

Hochdruckversuch
Lu 518

(23) Formaldehyd-Wasser-Mischungen 54
Nickel-Verbindungen

Kontakt 7846 (Formale 10 mol, 3 Ni_2O_3) und Kontakt 8149 (Formale 10 WO_3 , 3 Ni_2O_3), die gegenüber gegen H_2 enthalten, sind beide in geschweifelter Form gefertigt und geben bei 250 at sowohl mit Braunkohle als mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ verflüssigungsmitteln sehr gut raffinierte Produkte die über die Lieferen Fallpunktes gut über 6434 kombinieren werden können.

Die Raffinationseffizienz mit diesen Kontakten ist stark druckabhängig, so dass bei H_2 -Teil-Drucken am besten unter 200 at, wie sie z. B. in Leuna (190 at) oder Schelven (210 at) vorhanden sind, die großtechnische Verwendung dieser Kontakte ohne verunreinigten 5058 nicht angebracht ist.

Um gegen Rückschläge gesichert zu sein, empfiehlt sich - wenigstens für eine nicht zu kurze Übergangszeit - die allmähliche Einführung des erst in den letzten Jahren in der Kleinanfertigung erprobten etwas wolframsichereren Kontaktes 8376 angebracht.

Der Kontakt 8376 (Formale 30 WO_3 , 3 Ni_2O_3) hat gegenüber Kontakt 7846 und 8149 den Vorteil, etwas größere Abstände zu lassen. Bei 250 at und 22,5 MV gibt er um 5 bis 6 Mal mehr höhere Andienstoffe als die beiden anderen Kontakte. Es ist bemerkenswert, dass er auch bei 190 at für Braunkohleverflüssigung und bei 210 at für $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -verflüssigung ausreichend ist, und hinsichtlich der Flüssigkeitsprodukte einen größeren Spielraum bietet. Die Vermutung hinsichtlich noch nicht abgeschlossen. Dass die Ergebnisse auch den 5058 gegenüber ähnlich sind als bei 7846 ist bereits ersehen. Bekannter konnte bisher in keinem Fall beobachtet werden. Bei Erfahrungen im Grossen insb. über Festigkeit stehen noch aus. Ein Grossversuch in Kammer 501 soll in den nächsten Tagen aufahren.

Ein Unterschied zwischen dem Ni -Kontakt 7846 und den beiden Ni -Kontakten besteht noch insofern als der Ni -Kontakt sich in Betrieb von selbst genügend schwefelt, während die Wolfram-Kontakte vor Gebrauch gut durchgeschwefelt werden müssen, was z. B. für Regeneration von Bedeutung sein kann.

Zur Frage, welcher Kontakt nunmehr technisch hergestellt werden soll, ist nach dem augenblicklichen Stand der Dinge folgendes zu sagen:

Mit Kontakt 7846 liegen Grossversuche in Lu und Mo vor. Gegen eine Herstellung einiger Ofenfüllungen insbesondere unter Verwendung eines vorhandenen aber zu wenig aktiven Dehydrierungskontaktes 7360 ist nichts einzuwenden, da die Grenzen der Anwendbarkeit bekannt sind. Für Politz, Brück und Wesseling wird dieser Kontakt den Anforderungen entsprechen. Für Leuna und Scholven vermutlich nicht ohne vorgeschalteten 5058.

Nach Kleerversuchen ist der Kontakt 8376 (7846 W 250) besser, sodass z. Zt. vieles für eine allgemeinere Einführung dieses Kontaktes in den technischen Anlagen als Ersatz für 5058 spricht, umso mehr als auch hinsichtlich der Herstellungsweise ein grosser Spielraum vorhanden ist. (Es ist sowohl Oppauer als auch v. Winer'sche Tonerde brauchbar und das Wolfram kann sowohl als WO_3 , WO_2 oder Gelbsalz zugemischt oder aufgetränkt werden.)

Die Entscheidung aber, ob im Anschluss an die vorgesehene 7846-Produktion weiter der Kontakt 7846 Mo oder 7846 W 250 hergestellt werden soll, kann erst getroffen werden, wenn nach einigen Wochen die Erfahrungen der Grossapparatur vorliegen.

Der Kontakt 7846 W 250 könnte dann vor allen dort eingesetzt werden, wo der Kontakt 7846 Mo nicht ganz ausreichend ist.

Für die spätere Entwicklung besteht die ev. Möglichkeit, den Wolfrangehalt des Kontaktes 7846 W wieder zu senken, wenn umfangreichere Erfahrungen vorliegen und z. B. Leuna den Wasserstoff-Teildruck, wie vorgesehen, wie die anderen Werke ebenfalls auf 250 at erhöht hat.

Anliegende Tabelle enthält charakteristische Zahlen der besprochenen Kontakte im Vergleich zu 5058.

gez Peters

Anlage

Tonerde Molybdän und Wolfram (Tonerde Wolfram Hexak. Ytterbium) 55

Kontakt Nr.	751	8149	8778	8988
Bezeichnung	751	8149	8778	8988
Träger	akt. Ton	akt. Ton	akt. Ton	akt. Ton
kg MnO_3 bzw. WO_3 /Liter	70 MnO_3	150 WO_3	150 WO_3	150 WO_3
kg Ni_2O_3 /Liter	23	23	47	
kg Molybdän bzw. Wolfram je 100 000 jato L-B1	1360 Mo	2 300	3100 W	29 000 W
Schüttgewicht	0,8	0,8 bis 0,9	0,8 bis 0,9	2,7
Durchsatz	0,8	0,8	0,8	1,0
Temperatur	22,5 435 ^o	22,5 435 ^o	22,5 434 ^o	19(20) 375-500
Steinkohleverflüchtigung				
Anfall spez. Gew.	0,840	0,82	0,844	0,844
AP-B-Mittelöl	41	42	47	44(40)
% B1 bis 150 ^o	10	13	10	10
% B1 bis 180 ^o	28	28	28	30
Phenole B-Mittelöl	0,02	0,02	0,02	0,1
Stickstoff B-Mittelöl	0,008	0,007	0,008	0,010

TITLE PAGE

24. Zur Frage der Herstellung des
verdünnten Vorhydrierungs-
kontaktes.

On the question of the produc-
tion of diluted prehydrogenation
catalysts.

Frame Nos. 551 - 552

HOCHDRUCKVERSUCHE
Dr. v. Fu/Lu 498

18. Sept. 1941/Ko

(24) Zur Frage der Herstellung
des verdünnten Vorhydrierungskontaktes

551

Die Vorhydrierung muß in sämtlichen Hydrierwerken im Laufe des Jahres 1942 wegen Mangel an Wolfram auf verdünnten Kontakt umgestellt werden. Gegenwärtig stehen zwei Kontakte für diesen Zweck zur Verfügung. 7846 (Mo - Ni auf aktiver Tonerde, geschwefelt) und 8376 (W - Ni auf aktiver Tonerde, ebenfalls geschwefelt).

7846 wurde halbtechnisch in Lu in der Großapparatur geprüft und läuft z. Zt. seit einigen Monaten in Leuna. Der negativ ausgefallene Versuch in Scholven war mit noch nicht geschwefeltem Kontakt durchgeführt worden und darf deswegen nicht zur Beurteilung herangezogen werden.

8376 ist in den kleinen Öfen (Dr. Peters) geprüft worden, und ergab mit allen Produkten bessere Ergebnisse als 7846. Resultate aus halbtechnischem Versuch werden voraussichtlich in 5 - 6 Wochen vorliegen.

Laut einer Anfrage von Pöhlitz vom 30.8.41 soll bis November in Pöhlitz die 3. Vorhydrierungskammer mit verdünntem Kontakt gefüllt werden.

