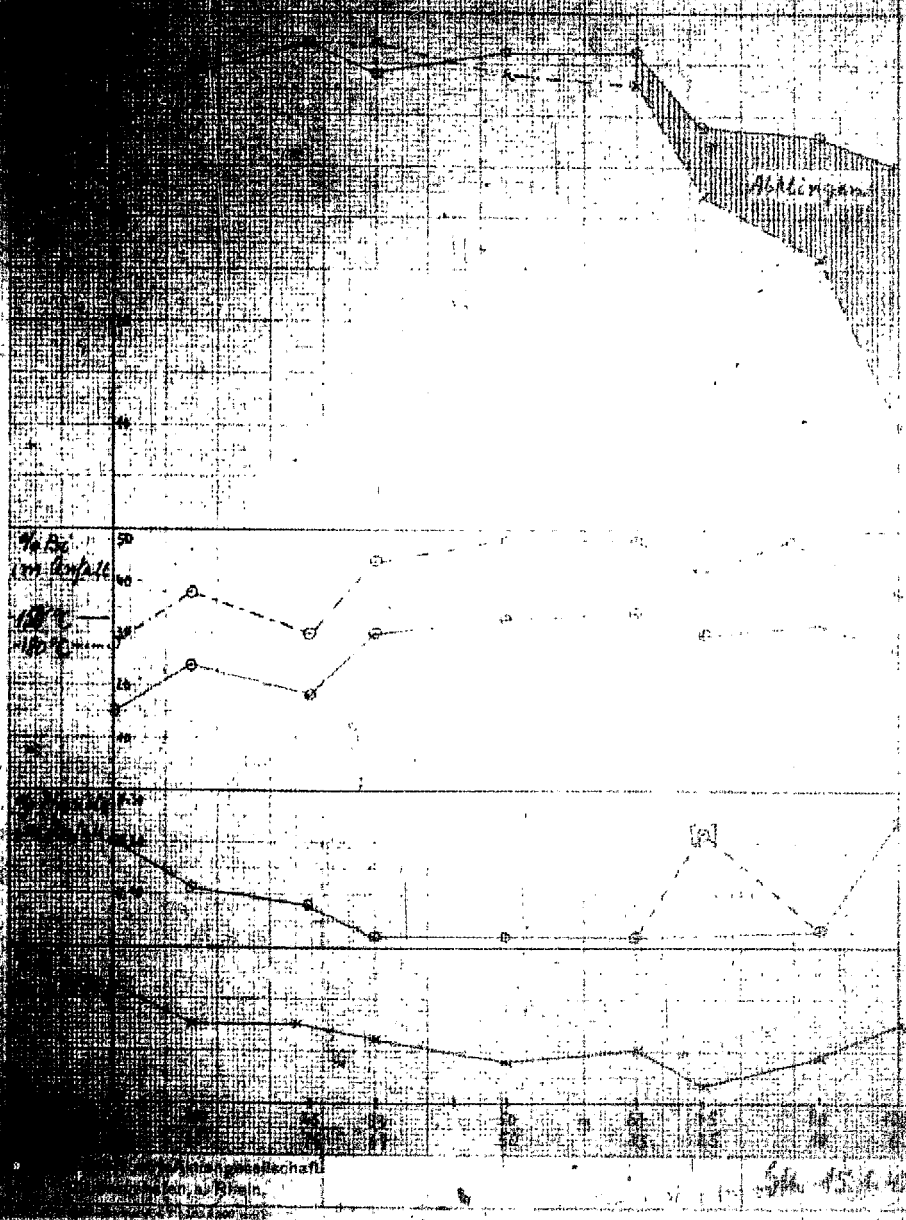
Abklingen



Industrie-Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

89. 10. 1422

1935



Abhängig
1935
1934
1933

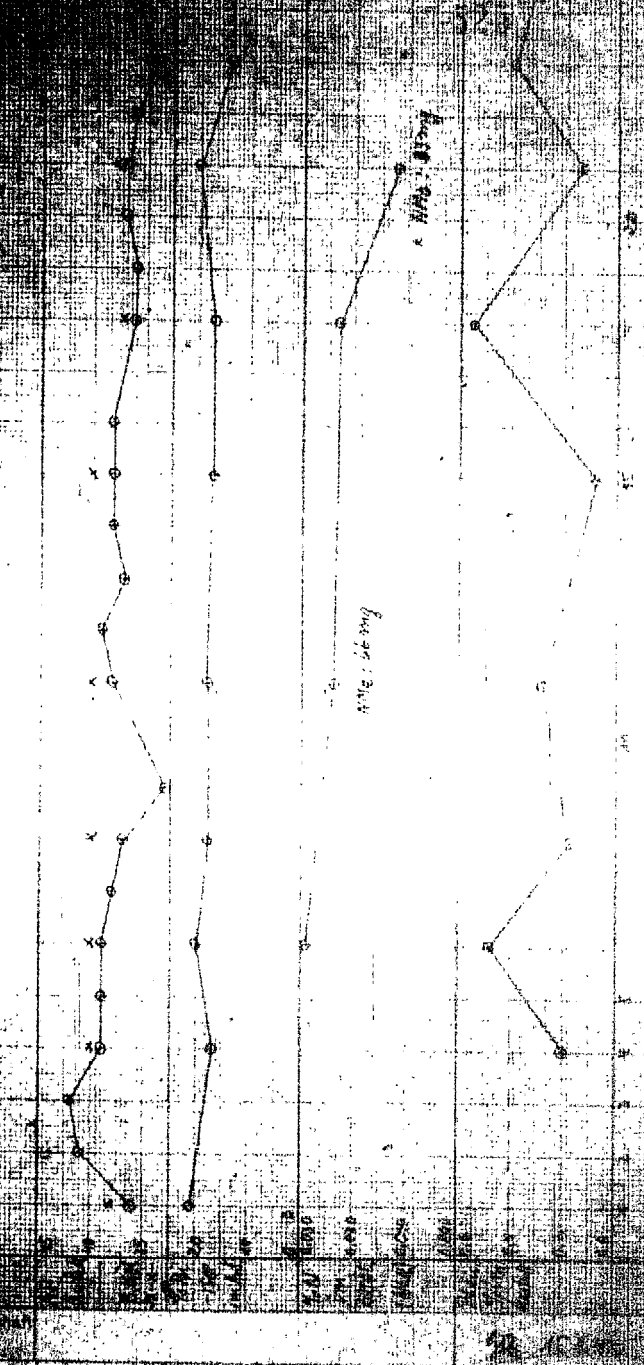
Abhängig

1935
1934
1933

Jan. 1935

1. $\frac{1}{2} \pi$ bis $\frac{3}{2} \pi$ (180° bis 540°)
 2. $\frac{1}{4} \pi$ bis $\frac{3}{4} \pi$ (45° bis 135°)
 3. $\frac{5}{4} \pi$ bis $\frac{3}{2} \pi$ (225° bis 270°)

Kurvenblatt II



1/16 : 1/16

1/16 : 1/16

TITLE PAGE

19. Einfluss des Ni-Gehaltes in Tonerde-
Wolfram-Nickel-Kontakten.
Influence of the Ni content in
alumina tungsten-nickel
catalysts.