Wir beabsichtigen, da z. Zt. über den Kontakt 8376 keine technischen Erfahrungen vorliegen, 2 Ofenfüllungen 7846 herzustellen, um Pöhlitz unter allen Umständen termingerecht beliefern zu können. Diese Herstellung wird 5-6 Wochen in Anspruch nehmen. Wenn bis dahin Resultate von 8376 - Versuchen vorliegen werden, kann für die nächsten Einbauten bei anderen Hydrierwerken (Gelsenberg, Scholven, Rheinbraun, Bräx) dieser Kontakt zur Anwendung kommen.

Zur Herstellung von 7846 beabsichtigen wir den für DHD hergestellten Mo-Al₂O₃-Kontakt aus der in Lu hergestellten Tonerde zu benutzen. Dadurch wird das Programm der Herstellung von DHD-Kontakt am wenigsten gestört, da dieser Kontakt nach Untersuchungen von

Dr. Donath nicht genügend aktiv sind.

Mit der Herstellung des Vorhydrierungskontaktes muß auf alle Fälle sofort begonnen werden, da sonst für die rechtzeitige Lieferung von der Weißerdefabrik aus keine Verantwortung übernommen werden kann.

gez. v. Fünser

Verteiler:

Herrn Dir.	Dr. Pier
Frl.	Dr. Höring
Herrn	Dr. Donath
"	Dr. Peters
"	Dr. Becker
"	Dr. Anthes/Scheiner
"	Dr. v. Fünser

TITLE PAGE

25. Über die Hydrieraktivität verschieden
hergestellter Tonerde-Wolfram-
Nickel-Kontakte.

Hydrogenation activity of
alumina-tungsten-nickel catalysts
produced in different ways.

Frame Nos. 552a - 556

1. - Julius

(25) Über die Hydrieraktivität verschieden hergestellter
Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakte.

552a

Zusammenfassung.

- 1.) Es wurden Tonerde-NiW-Kontakte hergestellt, die bei der Vorhydrierung von Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl Scholven B Mittelöl mit A.P. bis zu 52 geben. Mit dem Kontakt 78,6 (W) wurde A.P. 40-42 erreicht.
- 2.) Für die Kontaktaktivität ist es gleichgültig, ob man
 - a) von Oppauer oder v. Fünner'scher Tonerde ausgeht
 - b) bei Gegenwart von H₂S oder mit Ammonwolframat tränkt oder WO₃ und Ni₂O₃ als Carbonat trocken zur Al-Paste gibt, sofern der pulverförmige oder gepillte Kontakt später noch genügend gut geschwefelt wird.
- 3.) HF-Behandlung der Tonerde hat einen günstigen Einfluß auf die Hydrierwirkung der Tonerde. Dauerversuche liegen bisher noch nicht vor; jedoch deuten die bisherigen Ergebnisse darauf hin, daß der Fluoreffekt in 3 Wochen schon merklich nachläßt und die Kontaktaktivität sich der der entsprechenden nicht HF-behandelten Kontakte angleicht.
- 4.) Mit steigendem (W + Ni)-Gehalt (WO₃ : Ni₂O₃ immer 84 : 16 = Molverhältnis 2 W : 1 Ni) je Vol. Kontakt steigt die Hydrieraktivität der Kontakte etwa linear an bis 300 g WO₃ + Ni₂O₃/Ltr. Kontakt. Zwischen 300 und 600 g konnte ein wesentlicher Anstieg nicht mehr beobachtet werden.
- 5.) Auf Grund dieser Ergebnisse wurden für die Großapparatur 800 Ltr. des Kontaktes mit 300 g WO₃ + Ni₂O₃/Ltr. hergestellt, die zur Zeit geprüft werden.

Gemeinsam mit
Dr. Peters
" Graßl
" Rotter
Träfinow

Dr. v. Fünner
" Fürst.

Prof. Günther

Nachdem es gelungen war, das Molybdän im Kontakt 7846 durch die etwa äquimolare Menge Wolfram vollwertig zu ersetzen, zeigte sich, daß verschiedene Chargen des Wolfram-Kontaktes verschiedene Aktivität zeigten (gemessen an A. P. des B-Mittelöls bei der Hydrierung von Scholvenor S-Mittelöl). Zunächst zeigte sich, daß der Kontakt in geschwefelter Form verwendet werden muß, um auch nur einigermaßen genügende Hydrieraktivität zu haben. Jedoch wurden auch mit geschwefelten Kontakten noch größere Unterschiede zwischen den einzelnen Chargen beobachtet. In weiteren Versuchen wurde dann folgendes festgestellt:

- 1.) Kontakte aus Oppauer Tonerde oder v. Fünfer'scher (leichter) Tonerde haben bei sonst gleicher Herstellung gleiche Aktivität, also kein Einfluß des Trägers.
- 2.) Behandelt man die Tonerde (sowohl Oppauer als auch v. Fünfer'scher) mit HF, so werden bei sonst gleicher weiterer Herstellung bessere Kontakte erhalten als ohne HF-Behandlung (vgl. Kurvenblatt I); also günstiger Einfluß der HF-Behandlung. Dauerversuche mit HF-behandelten Kontakten liegen noch nicht vor; jedoch scheint es, als ob die Aktivität dieser Kontakte im Lauf der Zeit etwas nachläßt und sich der des nicht HF-behandeltes Kontaktes angleicht (vgl. Kurvenblatt II).
- 3.) Tränkung des Trägers mit WO_3 in Ammoniumsulfid bzw. Tränkung mit Ammonwolframat, jeweils mit nachfolgender Zersetzung in $H_2 - H_2S$ -Atmosphäre, gibt bei Verwendung des gleichen Trägers auch Kontakte gleicher Aktivität; also kein Einfluß der Art der Tränkung.
- 4.) Man kann die Tränkung überhaupt umgehen, indem man der Tonerdepaste (mit oder ohne HF-Zusatz) Wolfram und Nickel trocken (als Wolframsäure und Nickelcarbonat) zusetzt, nach guter Durchmischung trocknet, in $H_2 - H_2S$ -Atmosphäre zersetzt und pillt. Derart hergestellte Kontakte sind ebensogut wie durch Tränkung hergestellte.

Alle diese Versuche wurden mit Kontakten ausgeführt, die pro Liter 350 g WO_3 und 26 g HfO_3 enthielten. Die Kontakte aus HF-behandelter (Oppauer oder leichter) Tonerde, hergestellt über Ammonwolframat-Tränkung und $H_2 - H_2S$ -Zersetzung, ergeben bei 250 at

und 22,5 MV aus Scholvener B-Mittelöl (P 1271) B-Mittelöle mit A.P. 48°C. (1.-14. Betriebstag.) Bei Verwendung unbehandelter Tonerde wurde nur A.P. 42°C erreicht.

Bei Versuchen zur Feststellung des Einflusses der (W + Ni)-Menge pro Liter Kontakt auf die Hydrierwirkung des Kontaktes zeigte sich, daß mit steigender (W + Ni)-Menge auch die Hydrieraktivität steigt. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Ergebnisse. In den Spalten ist jeweils der A.P. des B-Mittelöls nach 8-tägiger Betriebsdauer angeführt. Das Verhältnis W : Ni wurde immer mit 84 Teile WO_3 auf 16 Teile Ni_2O_3 (= 2 Mol W auf 1 Mol Ni) festgehalten.

g ($WO_3 + Ni_2O_3$)/Ltr.	auf F-behandelter Tonerde	auf unbehauelter Tonerde
100	A.P. M'01 : 42,5	A.P. M'01 : 37
150	46	41
175	48	42
200	--	43
250	--	46
300	52	48 2)
400	--	49 1)
500	--	50 1)
600	--	50 1)

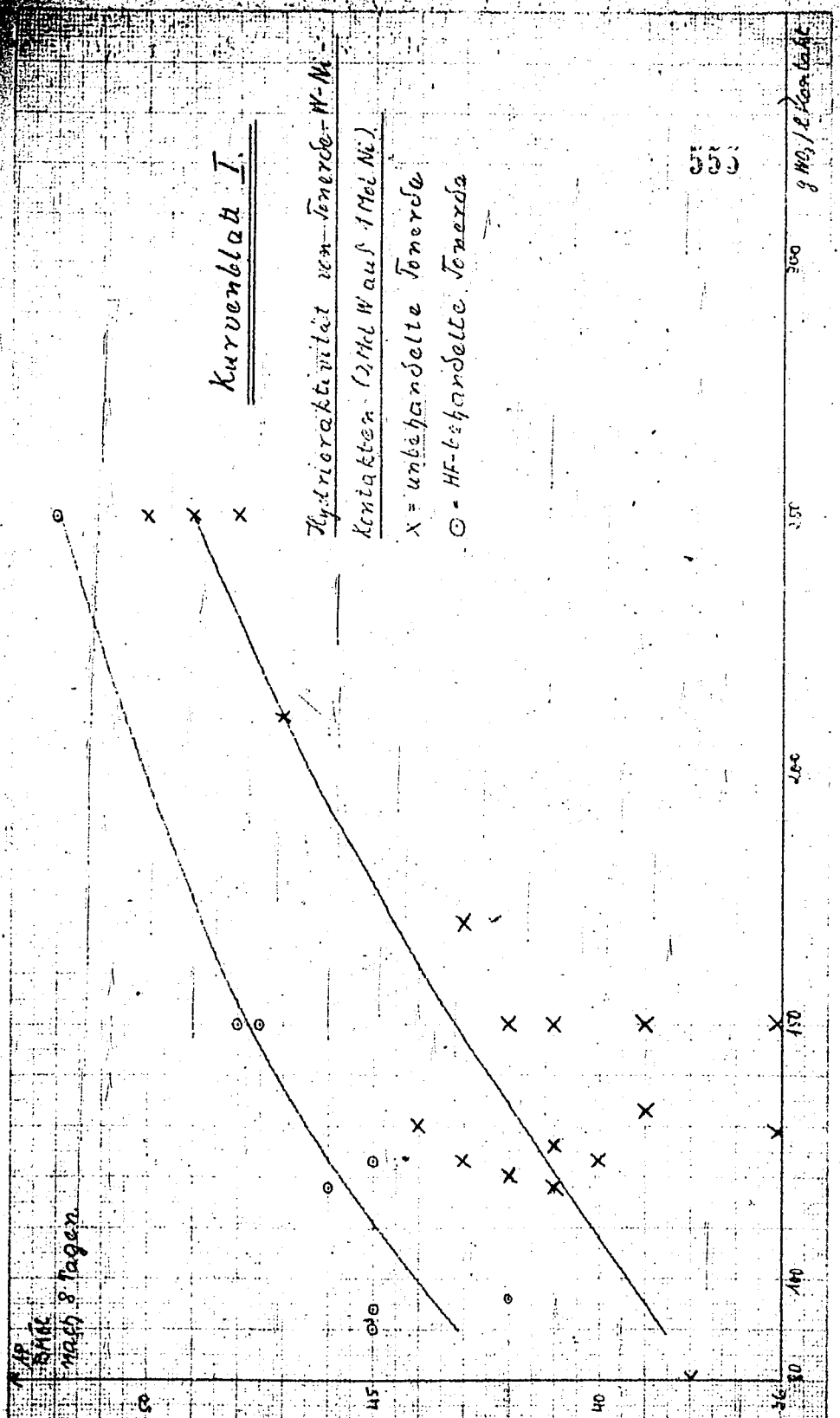
- 1) nur in 30 ccm-Bleibadöfen geprüft und Werte sinngemäß korrigiert.
- 2) Dieser Kontakt wurde inzwischen bereits für Vorhydrierung von Scholvener saarhaltigem Mittelöl und von K 1242-S-M'01 von Ka 804 eingesetzt sowie für Diisobutylhydrierung überall mit gutem Erfolg. Für die Großapparatur sind 800 Ltr. hergestellt worden. (8376 Faß 1 bis 8) und werden zur Zeit geprüft.

Phenol- und N-Raffination waren bei allen Tonerde- γ -Ni-Kontak-
ten, die B-Mittelöle mit A.P. über 40⁰⁰ gaben, sehr gut. Die Benzini-
zierbarkeit entsprach immer den auf Grund des A.P. erwarteten Werten.
Bei den B-Mittelölen von den besten Kontakten ist sie mindestens
ebensogut wie bei 5058-B-Mittelöl. So wurden z.B. erhalten:

aus einem B-Mittelöl mit A.P. 42	bei 19 MV	65%	Bi -150	im 6434-Absti
" " " " " " A.P. 4	" 19 "	70%	" -150	" " "
" " " " " " A.P. 50	" 19 "	70%	" -150	" " "
aus 5058-B-Mittelöl mit A.P. 44	" 19 "	65%	" -150	" " "

W 1919
 G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.

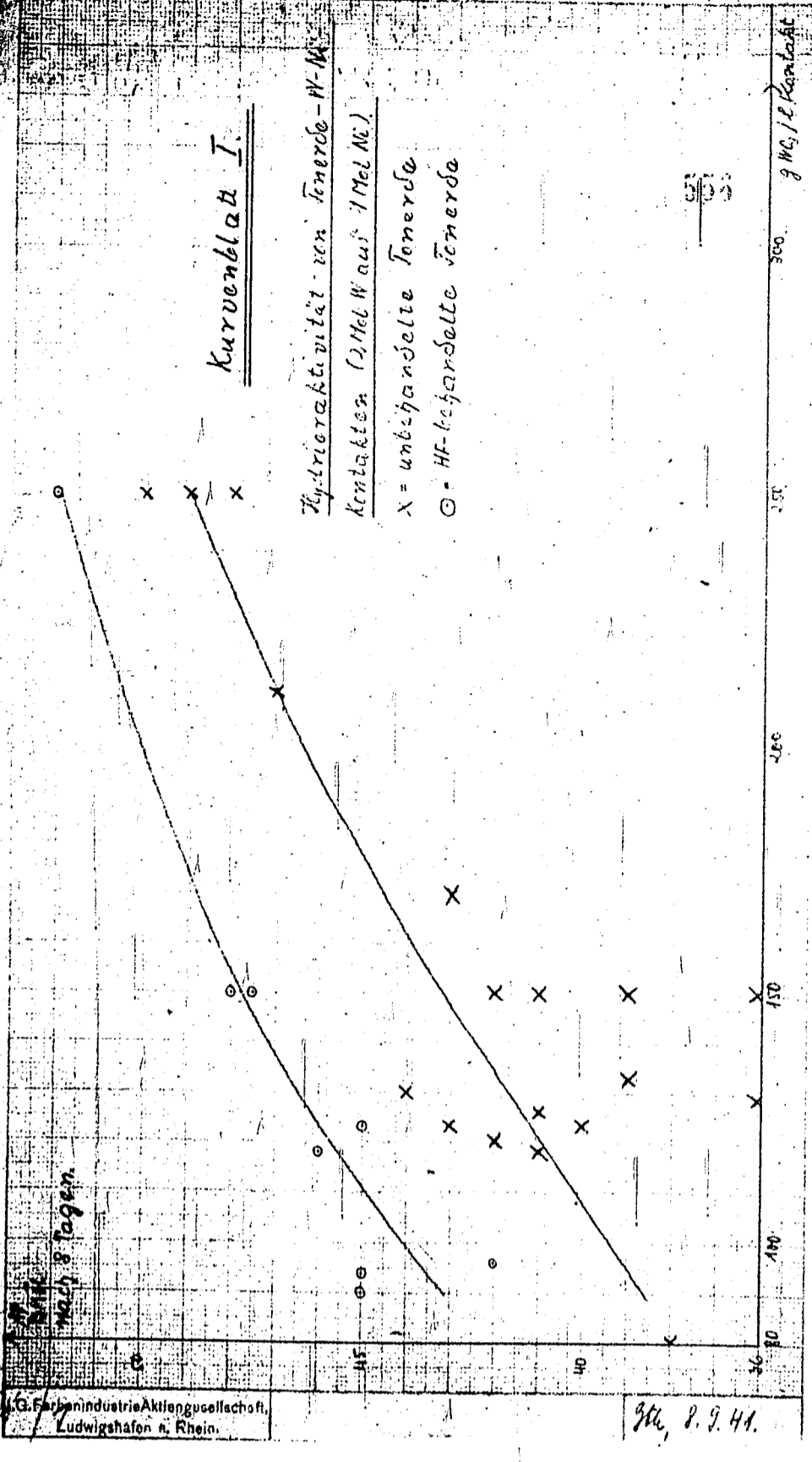
300, 8.9.41.