Frame Nos. 526 - 527

19 Einfluss des Ni-Gehaltes in Tonerde-Wolfram-Nickel-
Kontakten.

526

Ausgehend von der Tatsache, dass mit dem Kontakt 8376 (= 7846 W - 250) in der Vorhydrierung sehr gut raffinierte Produkte erhalten werden, die aber etwas höheren Anilinpunkt als 5058 - B-Mittelöle haben, sollte untersucht werden, ob mit entsprechenden Nickel-ärmeren Kontakten ebensogut raffinierte, aber im A.P. tiefer liegende Mittelöle erhalten werden könnten.

Zu diesem Zweck wurden Kontakte mit 40, 30, 25, 20, 10 und 0 g Ni_2O_3 /Ltr. (anstatt 47 g/Ltr. im 8376) hergestellt und in 30 ccm-Bleibadöfen geprüft. Diese Prüfungen erlauben eine schnelle und zuverlässige Feststellung des Anilinpunktes des B-Mittelöls. Nebenbei kann man noch den N- und Phenolgehalt des B-Mittelöls festgestellt werden, nicht aber die Benziniarbarkeit des B-Mittelöls, da die anfallenden Produktmengen zu gering sind. Die Versuche dienen also im wesentlichen dazu, den Kontakt zu finden, mit dem B-Mittelöl des gewünschten Anilinpunktes erhalten wird. Mit diesem Kontakt müssen dann Versuche in grösseren Ofeneinheiten durchgeführt werden. Bevor vorliegende Versuchsreihe in Angriff genommen wurde, wurde von Dr. Donath bereits der Kontakt mit 25 g Ni_2O_3 /Ltr. im 1 Ltr.-Ofen eingebaut und gab dort etwa dieselben Ergebnisse (A.P. wie im 30 ccm-Ofen.

Das Ergebnis ist auf anhängendem Kurvenblatt dargestellt. Im Bereich 47 bis ca. 10 g Ni_2O_3 /Ltr. ist nur eine sehr schwache, nahezu geradlinige Abhängigkeit des Anilinpunktes festzustellen. Gegen 0 g Ni_2O_3 /Ltr. wird dann die Abhängigkeit sehr stark. Für einen Versuch in einem grösseren Ofen wäre ein Kontakt:

leichte Tonerde + 250 g WC_3 /Ltr. + 10 g Ni_2O_3 /Ltr.

Vorschlägen.

Gemeinsam mit Dr. v. Fünser
Dr. Peters " Donath
" Graßl " Fürst.
" Rotter
Trofimow

gez. Günther

1 Kurvenblatt.

79782

Öffnungszahl der Hydroxyerweiterung von der die Menge auf diese Weise

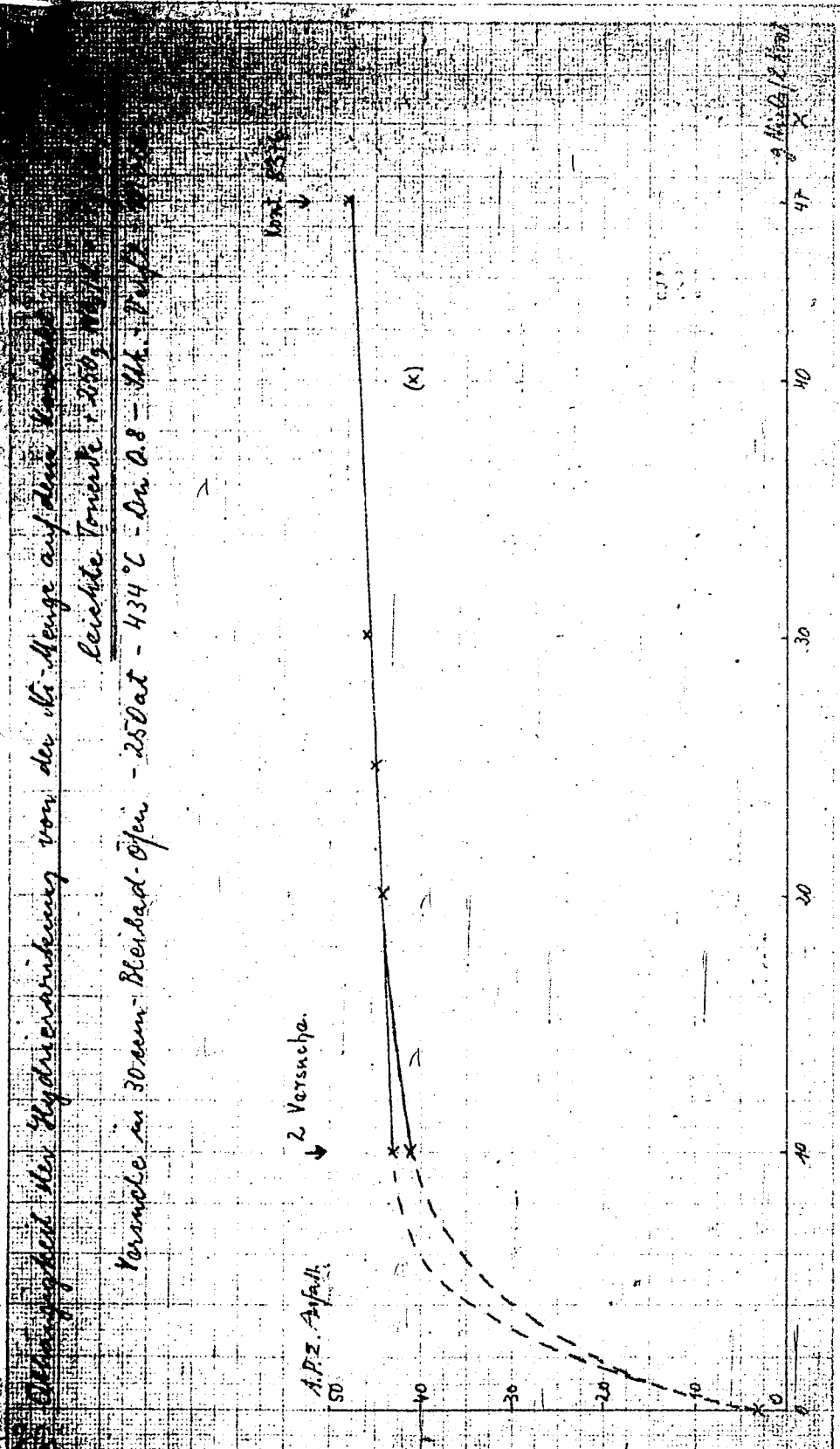
Leichte Trennung 1.200, 1.200

Versuche in 30ccm Bleibad-Öfen - 250at - 434°C - 1/2h - 1/2h

2 Versuche

A.P.Z. Anfall

1000 g



Carbonindustrie-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Vers. B. 177-180; 185-188; 196-204

Stk. 5.11.11

TITLE PAGE

20. Stand der Vorhydrierung am 20.10.1941.
Status of prehydrogenation on
October 20, 1941.

Frame Nos. 526 - 531

22. Oktober 1941 Gth/R

Handwritten signature

Handwritten initials

20) Stand der Vorhydrierung am 20.10.1941

528

Zusammenfassung.