48
 45
 40
 36

350
 300
 250
 200
 150
 100
 80

g Mo₂O₃ / g Fe₂O₃



TITLE PAGE

26. **Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.**
 The influence of temperature on the results of prehydrogenation over catalyst 7846.

Frame Nos. 557 - 564

(26) Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.

Zusammenfassung.

- 1.) Bei der Vorhydrierung von Steinkohle mit Kontakt 7846, (Mo) die gewöhnlich bei 22,5 MV = 434°C durchgeführt wird, wurde die Temperatur zwischen 7,5 MV = 175°C und 27,5 MV = 518 variiert und die Ergebnisse kurvenmässig dargestellt.
- 2.) Bei 300°C = ca 15 MV beginnt der Kontakt Hydrierwirkung zu zeigen sowie Phenole und N-Verbindungen zu reduzieren.
- 3.) Bei 23 MV = 442°C liegt das Maximum der Hydrierwirkung. Die Phenolreduktion ist schon oberhalb 19,5 MV = 382°C sehr gut, die N-Raffination erst oberhalb 21,5 MV = 417°C.
- 4.) Unterhalb 22,5 MV = 434°C findet praktisch keine Spaltung von C-C-Bindungen statt; die Vergasung ist entsprechend klein. Oberhalb 434°C steigen Spaltung und Vergasung rasch an. Die Berzinbildung unterhalb 434°C beruht im wesentlichen auf Phenolreduktion.
- 5.) Unterhalb 434°C arbeitet der Kontakt in Bezug auf Temperaturänderungen völlig reversibel. Bei Temperaturen um 500°C (Aromatisierungs-Gebiet) wird der Kontakt geschädigt. Er kann aber durch Abbrennen mit Luft und erneute Schwefelung völlig regeneriert werden, sodass er für Vorhydrierung wieder ebenso brauchbar ist wie Frischkontakt.
- 6.) Im Gebiet 14,5-16,5 MV = 295 - 330°C scheint der Kontakt zu polymerisieren (Ansteigen des Siedepunktes der Anfalls über den des Ausgangsproduktes).
- 7.) Für Aromatisierung ist der Kontakt wenig geeignet.

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Grassl
" Rotter
" Trofimow
" Fürst

gez Günther

Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.

Der Tonerde-Mo-Ni-Kontakt 7846 arbeitet bei der Hydrierung von Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl unter folgenden Bedingungen:

Gesamtdruck	250 at
H ₂ -Teildruck im Frischgas	245 at
Durchsatz	0,8 kg Öl/1/h
Gasmenge	2,4 cbm Gas/1/h
Gas:Öl-Verhältnis	3,0 cbm/35
Schwefelzusatz zum Öl	0,4% CS ₂
Öl-Partialdruck im Reaktionsraum	12,5 at
Verweilzeit des Öl-H ₂ -Gases im Reaktionsraum	ca 75 sec.

Man erhält dabei neben ca 15 % Benzin -150°C ein Mittelöl mit Ap ca 40°C, das nur mehr sehr wenig Phenole und stickstoffhaltige Verbindungen enthält und sich sehr gut für die spaltende Verarbeitung über 6534 eignet.

In einer früheren Arbeit (189371, Gth. 3. 7. 41) wurde bereits über den Einfluss von Durchsatz-, Verweilzeit- und Ölpartialdruck-änderungen auf die Ergebnisse dieser Vorhydrierung berichtet. In den folgenden beschriebenen Versuchen wird der Einfluss von Temperaturänderungen beschrieben. Die Versuche hierzu erstreckten sich über den ausserordentlich weiten Temperaturbereich von 7,5 bis 27,5 MV (175-518°C).

I: Durchführung der Versuche:

Der Kontakt (Charge aus der normalen Produktion) wurde im 200 cm³ Ofen zuerst 10 Tage unter den normalen Arbeitsbedingungen (Seite ...) auf seine Hydrieraktivität geprüft. Anschliessend wurde damit der im Bericht 189371 angeführte 3. Versuch unter Variation von Ölpartialdruck und Verweilzeit (bei konstantem Durchsatz) durchgeführt (weitere 15 Tage). Der Ölpartialdruck wurde dabei bis auf 34 atm gesteigert; da der Kontakt hierbei nicht an Aktivität verlor, wurde er ohne Regeneration für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit benutzt.

Im weiteren Verlauf des Versuchs wurde die Temperatur, zuerst immer um 1 MV, später um 2 bzw. 3 MV, allmählich bis auf 7,5 MV gesenkt. Bei jeder Temperatur wurden spez. Gewicht, Anilinpunkt, Siedekurve und Phenolgehalt des Gesamtanfalls sowie Ap. und N-Gehalt des B-Mittelöls über 150° bestimmt. Von 7,5 MV (175°C) aus wurde dann sofort wieder die normale Arbeitstemperatur von 22,5 MV (434°C) eingestellt, wobei wieder dieselben Werte erhalten wurden, wie vorher bei 434°C.

Nunmehr wurde die Temperatur, jeweils um ein MV, bis auf 27,5 MV = 518°C gesteigert. Neben den schon zwischen 7,5 und 22,5 bestimmten Grössen wurden jeweils noch bestimmt:

- Gehalt des Anfalls an 160°-Benzin, bzw. Leistung.
- Siedekurve und Aromatengehalt dieser 160°-Benzine
- Vergasung auf eingesetztes Produkt (C₁-C₄)
- Vergasung auf 160°-Benzin + Vergasung.

Bei 518° wurde die Reihe abgebrochen, da höhere Temperaturen vorläufig technisch nicht interessieren. Die Temperatur wurde wieder auf 434°C = 22,5 MV zurückgenommen. Hierbei zeigte sich, dass der Kontakt etwas gelitten hatte. Der A.P. des Anfalls betrug nur mehr 28°C (gegenüber 40°C vorher bei 434°C). Dies entspricht einem Verlust von ca. 20% an Hydrieraktivität. Die Phenol und N-Raffination war hingegen nicht erkennbar schlechter als vorher bei 434°C.

Zum Schluss wurde der Kontakt nochmals regeneriert, um festzustellen ob die durch die hohe Temperatur (bis 518°C) herbeigeführte Schädigung durch Abbrennen mit Luft wieder beseitigt werden kann. Der Kontakt wurde nach der Regeneration durch erhöhte Schwefelzugabe (3%CS₂) während des Betriebs schnell wieder geschwefelt und ergab schon 30 Stunden nach der Regeneration wieder dieselbe Werte wie gutgeschwefel-

ter Frischkontakt. Das Betriebsalter des Kontakts bis zur Regeneration betrug 55 Tage.

Die gesamten Ergebnisse sind auf den Kurvenblättern I und II aufgezeichnet. Die Ergebnisse betr. Phenol- und N-Raffination wurden dabei in logarithmischem Maßstab aufgetragen, da sich die Werte über 3 bzw. 2 Zehnerpotenzen erstrecken.

II. Diskussion der Versuchsergebnisse.

A) Betrachtung als Vorhydrierung (vergleiche Kurvenblatt I).

Auf Kurvenblatt I sind gegen die Temperatur die Grössen aufgetragen, die interessieren, wenn man auf "Vorhydrierung" führt.

Bis zu 10 MV = 218°C arbeitet der Kontakt überhaupt noch nicht. Das Produkt geht unverändert durch den Ofen.

Ab 10 MV tritt steigende Aufhellung des Produkts ein; in den analytischen Daten des Produktes tritt aber keine Änderung ein.

Bei 13 MV = 270°C beginnt die Phenolreduktion. Gleichzeitig zeigt sich auch ein Anstieg des Siedepunkts des Produkts, der nur als Polymerisation gedeutet werden kann. Das Polymerisationsgebiet erstreckt sich bis 16,5 MV = 330°C. Bei 16,5 MV könnte eventuell der "Tropfenpunkt" des Produktes unter den Arbeitsbedingungen (Verschwinden der flüssigen Phase) liegen. ¹⁾

Bei 15,5 MV = 313°C setzt die Hydrierreaktion ein. Die Phenolreduktion ist schon merklich besser und, vermutlich durch die Reduktion der Phenole, entsteht etwas Benzin. Die Stickstoffraffination setzt ebenfalls ein.

Bei weiterer Temperatur-Erhöhung (bis 19,5 MV = 382°C) nehmen Hydrierung, Phenol- und N-Raffination und Benzinbildung rasch zu.

Bei 19,5 MV ist die Phenolraffination praktisch vollständig. Die Hydrierwirkung (Ap. = 12°C) und die N-Raffination (0,030%) sind noch ungenügend.

Oberhalb 19,5 MV werden Hydrierwirkung und N-Raffination noch besser. Hingegen sinkt der Siedepunkt des Anfalls (315°C) vorerst nicht weiter, und auch die Benzinbildung (15%) steigt nicht wesentlich an. Dies lässt darauf schliessen, dass die bis 19,5 MV ansteigende Benzinbildung nicht durch Spaltung von C-C-Bindungen, sondern ausschliesslich durch Reduktion N- und O-haltiger Verbindungen entsteht.

22,5 MV = 434°C ist die Temperatur, bei der der Kontakt bisher für die Vorhydrierung der verschiedensten Produkte eingesetzt wurde. Hydrieraktivität, N- und Phenolreduktion sind hier gut bzw. sehr gut.

¹⁾ Berechnet nach Bericht 171571 Fromherz 5.8.40.

Die C-3-Spaltung ist anscheinend noch sehr gering, die Gasbildung ebenfalls. Das Maximum der Hydrierwirkung liegt nahe bei dieser Temperatur bei ca. 23 MV = 442°.

Oberhalb 23 MV sinkt der Anfall wieder ab. Die Phenolreduktion bleibt unverändert sehr gut. Die N-Raffination wird nach den Versuchsergebnissen zwar etwas schlechter, jedoch kann dies nicht mit Sicherheit behauptet werden, da die Schwankungen zu gross sind. Besonders charakterisierend für das Temperaturgebiet oberhalb 23 MV ist aber (neben dem eventuell thermodynamisch bedingten Absinken des Anfalls des B-Mittelöls mit steigender Temperatur) das Einsetzen der Spaltung und damit auch der Vergasung. Bei 27,5 MV = 518°C enthält der Anfall 40% Benzin; 14% des eingesetzten Produkts sind zu Gas gespalten; der Siedepunkt des Anfalls ist auf 300° gesunken. Während bei 22,5 MV der Anfall wasserhell und klar aussah, ist er bei 27,5 MV blau-grün und fluoresziert, was auf Bildung höherer kondensierter Aromaten schliessen lässt.

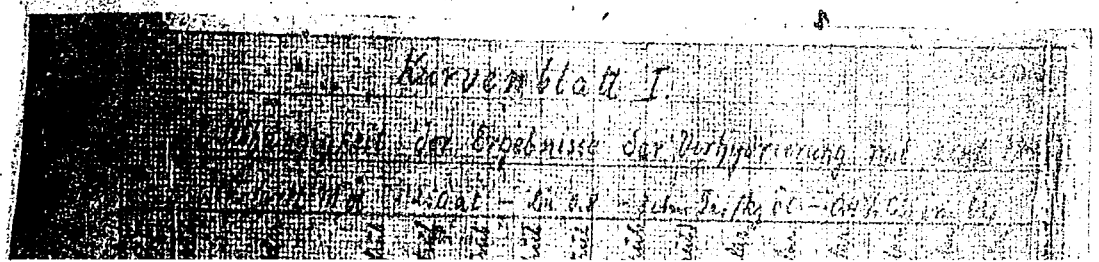
Im Ganzen zeigt das Kurvenblatt I, dass der Kontakt 7846 (und wahrscheinlich auch andere Tonerdekontakte) nur in einem relativ engen Temperaturgebiet (22,5-23,5 MV) gut als Vorhydrierkontakt zu verwenden ist.

B) Betrachtung als Aromatisierung (vergleiche Kurvenblatt II):

Im Gebiet oberhalb 22,5 MV = 434°C wurde der Kontakt 7646 auch auf seine Wirksamkeit als Aromatisierungskontakt untersucht. Die Ergebnisse in

- Benzinkonzentration
- Benzinleistung
- Vergasung
- Aromatengehalt des Benzins

wurden auf Kurvenblatt II über der Temperatur aufgetragen. Selbst bei 27,5 MV wird bei hoher Vergasung (28,6%) nur eine mittelmässige Leistung (ähnlich 7019) bei geringer Aromatenbildung im Benzin (22%) erreicht. Der Kontakt ist also, wie auch zu erwarten, für Aromatisierung ungeeignet.



Kurvenblatt I

Ergebnisse der Verhydrierung mit Kontakt 7846

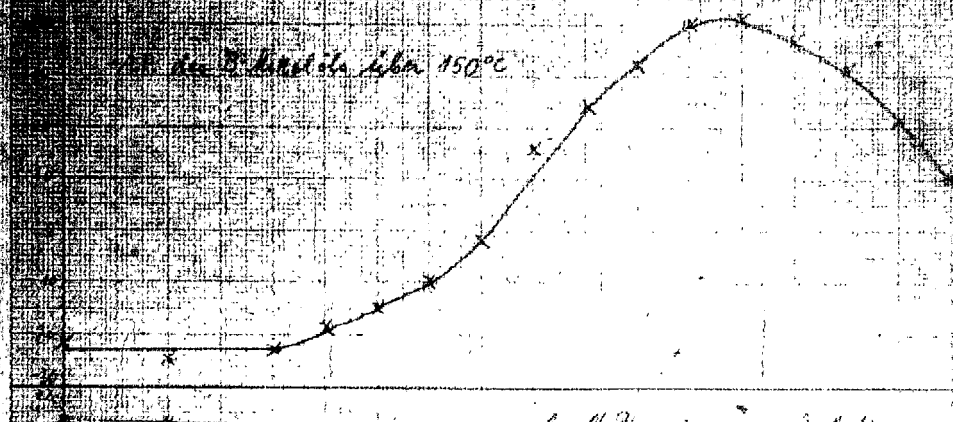
bei 22,5 MV = 434°C - Anfall 40% Benzin, 14% Gas

Arbeitsblatt I

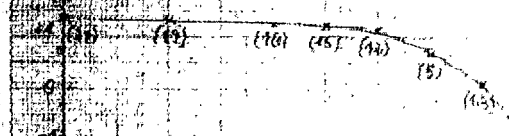
Ergebnisse der Destillierung zur Bestimmung des Bi-Gehaltes in Bi-Metallen

Proben-Nr.	Bi-Gehalt (%)	Proben-Nr.	Bi-Gehalt (%)
1	100	11	100
2	100	12	100
3	100	13	100
4	100	14	100
5	100	15	100
6	100	16	100
7	100	17	100
8	100	18	100
9	100	19	100
10	100	20	100