- 1.) Vom Kontakt 7846 wurde die Produktion Pass 86-133 und vom Kontakt 8376 die Produktion Pass 1-8 geprüft. Sämtliche Kontakte waren einwandfrei.
- 2.) Die Kontakte 7846 und 8376 wurden im Labor nach verschiedenen Herstellungsverfahren bereitet und auf ihre Hydrieraktivität im Vergleich zu den normalen Chargen der Kontakte 7846 und 8376 geprüft. Es zeigte sich, dass bei der Herstellung dieser Kontakte in vielen Beziehungen erheblicher Spielraum besteht.
- 3.) Es wurde versucht, auch die 100 cm-Öfen mit nur je einem Heizkreis für Schlange und Ofen für Vorhydrierung einzusetzen. Dieser Versuch wurde einstweilen wieder aufgegeben, da bisher eine gleichmäßige Temperaturverteilung über die gesamte Ofenlänge nicht erreicht werden konnte und das Hydrier-Ergebnisse weitgehend unrepräsentierbar waren.
- 4.) Neben den Tonerde-W-Ni-Kontakten (Bericht 191971) wurden nur wenig neue Vorhydrierkontakte in 200 cm-Öfen geprüft. Für die Kontakt-Entwicklung werden seit einiger Zeit im wesentlichen die 30 cm-Bleibadöfen eingesetzt. Über diese Versuche wurde bereits gesondert berichtet. (193301)
 - a) Ein Tonerde-(Mo-W)-Ni-Kontakt enthielt ebensoviel Äquivalente (Mo+W) pro Liter wie die entsprechenden Mo-bzw. W-Kontakte 7846 und 8149 und hydrierte eine Kleinigkeit besser als diese.
 - b) Mit Eisenfluorid auf Tonerde wurden sowohl für sich als auch als Träger für W-Ni keine Erfolge erzielt.
 - c) Ein Wolfram-Nickel-Kontakt mit ungarischen Babxit als Träger hatte etwa 75 % der Hydrieraktivität (AP 26°C) des entsprechenden Kontaktes aus aktiver Tonerde (AP 42°C).
- 5.) Zur Zeit sind noch folgende Probleme in Arbeit:
 - a) Der Kontakt 8376 (mit 250 g WO_3/l und 50 g H_2O_3/l) wurde für die Vorhydrierung einer größeren Anzahl Stein- und Braunkohlen-Produkte eingesetzt.
 - b) Der Kontakt 8376 gibt B-Mittelble mit unerwünscht hohem AP

Es wird (gemeinsam mit Dr. Donath) versucht, teils durch Änderung der Hydrierbedingungen, teils durch geringe Veränderungen an der Kontaktzusammensetzung, ebensogut raffinierte Mittelöle liefern Anilinpunkts zu erhalten.

d) Es werden Parallelversuche zum Großversuch in Ka 501 durchgeführt und die Benzinierbarkeit des B-Produktes der Ka 501 laufend geprüft.

Über die zur Zeit in Arbeit befindlichen Probleme wird in dieser Zusammenstellung nicht weiter berichtet.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Grassl
" Rotter
" Trofimow
" v. Fühner
" Fürst

gez Günther

Versuchsbericht.

1.) Partieprüfungen.

- a) Die Partie Fass 86-133 des Kontaktes 7846 wurde geprüft. Sie ergab bei 25 Oct, Durchsatz 0,8 und 22,5 MV aus Steinkohleverflüssigungs-Mittelöl ca 15 % Benzin-150°C und im Mittelöl AP 41, unter 0,02 % Phenole und nur 0,003 % N. Der Kontakt hatte nicht von Anfang an volle Aktivität (AP zu Beginn 29°C), sodass angenommen werden muss, dass er nicht sehr gut durchgeschwefelt ist. Dies könnte sich in Scholven z.B. nachteilig auswirken (vgl. Bericht 184861, Absatz 4 der Zusammenfassung)
- b) Die Partien Fässer 1-3 und 4-8 des Kontaktes 8376 (=7846 W 250) ergaben ebenfalls ca 15 % Benzin -150°C und im Mittelöl AP 46 bzw. 49, unter 0,02 % Phenole und 0,003 bzw. 0,004 % N. 8376 Fass 4-8 wurde später in die Kammer 501 eingebaut und läuft dort bei geringerer Temperatur (21,2 MV) und geringerem Durchsatz (0,6) gut.

2.) Herstellungsvereinfachungen für 7846 bzw. 8376.

- a) Ein Tonerdehydrat aus Sulfitaufschluss erwies sich als Träger für den Kontakt 7846 als ungeeignet (Ofbl.4048)
- b) Aus einer für DHD nicht genügend guten Charge 7935 wurde durch Nachträken von Mo und Ni ein 7846-Kontakt hergestellt (K.No.8478). Der Kontakt gibt B-Mittelöl mit AP 44 und ist damit sogar noch besser als die normale 7846-Produktion (Ofbl.4271).
- c) Ein Tonerde-Ni-W-Kontakt, der durch trockenes Mischen von aktiver Tonerde und 6718-Pulver hergestellt war, war nicht so gut, wie durch Tränkung oder neuere Nass-Verfahren (Bericht 191971) hergestellte Kontakte (Ofenblätter 4206 und 4215).
- d) Ein 8376, der durch trockenes Zubringen von Wolframsäure und Nickelcarbonat zur nassen Al_2O_3 -Paste mit nachfolgendem Mischen, Trocknen, Schwefeln (als Pulver!) und Pillen hergestellt war, (Kontakt 8473) war ebensogut, wie durch Pillentränkung hergestellter 8376 (Ofenblatt 4272).
- e) Ein 8376 mit Tonerde vom Walzentrockner als Träger (Kont.8534) war ebensogut wie normaler 8376 (Ofenblatt 4296).

3.) Einsatz von 100 ccm Ofen für die Vorhydrierung.

Sowohl bei 100- als auch bei 200 ccm-Ofen zeigte sich, dass, wenn man im senkrechten Ofen von unten nach oben fährt, die Ergebnisse trotz guter Temperaturlage im Ofen völlig schwankend und unreproduzierbar sind. Als Erklärung ist vielleicht anzuführen, dass im obersten Teil des Ofens die Temperatur schon so niedrig ist, dass Rückfluss eintritt, dadurch der Ofen stossweise arbeitet und der Kontakt durch öftere Berührung mit flüssigem Produkt geschädigt wird. Durch bessere Isolation würde kein Fortschritt erzielt.