Bi-Gehalt über 150°C

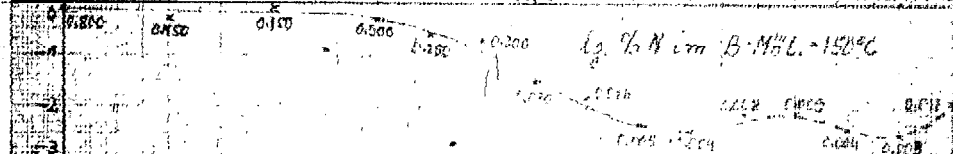


lg. % Bi im Anfall



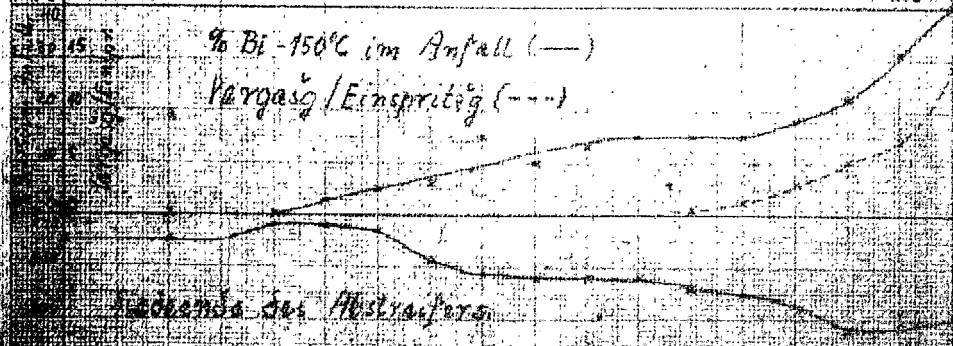
(unter 150°C)

lg. % N im B-Met. - 150°C



% Bi - 150°C im Anfall (—)

Vergasg/Einspritzg. (---)



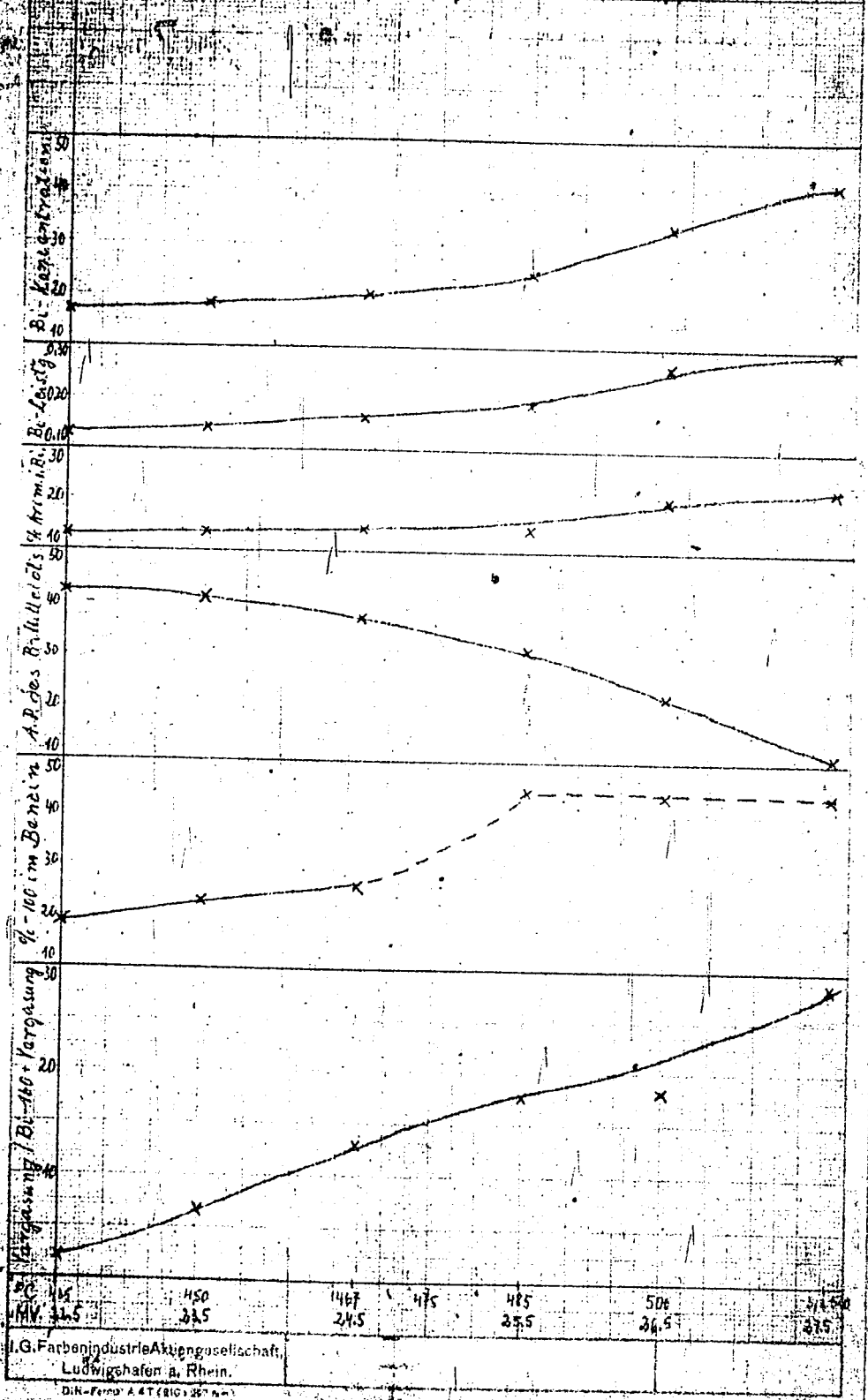
Ergebnisse der Abstraktion

Proben-Nr.	Bi-Gehalt (%)	Proben-Nr.	Bi-Gehalt (%)
1	100	11	100
2	100	12	100
3	100	13	100
4	100	14	100
5	100	15	100
6	100	16	100
7	100	17	100
8	100	18	100
9	100	19	100
10	100	20	100

Kurvenblatt II.

10% als Aromatisierungskontakt zwischen 22,5 und 27,5

564



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Form A 4 T (B10) 25/26

TITLE PAGE

27. Über den Einfluss von Durchsatz,
Ölpartialdruck und Verweilzeit
auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit
Kontakt 7846.

The influence of throughput,
oil partial pressure and con-
tact time on the results of
prehydrogenation with catalyst
7846.

Frame Nos. 565 - 577

3. Juli 1941. 3th/Pf.

565

Handwritten: → 1. v. ...
276

(27) Über den Einfluß von Durchsatz, Ölpartialdruck und Verweilzeit auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.

Zusammenfassung.

- I.) Die drei Größen Durchsatz, Ölpartialdruck und Verweilzeit sind voneinander insofern abhängig, als man beim dynamischen Versuch nicht eine einzelne variieren und die anderen beiden konstant lassen kann, sondern sich mit der einen Größe bei Konstanthalten einer zweiten immer die dritte zwangsläufig ändert.

- II.) Es wurden die Versuchsreihen durchgeführt:
 - 1) Durchsatz und Verweilzeit veränderlich; Öl-Partialdruck konstant.
 - 2) Durchsatz und Öl-Partialdruck veränderlich; Verweilzeit konstant.
 - 3) Verweilzeit und Öl-Partialdruck veränderlich; Durchsatz konstant.

III.) Versuchsreihen 1 und 2:

Bei Durchsatzänderung von 0,2 auf 2,0 sinkt der Anilinpunkt des Anfallproduktes, gleichgültig ob man dabei den Ölpartialdruck oder die Verweilzeit konstant hält, etwa linear von 30 auf 25°C. Einer Durchsatzänderung von 0,2 im Gebiet 0,5 - 1,5 entspricht etwa eine AP-Änderung von 2,5°C.

IV.) Versuchsreihe 3:

Verringert man bei konstantem Durchsatz das Gas : Öl - Verhältnis von 10 auf 1 cbm/kg, so steigt damit der Öl-Partialdruck von 3,8 auf 33,8 atm und die Verweilzeit von 23 auf 200 sec.; dabei zeigt sich praktisch kein Einfluß auf die Qualität (A.P.) des Anfallproduktes. Es kann angenommen werden, daß steigender Öl-Partialdruck Sinken des Anilinpunktes und steigende Verweilzeit Steigen des Anilinpunktes bewirken. Unter den Bedingungen der Versuchsreihe 3 kompensieren sich diese Einflüsse anscheinend.

V.) Für die Abhängigkeit des Anilinpunktes von den Betriebsbedingungen Durchsatz, Partialdruck und Verweilzeit wurde für jede der drei Versuchsreihen eine Gleichung aufgestellt. Dieses Gleichungssystem erlaubt aber nicht, im einzelnen die Abhängigkeiten des Anilinpunktes von den oben genannten Bedingungen aufzustellen, da von den drei Gleichungen nur zwei unabhängig sind. Zur völligen Lösung dieses Problems müßten noch statische Versuche durchgeführt werden.

VI.) Für die Praxis ist wichtig:

Neben Gesamtdruck und Temperatur bestimmt im wesentlichen der Durchsatz das Ergebnis der Vorhydrierung: Das Gas : Öl - Verhältnis übt in einem Bereich von 10 bis 1 cbm Gas/kg Öl praktisch keinen Einfluß darauf aus.

Die Untersuchungen über den Einfluß/Durchsatz, Produktpartialdruck und Verweilzeit wurden mit dem geschweiften Kontakt 7846 (Tonerde-Mo-Ni) unter den Bedingungen der Vorhydrierung mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl durchgeführt. Der Kontakt hat folgende Eigenschaften, die für diese Untersuchungen wünschenswert, wenn nicht gar notwendig sind:

- 1.) Unter konstanten Bedingungen arbeitet der Kontakt über sehr große Zeiträume völlig konstant.
- 2.) Auf Änderungen der Arbeitsbedingungen reagiert der Kontakt in kurzer Zeit. Innerhalb außerordentlich weiter Bereiche der Arbeitsbedingungen sind diese Änderungen vollständig reversibel, d.h., die unter normalen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse sind immer wieder sofort reproduzierbar.

Die normalen Arbeitsbedingungen, unter denen der Kontakt bei der Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl arbeitet, sind:

Gesamtdruck	250 atm
H ₂ -Teildruck im Frischgas	245,5 atm
Durchsatz	0,8 kg Öl/1/h
Gasmenge	2,4 cbm Gas/1/h
Gas : Öl - Verhältnis	3,0 cbm/kg
Zusatz zum Öl	0,4 % Schwefelkohlenstoff

Unter den Annahmen, daß

- 1.) das Öl ein Molekulargewicht von 200 hat,
- 2.) 1 Mol Gas bei der Messung 25 l Raum einnimmt,
- 3.) die Hälfte des Kontaktraumes durch den Kontakt belegt ist und dem Gas nicht zur Verfügung steht,

kann aus obigen Angaben noch berechnet werden:

H ₂ -Teildruck im Reaktionsraum	233 atm
Öl-Teildruck im Reaktionsraum	12,5 atm
Verweilzeit des Öl-H ₂ -Gemisches im Reaktionsraum	75 sec.

Die Berechnungen wurden hierbei nach Gleichungen für ideale Gase durchgeführt.

A: Art und Durchführung der Versuche.

Ausgehend von diesen „normalen“ Bedingungen wurden drei Versuchsreihen durchgeführt:

1.) Der Durchsatz wurde variiert von 0,2 bis 2,0 unter Beibehaltung des Gas : Öl - Verhältnisses und damit auch des Produkt-Partialdruckes. Zwangsläufig änderte sich dabei auch die Gasmenge und damit die Verweilzeit (von 300 auf 30 sec.).

2.) Der Durchsatz wurde variiert von 0,2 bis 2,0 unter Beibehaltung der Gasmenge und damit (praktisch) auch der Verweilzeit. Zwangsläufig änderte sich dabei auch das Gas : Öl - Verhältnis und damit der Produkt-Partialdruck (von auf 28,8 atm).

3.) Die Gasmenge wurde variiert von 8 bis 0,8 cbm/l/h. Dies bedeutet variiierende Verweilzeiten von 23 - 200 sec.. Der Durchsatz wurde auf 0,8 konstant gehalten. Zwangsläufig änderte sich dabei auch das Gas : Öl - Verhältnis und damit der Öl-Partialdruck von 3,8 auf 33,8 atm. Innerhalb jeder der einzelnen Versuchsreihen wurde mit den Normalbedingungen begonnen, dann die Bedingungen auf den Sitrenwert der Reihe eingestellt und über die Normalbedingung bis auf den anderen Extremwert der Reihe geändert. Zum Schluss wurden jeweils nochmals die Normalbedingungen eingestellt. Nach jeder Bedingungsänderung wurde gewartet, bis die Ergebnisse konstant waren, und dann analytisch bestimmt.

- 1.) spezifisches Gewicht des Abstreifers
- 2.) A.P. des Abstreifers
- 3.) A.P. des Mittelöls > 150° aus dem Abstreifer
- 4.) Phenolgehalt des Abstreifers
- 5.) N-Gehalt des Mittelöls > 150° aus dem Abstreifer
- 6.) Siedekurve des Abstreifers.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen I, II und III zusammengestellt.

Auf den Tabellen befinden sich links vom Doppelstrich die Versuchsbedingungen, rechts die Ergebnisse.

B.: Diskussion der Ergebnisse.

- 1.) Auf jeder der Tabellen I - III befindet sich am Anfang und Ende der Versuchsreihen der Versuch unter den Normalbedingungen:

Durchsatz : 0,8 kg/l/h
 Öl-Partialdruck : 12,4 atm
 Verweilzeit : 75 sec.

Ein Versuch unter denselben Bedingungen findet sich auch noch jeweils etwa in der Mitte der Versuchsreihe. Eine Gegenüberstellung der Versuche unter Normalbedingungen (Tabelle IV) zeigt, daß dabei innerhalb einer Versuchsreihe die Ergebnisse meist sehr gut reproduzierbar waren. Die an sich auch nicht großen Unterschiede zwischen den Normalversuchen der einzelnen Versuchsreihen beruhen z.T. auf Apparatur-Konstanten (verschiedene Lagen mit z.B. etwas differierender Temperaturlage), z.T. auf geringen Unterschieden in den Einspritzprodukten.

- 2.) Innerhalb jeder einzelnen Versuchsreihe zeigt sich eine mehr oder weniger deutliche Abhängigkeit der Eigenschaften des Anfall-Produktes von den variierten Versuchsbedingungen. Sehr deutlich ist diese Abhängigkeit jeweils zu sehen beim spezifischen Gewicht des Anfalls und beim Anilinpunkt des B-Mittelöls, weniger deutlich beim Siedeverhalten und beim N-Gehalt des B-Mittelöls. Beim Phenolgehalt des B-Produktes konnte eine Abhängigkeit nicht festgestellt werden, da dieser bei allen untersuchten Produkten innerhalb der Fehlergrenze gleich Null war.

- 3.) Parallel mit steigendem spezifischen Gewicht des Anfalls geht fallender Anilinpunkt, steigender N-Gehalt des B-Mittelöls und steigendes Siedende des Anfalls. Auch die % - 150 im Anfall nehmen mit steigendem spezifischen Gewicht etwas ab; da dabei aber die Phenolreduktion praktisch gleich bleibt, bedeutet dies, daß die Neubildung von bis 150°C siedenden Anteilen nicht allein auf Phenolreduktion, sondern (vermutlich allerdings nur zum geringen Teil) auch auf C-C-Spaltung beruht.

- 4.) Auf Kurvenblatt I ist für jede der drei Versuchsreihen die Abhängigkeit des Anilinpunktes des Anfalls von den Arbeitsbedingungen graphisch dargestellt.