Nach Umdrehen der kleinen Ofen (Fahrweise von oben nach unten) zeigte sich, dass mit den zwei vorhandenen Heizkreisen (ein kleiner, normalerweise Schlangenheizkreis, und ein grosser, normalerweise Ofenheizkreis) eine gute Temperaturverteilung im Ofen nicht zu erreichen war. Zwischen den Elementen am Kontakt-Beginn und Kontakt-Ende bestand stets eine Differenz von mindestens 5 MV (siehe Ofenblatt 4264). Daraufhin wurden die Versuche zum Einsatz der bestehenden 100 ccm-Ofen für Vorhydrierung einstweilen beendet. Einwandfreie Vorhydrierungsergebnisse werden bei den kleinsten Ofen also zur Zeit nur in 200 ccm-Ofen mit Abwärtsströmung bzw. in den liegenden 30 ccm-Elektroöfen erhalten.

4.) Neue Vorhydrierkontakte.

a) Ein Kontakt, der anstatt des Mo im 7846 oder des W im 7846 W die äquivalente Menge Mo+W enthielt (1:1), ergab B-Mittel 81 mit AP 47 (anstatt 45 wie 7846 oder 43 wie 7846 W). (Ofenblatt 4143)

b) Ein 7846 W (mit 150 g WO_3 /litr), der als Träger ungarischen Bauxit statt aktige Tonerde enthielt, ergab AP 26 im B-Mittel 81 bei sehr guter Phenolreduktion. Weitere Versuche mit Bauxit könnten eventuell Erfolge bringen. (Ofenblatt 4121)

c) Ein Kontakt aus leichter Tonerde und 20 % FeF_3 hydrierte praktisch garnicht (AP -15°C). Auch durch Auftränken von 5 % WO_3 und 1 % Ni_2O_3 bzw. 20 % WO_3 und 3 % Ni_2O_3 wurden nur ungenügende Kontakte erhalten. Der Fluoridzusatz zur Tonerde, der bei der Benzinierung einen Erfolg brachte (Bericht 188091, Ro), hat also nur geschadet.

TITLE PAGE

21. Prüfung neuer Vorhydrierkontakte in
30 cm-Bleibadöfen.
Examination of new prehydrogenation
catalysts in 30 cc lead bath
furnaces.

Frame Nos. 532 - 542

1. 10. 1941. sth/ff

538 Kite

(2) Prüfung neuer Vorhydrierkontakte in 30 cm-Bleibadöfen.

Zusammenfassung.

- 1.) Neue Kontakte wurden unter streng vergleichenden Bedingungen geprüft.
- 2.) Bei verdünnten Wolframkontakten hebt sich eine Gruppe von Kontakten heraus, die aus ZnS, HF-behandelter Terrana, WS_2 und NiS bestehen und 100 bis 200 g Wolfram pro Liter enthalten. Sie hydrieren bei 22,5 MV gut (A.P. 40-52 im Mittel-81) und spalten dabei etwa ebensogut wie 5058 bei 19-20 MV. Phenolraffination ist gut, die N-Raffination vermutlich ebenfalls (Weise stehen noch aus). In 4 Betriebstagen waren keine Anzeichen für Kontaktabklingen zu bemerken.
- 3.) Um das Verhalten verschiedenartiger Träger kennenzulernen, wurde die Tonerde im Kontakt 7846 durch andere Träger ersetzt. Bimsstein und Asbest waren ganz schlecht; Kontakte mit Kieselgel, Kieselgur und Kohle als Träger haben 50, 70 bzw. 85 % der Hydrieraktivität des Tonerdekontaktes; Kontakte mit Bleicherde (Terrana, Tonsil, Granosil) als Träger haben ebensolche Spitzenaktivitäten wie Tonerdekontakte, klingen aber rasch ab, vermutlich bis zur völligen Wirkungslosigkeit.
- 4.) Das Mo im 7846 ist vollwertig durch Wolfram, bisher aber nicht durch Chrom oder Vanadin zu ersetzen.
- 5.) Das Ni im 7846 ist mit 80%iger Wirksamkeit durch die äquivalente Menge Kobalt zu ersetzen. Eisen, Chrom und Wolfram haben gar keine aktivierende Wirkung auf Tonerde + Molybdän.
- 6.) Zusätze von Kupfer, Chrom und Zink brachten keine Verbesserung des 7846.

193301

- 7.) Mit steigender W + Ni-Menge auf Tonerde steigt die Hydrieraktivität bis 300 g ($WO_3 + Ni_2O_3$) rasch an, darüber hinaus nur mehr langsam.
- 8.) Der Kontakt 7846 W enthält 2 Mol W auf 1 Mol Ni. Verminderung der Ni-Menge bewirkt Verschlechterung der Hydrierung; Steigerung der Ni-Menge auf Ni:W = 1:1 Mol gab keine Verbesserung des Kontaktes.

Gemeinsam mit

Dr. Guther

- Dr. Peters
- " Graßl
- " Notter
- " Trofimow
- " v. Fünser
- " Fürst.

I.) Art der Versuche.

In den 30 vom Leibniz-Institut 101-104 wurden bisher (Stand 10.11.51) 51 neue Vorhydriertkontakte geprüft. Die Versuche erstreckten sich auf folgende Gebiete:

- A: ausgehend von konzentrierten Volfrankontakten:
 - 1.) verdünnte Volfrankontakte.
- B: ausgehend vom Tonerde-Ni-(Mo bzw. W)-Kontakt 7846 bzw. 7848 W:
 - 1.) Ersatz der Tonerde durch andere Träger
 - 2.) Ersatz des Mo durch W, Cr und V
 - 3.) Ersatz des Ni durch Fe, Co, Cr und V
 - 4.) Zusatz von Cu, Cr und Zn zum Kontakt
 - 5.) Tonerde-Ni-Kontakte mit veränderten Ni-Gehalten
 - 6.) Tonerde-Ni-Kontakte mit constantem Ni- und veränderten W-Gehalten.

Die Versuche liefen meistens nur 3 oder 4 Tage.

II.) Durchführung der Versuche.

Die Bedingungen wurden für alle Versuche vollständig konstant gehalten:

Druck	250 at Sulligas
Temperatur	22,5 MW = 434,0°C
Durchsatz	0,8 kg Ni/Str./h
Gas : O ₂	3 l/min/kg
Zinspritzprodukt	F 1271 reduzierend
Zusatz zum O ₂	0,4 % CO ₂

Es wurden immer 4 Kontakte zur gleichen Zeit geprüft und zwar immer in 3 Öfen je 1 neuer Kontakt und in 4. Öfen zum Vergleich der Kontakt 7878 (= 7846 geschwefelt). Der Kontakt 7878 wurde bei jeder Versuchsserie in einem anderen Ofen eingebracht, sodass in jedem Ofen jeder 4. Versuch eine Vergleichsreihe darstellt. Die Versuchsbedingungen sind in den folgenden Tabellen angegeben:

Nen	Anilinpunkt des Gesamtanfalls				
	39	41	43	40	45
102	41	43	43	41	44
103	40	43	43	44	
104	41	43	43	45	

Die Konstanz der Ergebnisse war also sehr gut und gewährleistet einen hohen Grad von Zuverlässigkeit für die Ergebnisse der übrigen Kontaktprüfungen.

III.) Umfang der Untersuchungen:

Der flüssige Anfall der Ofen wurde jeweils von 24 Stunden gesammelt und davon untersucht:

- spez. Gewicht und A.P. : täglich
- Phenolgehalt : ein bis zwei Mal
- N-Gehalt und A.P. des Mittelöls : ein Mal.

Hierbei zeigte sich, daß spez. Gewicht und A.P. bei den meisten Kontakten in der auf Kurvenblatt I gezeigten Abhängigkeit voneinander standen (mittlere Gerade). Dabei war immer die Phenolreduktion mäßig bis sehr gut und der Abstreifer enthielt 12 - 15% bis 150°C s. endende Anteile, die im wesentlichen durch Phenolreduktion entstehen sein dürften (vgl. Bericht 19 1051). Nach Sicherstellung des Verlaufs der Kurve durch genügend viele Werte wurde bei den Versuchen, deren Werte in der Nähe dieser Kurve lagen, das Siedeverhalten des Abstreifers nicht mehr untersucht. Bei Punkten unterhalb der Kurve mußte angenommen werden, daß bei dem Versuch auch Spaltung stattgefunden hat. Bei solchen Versuchen wurde die Siedekurve des Abstreifers mindestens einmal während des meist 4-tägigen Versuchs festgestellt. Es wurde dabei auch stets mehr oder weniger hohe Spaltung festgestellt, so z.B. bei 5053, 5718 sowie an Kontakten, die Eleioherde enthielten. Alle übrigen gepufften Kontakte zeigten keine Spaltung. Bei ihnen hat (bei guter Phenolreduktion) der Abstreifer etwa folgende Siedekurve:

Regin	100 ⁰⁰
4 - 150	13
- 180	23
- 225	44
- 300	95
Siedende	315 ⁰⁰ .

535

Benzineigenschaften, Benzinierbarkeit des B-Mittels sowie Höhe und Zusammensetzung der Vorgabeung wurden bei diesen Versuchen nicht untersucht.

IV.) Ergebnisse der Versuche.

A: Verdünnte Wolframentakte, von WC58 ausgehend.

In der folgenden Tabelle I sind die Kontakte ihrem Wolfrangehalt nach geordnet:

Tabelle I:

Vers. Nr.	Kont. Nr.	Kontakt Zusammensetzung	Schüttgewicht	kg W/ebm	sp. Gew. Anfall	A. 2. Anfall	Bemerkungen
121	5058	Wolframsulfid	2,37	1760	715	58	90% -150 ⁰⁰ im Anfall 1 P. über 150 ⁰⁰ 66 ⁰⁰
92	6718	85% WS ₂ + 15% NiS(2:1 Mol)	2,03	1280	810	52	25% -150 im Anfall
26	8299	Zn-Mg-Wolframat (Anal. 3510) geschw	1,60	830	940	-10	
36	8052	27 Al-Sicherde + 2 Ni + 60 WS ₂ + 6 NiS	1,45	640	836	50	Zu Beginn Spaltung
129	7260	50 ZnS + 42 WS ₂ + 8NiS	1,60	500	848	46	
132	7561	50 ZnS + 42 WS ₂ + 8NiS	1,57	490	846	48	
139	8490	60 ZnS + 26 WS ₂ + 4NiS + 10/6109	1,37	264	830	50	
137	8489	37 ZnS + 22 WS ₂ + 5 NiS + 38 FeS	1,50	245	862	33	
143	8502	14 ZnS + 30 WS ₂ + 3 NiS + 53/6109	0,97	206	817	48	27% -150 im Anfall
152	8510	22 WS ₂ + 3NiS + 75 Fe ₂ S ₃ geschw.	1,17	191	882	13	
130	7298	75 ZnS + 21 WS ₂ + 4 NiS	1,07	167	878	27	
144	8503	14 ZnS + 20 WS ₂ + 2 NiS + 62/6109	0,70	104	820	45	20% -150 im Anfall
142	8497	14 ZnS + 14 WS ₂ + 2 NiS + 70/6109	0,91	95	820	39	27% -150 im Anfall
138	6561	83,5 a-Kohle + 0,5 WS ₂ + 10 FeS	0,50	25	906	-1	
--	8376	akt. Tonerde + 253 g WO ₃ + 47 g Ni ₂ O ₃ /litr.	0,86	135	846	50	
50	8238	akt. Tonerde + 150 g WO ₃ + 26 g Ni ₂ O ₃ /litr.	1,00	111	850	43	

Kontakte auf Tonerde-Basis wurden in dieser Gruppe nicht geprüft, sondern in den Gruppen B 2 und B 5. Die charakteristische Vertreter dieser Kontaktart sind aber im Schluss der Tabelle zu Vergleichszwecken angeführt.

Der Kontakt 5058 nimmt unter allen geprüften Kontakten eine Sonderstellung ein, die durch den hohen Grad der Hydrierung (A_{2P} 65 im restlichen B-Mittelöl) und seine hohe Spaltaktivität gekennzeichnet ist. Schon durch die geringe Verdünnung des WS_2 durch 15 % NiS (Kontakt 6718, enthält 73 % des WS_2 des 5058) geht die Spaltaktivität fast völlig verloren, und auch die Hydrierung läßt stärker nach, als man es auf Grund des WS_2 -Gehaltes erwarten würde. Immerhin hydriert auch der 6718 noch sehr gut und hat (neben der durch Phenolreduktion bedingten Benzolbildung) auch noch etwas „echte“ Spaltung, etwa soviel wie 5058 bei 3-4 EV tieferer Temperatur.

Von den übrigen Kontakten zeichnen sich durch gute Hydrierung bei relativ niederen Sulfidgehalt die aus ZnS , S_2 , NiS und HF-behandelter Bleicherde (6109) bestehenden Kontakte aus. Bei Kontakten mit höherem 6109-Gehalt wurde auch wesentliche Spaltung festgestellt. Systematische Arbeiten auf diesem Gebiet erscheinen aussichtsreich.

B) Versuche, von geschwefelten Tonerde-Mo-Ni-Kontakt 7846 (Kontakt 7878) ausgehend.

1.) Ersatz des Trägers.

Auf verschiedene Träger wurde dieselbe Raum-Konzentration an Mo und Ni aufgetragen wie auf Kontakt 7878. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Tabella II:

Vers. Nr.	Kont. Nr.	Träger	Sp. Gew. Anfall	A. P. Anfall	Spannung
Vergl.	7878	aktive Tonerde	852	42	130 V - 150
65	8360	aktive Kohle	866	32	
68	8362	Terrana (6108): Spitzenwert nach 3 Tagen	832 870	35 10	230 V - 150 ca. 130 V - 150
83	8388	Tonsil: Spitzenwert nach 3 Tagen	838 380	31 11	ca. 130 V - 150 ca. 130 V - 150
90	8395	Granosil: Spitzenwert nach 3 Tagen	810 872	43 12	410 V - 150 200 V - 150
81	8386	Kieselgur	878	23	
82	8387	Kieselge.	883	11	
80	8377	Asbest	905	-2	
87	8361	Bimsstein	966	-18	

Unter den geprüften Trägern befand sich also keiner, der geeignet wäre, die aktive Tonerde zu ersetzen. Mit Kleiderde-Kontakten wurden gute bis sehr gute Spitzenwerte bei teilweise sehr hoher Spaltung (Granosil 1) erzielt. Jedoch klangen Hydrier- und Spaltaktivität sehr rasch ab. Auch die Phenolreduktion ließ bald nach.

2) Ersatz des Molybdäns in 7878 durch W, Cr oder V.

Das Mo im 7878 wurde durch etwa äquivalente Mengen Wolfram, Chrom oder Vanadin ersetzt. Vanadin hydrierte fast garnicht (A.P. -11), Chrom nur wenig besser (A.P. - 4). Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß beide Metalle keine beständigen Sulfide bilden. Wolfram hingegen kann als Sulfid in äquivalenter Menge das Mo vollständig ersetzen. Mit Wolfram wurden inzwischen schon Versuche in größeren Einheiten durchgeführt; über diese wurde bereits im Bericht 191971 vom 10.9.41 eingehend berichtet.

3.) Ersatz des Nickel in 7878 durch Fe, Co Cr und V.

Der Kontakt 7878 (mit Nickel) gibt Mittelöl mit A.P. + 43°C. Läßt man das Nickel fort, so erhält man A.P. + 10°C. Etwa denselben Wert erhält man mit Eisen oder Chrom; diese Zusätze haben also praktisch keine Wirkung. Mit Zusatz von Wolfram wurde sogar ein schlechteres Ergebnis (A.P. - 10°C) als ohne Zusatz erzielt. Ersatz des Nickels durch Kobalt gab Mittelöl mit A.P. 34°C. Kobalt hat demnach etwa 75 % der Wirkung der äquivalenten Nickelmenge.

4.) Zusätze von Cu, Cr und Zn zum 7878.

Zusätze von 1 % Cr₂O₃; 0,1 % CuO; 1 % ZnO oder 20% ZnS brachten keine Verbesserung des 7878; die Kontakte waren alle sogar schlechter als 7878.

5.) Tonerde-W-Ni-Kontakte mit verschiedenem Ni-Gehalt.

Auf aktive Tonerde (Produktion v. Fines) wurden 150 bis 600 g WO₃ + Ni₂O₃ pro Liter getränkt, und zwar WO₃ : Ni₂O₃ im Verhältnis 84 : 16 = 2 : 1 Mol. Schon bei dem Kontakt mit 150 g sind Phenol- und N-Raffination sehr gut (unter 0,02 bzw. ca. 0,05%). Das B-Mittelöl hat dabei A.P. 41°C. Bei 300 g hat das B-Mittelöl A.P. 48°C und bei 600 g A.P. 50°C. Diese Versuche wurden ebenfalls schon im Bericht 191971 vom 10.9.41 behandelt.

6.) Tonerde-W-Ni-Kontakte mit konstantem W- und verschiedenem Ni-Gehalt.

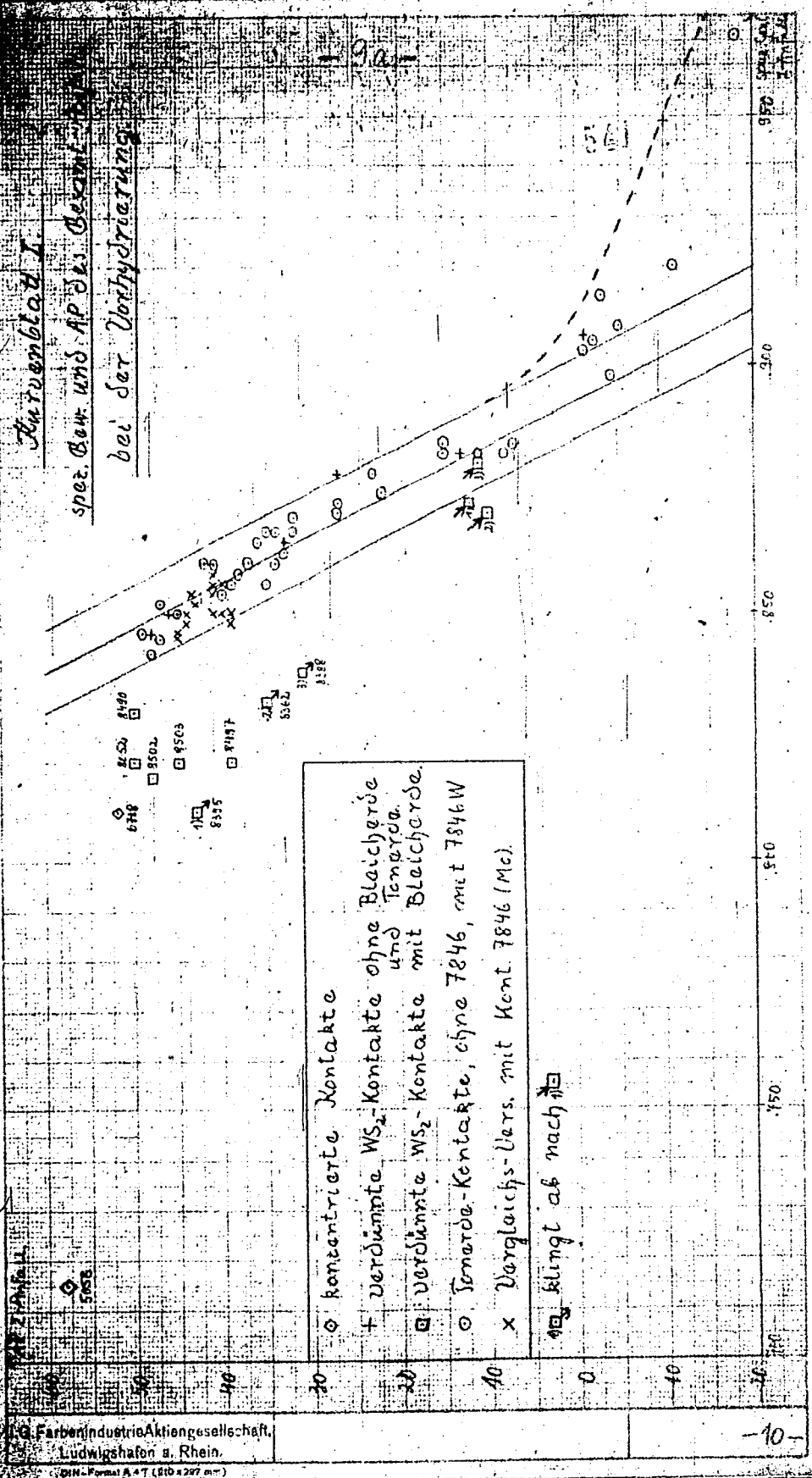
Tabella III:

Vers. Nr.	Kont. Nr.	g WO ₃ /l	g Ni ₂ O ₃ /l	% Ni ₂ O ₃ in WO ₃ +Ni ₂ O ₃	Mol % Ni in W + Ni	Mol W: Mol Ni	A.P. Anfall
43	8329	150	13	8	21	ca. 4:1	15
41	8328	150	26	15	34	ca. 2:1	34
44	8330	150	52	26	51	ca. 1:1	34

Die Ergebnisse zeigen, daß man mit der Nickelmenge nicht weit unter das Verhältnis 2 W : 1 Ni heruntergehen kann, ohne beträchtlich an Hydrieraktivität einzubüßen. Hingegen bringt auch eine untermäßige Steigerung des Ni über dieses Verhältnis hinaus keine Besserung. Ähnliche Verhältnisse bestehen auch bei den Tonerde-

Mo-Ni-Kontakt, wie schon im Bericht 17 869 vom 9.12.48, Z. 11. Blatt III, gezeigt wurde. Versuche zur Einsparung von Nickel erscheinen also zur Zeit wenig aussichtsreich.

Kurvenblatt I
 spez. Best. und AP St. Bestim. bei der Vorhydrierung



○ konzentrierte Kontakte
 + verdünnte WS₂-Kontakte ohne Bleicherse und Temperde.
 □ verdünnte WS₂-Kontakte mit Bleicherde.
 ○ Temerde-Kontakte, ohne 7846, mit 7846W
 x Vergleichs-Vers. mit Kent. 7846 (Mc).

□ klingt ab nach □

Erläuterungen zu Kurvenblatt I.

Auf Kurvenblatt I sind für alle Versuche das spezifische Gewicht des Abstreifers als Abszisse und der Anilinpunkt des Abstreifers als Ordinate aufgetragen. Bei allen Versuchen, bei denen die Hydrierung unter mäßiger (ca. 2 %) bis sehr guter (unter 0,02 %) Phenolreduktion und ohne Spaltung bis auf die durch die Reduktion der Phenole bedingte Benzinsbildung, ca. 12-15% ^{bis 150°C} verläuft, liegen die Werte zwischen den zwei äußeren Geraden, im Mittel auf der Gerade dazwischen.

Ist die Phenolreduktion sehr schlecht, so wird weniger Benzol gebildet und bei gleichem A.P. des Gesamtabstreifers ein höheres spezifisches Gewicht erhalten, als es dem Gebiet zwischen den Geraden entspricht. Die Punkte müssen dann rechts von dem durch die Geraden begrenzten Gebiet liegen (etwa zwischen der rechten Geraden und der gestrichelten Kurve. Bei Hydrierungen auf A.P. über 100°C wurde bisher nie ganz schlechte Phenolreduktion beobachtet und infolgedessen verschwindet dieses Gebiet oberhalb A.P. 100°C.

Liegt neben Hydrierung und Phenolreduktion noch leichte Spaltung vor, so enthält der Abstreifer mehr als 15 % Benzol und sein spez. Gewicht muß niedriger sein als das eines Abstreifers gleichen Anilinpunktes mit nur 12-15 % Benzol. Die Punkte müssen dann links von dem durch die Geraden begrenzten Gebiet liegen. Der Abszissenabstand von der mittleren Geraden ist dann auch etwa ein Maß für die Höhe der Spaltung und zwar bedeutet dabei 1 cm Abstand (= Unterschied im spez. Gewicht von 0,010) 6 % Benzinsbildung - 150°C.

Durch Untersuchung vieler Abstreifer auf Siedeverhalten und Phenolgehalt wurden das oben Gesagte weitgehend bestätigt. Auf dem Kurvenblatt ist ersichtlich, daß neben den konzentrierten Kontakten alle geprüften verdünnten Bleicherdehaltigen W_2 -Kontakte mindestens im Anfang mehr oder weniger hohe Spaltung zeigten. Konzentrierte Kontakte zeigten in keinem einzigen Fall nennenswerte Spaltung.

TITLE PAGE

22. Vorhydrierung mit Kontakt 7846 Mo
und 7846 W.
Prehydrogenation with
catalysts 7846 Mo and 7846 W.

Frame Nos. 543 - 547

Hochdruckversuche
Nr. 568

543

22) Vorhydrierung mit Kontakt 7846 Mo und 7846 W
(Zusammenfassung von Versuchsergebnissen in 1 Ltr.-Öfen)

Zusammenfassung

1.) Vergleich 7846 mit Molybdän bzw. Wolfram (Mo bzw. W).

Im Vergleich zu 7846 Mo ergab eine Partie des 7846 W niedriger Aktivität etwas schlechtere Werte, aber noch gut benzinierebare Mittelöle. Eine raue Partie des W-Kontaktes (250 g WO₃/l) technischer Herstellung (K 8376 Na3 4-8) ist in 1 Ltr.-Öfen seit 2 Tagen in Betrieb. Dieser Katalysator ist nach dem ersten bisher vorliegenden Anilinpunkt dem 7846 Mo überlegen, die Benzinierebarkeit wird geprüft.

Vom Standpunkt der Aktivität aus ist Mo demnach nicht erforderlich, der W-Katalysator dürfte sogar vorzuziehen sein.

2.) Steinkohlemittelöl.

Bei 250 atm H₂-Druck und 22-22,5 °C wurden mit 7846 Kontakten gut benzinierebare Mittelöle erhalten. Bei Versuchslauf von 20 g K 5058 genügte ein H₂-Druck von 225 atm.

Für den Großbetrieb kann daher bei 250 atm H₂-Druck der K 7846 als brauchbar bezeichnet werden. Es dürfte trotzdem zunächst zweckmäßig sein, etwa 1/3 des Gesamtvolumens an 5058 vorzuschalten, ein solcher Einbau in einer technischen Anlage ist dringend erwünscht.

3.) Braunkohlemittelöl.

Es liegen nur Versuche mit Mittelöl von 16 vor. Bei 185 atm H₂-Druck (Ofeneinsaugkalt) und einer Temperatur von 21,5 °C wurde ein zunächst gut benzinierebares Mittelöl erhalten, die 6454-Aktivität neigte hier zum Abklingen. Bei 185 atm H₂-Druck erhaltenes Mittelöl war trotz ^{essiger} infolge kleineren Durchsatzes höheren Anilinpunktes schlecht benzinierebar. Mit dem steigenden

1) Vgl. auch Versuchsberichte 17 587 i v. 4-11-1940 und 18 114 v. 27. Jan. 1941 und Ofen 515 v. 3.5-27.7-41.

guten W-Katalysator können vielleicht günstigere Ergebnisse erzielt werden.

Mit 7846 Z₀ und 20 % vorgeschaltetem 5058 bei 180 atm H₂-Druck war das Mittelöl gut benziniert.

Für Louna mit seinem H₂-Druck von etwa 195 atm ist es daher nötig, K 5058 vorzuschalten. Für Braunkohlen- und Braunkohlenteer-Anlagen mit 250 atm H₂-Druck dürfte Z 7846 allein ausreichen, bis zum Vorliegen von Betriebserfahrungen sollte zur Vorsicht ebenso wie bei Steinkohle 5058 vorgeschaltet werden.

A) Versuche mit Kontakt 7846 bei einem vorgeschalteten Kontakt

a) Steinkohleverflüssigung

Solvener Verflüssigungsmittel, das bei 190 atm (22,5 mV) und mit Durchsatz 1,0 kg/Ltr. Kontakt 7846 mit anfänglich 1,8, später 0,8 ltr. Vorhydriert war, ließ sich in 50 cm-Ofen von Dr. Paterno praktisch ebensogut benziniere, wie über Kontakt 7846 vorhydriertes Mittel (Benzinleistung 0,80 bei einer Benziniertemperatur von $392^{\circ} = 19,5$ mV). Der Anilinpunkt des Vorhydrierungsmittels lag in Abhängigkeit von dem etwas schwankenden Sulfidgehalt des Sumpfmittels und von der zu erzielenden Schwefelmenge bei $37,5$ und $+41,5^{\circ}$. Eine möglichst hohe Schwefelung bei Spritzung bezw. im Kreislaufen in der Vorhydrierung notwendig zu sein.

b) Braunkohleverflüssigung

Sumpfabstreifer Leuna ergab bei 200 atm (22,5 mV) Partialdruck an Ofeneingangs), 434° (22,5 mV) und Durchsatz 1,0 über K. 7846 ein Vorhydrierungsmittel, das sich sehr gut benziniere ließ. (In 1 Ltr.-Ofen 0,97 Benzinleistung bei 374° Benziniertemperatur bezw. in 50 cm-Ofen von Dr. Paterno 0,8 Leistung bei 392° , in letzterem Falle wurde allerdings ein geringes Abklippen der Aktivität des 645 beobachtet, während bei 190 atm, ebenfalls 434° (22,5 mV) und auf 0,70 reduzierter Durchsatz erhaltenes Vorhydrierungsmittel trotz höheren Anilinpunktes ($+43,5$ gegen $+42$ bei 200 atm) sich auch bei höherer Benziniertemperatur nicht sehr mit ausreichender Leistung benziniere ließ. Auch in Gasstatistikoffengehalt war kein Grund für die schlechte Benziniertbarkeit zu erkennen. Der Kontakt ist danach sehr druckempfindlich und erfordert zum einwandfreien Arbeiten ein Wasserstoffdruck von mindestens 200 atm. Auch bei etwas tieferer Temperatur (22 mV = 425°) und 200 atm war die Benziniertbarkeit des Vorhydrierungsmittels schon deutlich schlechter als bei 22,5 mV.

B) Versuche mit Kontakt 7846 Mo und 20 Vol. % vorzugeschalteten Kontakt 505B.

a) Steinkohleverflüssigung

Bei 230 atm (225 atm H₂-Partialdruck), 434° und Durchsatz 1.0 erhaltenes Vorhydrierungsmittelöl ist ebenso gut benziniert wie bei 250 atm und sonst gleichen Bedingungen ohne vorgeschaltetes Kontakt 505B erhaltenes und damit abnormer als 505B-vorhydriertes Mittelöl.

b) Braunkohleverflüssigung

Bei 190 atm und 434° läßt sich ein sehr gut benziniertes Mittelöl erhalten, wenn man den Durchsatz in der Vorhydrierung von 1.0 auf 0.7 bis 0.8 erniedrigt (Benzinleistung 0.7 - 0.8 bei einer Benziniertemperatur von 19.6 mV = 360° im 50 cm-Reaktor, während bei Durchsatz 1.0 die Benziniertemperatur zwar noch ausreichend, aber schon deutlich schlechter als bei Durchsatz 0.8 ist (Leistung 0.7 bei 20.5 mV = 400°).

Versuche mit Kontakt 7845 F.

Hier wurde ein Versuch mit einem in Deutschland auf Oppauer Tonerde hergestellten Charge von mittlerer unterer Durchdringung mit tiefer Aktivität ausgeführt. Das bei 250 atm, 434° und Durchsatz 0.8 aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl erhaltene Vorhydrierungsmittelöl mit Anilinpunkt + 43 ließ sich ausgezeichnet benziniert (0.8 Benzinleistung bei 382° = 11.6 mV). Das aus Braunkohleverflüssigung bei 190 atm und 434 und 442° erhaltene Mittelöl mit Anilinpunkt + 41 - + 42 ließ sich dagegen nur sehr schlecht benziniert - das bei 200 atm unter sonst gleichen Bedingungen erhaltene mit Anilinpunkt + 41 nur mittelmäßig (0.7 Benzinleistung bei 399° = 20.5 mV).

Ein Versuch mit der für das Vinyol in die Erde vorgesehenen Charge (8376 Pa 1-A-B 7845 F nachgeschwefelt aus leichter Tonerde von Dr. v. Pflaer (10 200 g SO₂/ltri.) ist zur Zeit mit Schmelzener Mittelöl in Anfahren und gibt bei 22 mV = 400° und

D) Versuche mit Kontakt 7846

Während bei 505B Braunkohleverflüssigung bei tiefer Temperatur, alle Eigenschaften des Vorhydrierungsmittelöls (Steinkohlprodukt), der bei den Tonerden der oberen Durchdringung, untereinander leichter zu benziniert werden, erklärt sich aus der starken Porenstruktur mit der die Tonerde bei den Tonerdekontakten, infolge der unregelmäßigen Struktur im Falle der Braunkohle (10) und bei der 200 cm-Reaktor auf der Grenzschicht der Tonerde während der Vorhydrierung die Katalisationswirkung unter Umständen schon nicht erreicht.

Über Lebensdauer und Festigkeit der Tonerdekontakte, die eine Länge nachteilig nachschonungsgemäß. Anders als bei den Tonerden Produkte werden in 1 Liter - fe. sicher nicht verschleudert. Die 044-Tonerde sind praktisch identisch mit denen der 505B-Vorhydrierung erhaltenen.

TITLE PAGE

23. Tonerde-Molybdän-Nickel und Tonerde-Wolfram Nickel-Vorhydrierungskontakte.
Alumina molybdenum - nickel and alumina-tungsten nickel prehydrogenation catalysts.