Erhöht man den Durchsatz von 0,2 auf 2,0, so sinkt der Anilinpunkt des Anfalls um ca. 24 Punkte, gleichgültig, ob man dabei das Gas : Öl - Verhältnis und damit die Partialdruckverhältnisse (Versuchsreihe 1) oder die Gasmenge und damit die Verweilzeit (Versuchsreihe 2) konstant hält. Bei Versuchsreihe 1 wird dabei zwangsläufig die Verweilzeit um den Faktor 10 kleiner, bei Versuchsreihe 2 der Produktpartialdruck 10 mal so groß. Dies besagt, daß (im untersuchten Bereich) der Einfluß einer Öl-Partialdruckerhöhung auf das 10-fache etwa ebenso wirkt wie eine Verringerung der Verweilzeit auf 1/10, oder, daß eine Öl-Partialdruckerhöhung auf das 10-fache durch eine Verweilzeiterhöhung auf das 10-fache in ihrer Wirkung ausgeglichen werden könnte.

In der Versuchsreihe 3 wurde nun dieser Versuch bei konstantem Durchsatz den Öl-Partialdruck und die Verweilzeit je um das 10-fache zu erhöhen, ausgeführt, und zeigte auch das erwartete Ergebnis. Läßt man den ersten Punkt mit Anilinpunkt 32 heraus, so bleibt für die übrigen Punkte noch eine Änderung der Bedingungen um Faktor 7 übrig. Der Anilinpunkt ändert sich aber dabei nur um 3°C, bleibt also innerhalb der Fehlergrenze (vgl. Tabelle IV) 1) konstant. Versuchsreihe 3 bestätigt also die aus den Versuchsreihen 1 und 2 gezogenen Folgerungen.

- 5.) Wie schon weiter oben ausgedrückt, ist es bei einer Versuchsreihe nicht möglich, nur eine Bedingung zu ändern, sondern zwangsläufig wird eine zweite Bedingung mit geändert. Die drei Versuchsreihen geben nun roh 3 Gleichungen mit den drei Unbekannten $X = d \text{ A.P.}/d \log D_u$, $Y = d \text{ A.P.}/d \log \text{Öl-P.D.}$ und $Z = d \text{ A.P.}/d \log \text{V.Z.}$:

1) $X - Z = - 24$

2) $X + Y = - 24$

3) $Y + Z = 0.$

Da aus Gleichung 1) und 2) durch Subtraktion 2) - 1) hervorgeht $Y + Z = 0$ gleich Gleichung 3, ist das Gleichungssystem nach X, Y und Z nicht aufzulösen und Gleichung 3 nur eine Bestätigung

von Gleichung 1 und 2. D.h., die Abhängigkeiten des Anilinpunktes von Durchsatz, Öl-Partialdruck und Verweilzeit können auf Grund des Zahlenmaterials nicht einzeln erfasst werden.

6.) Zur Lösung dieser Frage müssten weitere Versuche durchgeführt werden, z.B. statische Versuche, bei denen der Durchsatz herausfällt und z.B. nur die Verweilzeit bzw. nur der Öl-Partialdruck variiert wird.

Das für die Praxis wichtige Ergebnis der Versuche ist:

- a) Wird bei der Vorhydrierung mit Kontakt 7846 die Einspritzung (Durchsatz), konstant gehalten, so üben Schwankungen im Gasdurchsatz und damit in Partialdruck und Verweilzeit keinen nennenswerten Einfluss auf die Qualität des B-Produktes aus.
- b) Hingegen ist die Qualität des B-Produktes durch Änderung des Durchsatzes ziemlich stark zu beeinflussen. Einer Senkung des Durchsatzes auf die Hälfte entspricht roh eine Steigerung des Anilinpunktes um 80°C, bzw. im Gebiet der Praxis (Durchsatz 0,5 bis 1,5) entspricht einer Durchsatzsenkung von 2/3 etwa eine A.P.-Steigerung um 2,500.

Parallel mit dieser A.P.-Funktion gehen Änderungen in der Siedekurve des Anfalls und dem N-Gehalt des B-Mittelöls, die sich im selben Sinn auf die Benziniierbarkeit der B-Produkte auswirken.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
 = Graßl
 = Rotter
 = Tröfimow
 = Pfirst.

Anlage: 4 Tabellen,
 2 Kurvenblätter.

Tabelle I, Versuchsreihe 1.
 Kontakt 7846 - Blatt 3594 - Konst Partialdruck - Veränderl.: 1.) Durchsatz 2.) Verweilzeit.

Öl-Du kg l.h	Gas-Du cbm l.h	Gas: Öl cbm/kg	V.Z. sec.	Part.- Druck atm	spez. Gew. Abatr.		A.P. Mi °C	Phen. %	% N >150	% -150	% -225	Siede- Ende °C
					Ofen	Dr.Fu						
0,8	2,4	3,0	75	12,4	840	844	41	0,02	0,8	15	57	300
0,2	0,6	3,0	300	12,4	826	828	51	0,02	0,6	17	62	297
0,4	1,2	3,0	150	12,4	836	841	45	0,02	0,8	16	59	302
0,6	1,8	3,0	100	12,4	836	841	44	0,02	0,9	14	57	304
0,8	2,4	3,0	75	12,4	840	843	41	0,02	0,5	15	59	303
1,0	3,0	3,0	60	12,4	848	852	36	0,02	0,9	15	54	303
1,2	3,6	3,0	50	12,4	856	857	32	0,02	0,7	14	54	312
1,6	4,8	3,0	37	12,4	858	860	31	0,02	0,8	13	54	314
2,0	6,0	3,0	30	12,4	864	865	27	0,02	1,8	13	52	320
0,8	2,4	3,0	75	12,4	842	845	41	0,02	0,7	16	58	306

Tabelle II, Versuchsreihe 2.
 Kontakt 7846 - Blatt 3920 - Konst. Verweilzeit - Veränderl.: 1.) Durchsatz 2.) Partialdruck.

Öl-Du kg l.h	Gas-Du cbm l.h	Gas: Öl cbm/kg	V.Z. sec.	Part.- Druck atm	spez. Gew. Abatr.		A.P. Mi °C	Phen. %	% N >150	% -150	% -225	Siede- Ende °C
					Ofen	Dr.Fu						
0,8	2,4	3,0	75	12,4	848	850	37	0,02	—	17	55	310
0,2	2,4	12,0	77	3,2	836	840	48	0,02	0,6	17	62	298
0,4	2,4	6,0	77	6,3	840	838	46	0,02	0,8	15	59	275
0,6	2,4	4,0	76	9,4	844	842	42	0,02	0,8	18	59	302
0,8	2,4	3,0	75	12,4	845	846	40	0,02	1,0	18	67	304
1,0	2,4	2,4	74	15,3	850	850	38	0,02	(18)	17	54	305
1,2	2,4	2,0	73	18,1	855	854	34	0,02	1,0	14	59	311
1,6	2,4	1,5	71	23,6	868	860	29	0,02	1,2	14	50	304
2,0	2,4	1,2	69	28,8	862	860	26	0,02	1,6	14	57	304
0,8	2,4	3,0	75	12,4	850	844	40	0,02	0,3	13	54	303

Tabelle III, Versuchsreihe 3.

Kontakt 7846 - Blatt 4026 a - Konst. Durchsatz - Veränderl.: 1.) Parialdruck 2.) Verweilzeit.

Öl- Du l/h	Gas- Du cbm l·h	Gas : Öl obm/kg	V.z. seo.	Part. Druck atm	spez. Gew. Abstr.		A.P. °C	A.P. MI	Phen. %	% N 150	% -225	Verweilzeit
					Ofen	Dr.FK						
0,8	2,4	3	75	12,4	856	855	40	41	0,02	03	51	308
0,8	8,0	10	23	3,8	868	867	32	31	0,02	04	48	313
0,8	5,6	7	31	5,5	860	860	36	36	0,02	07	53	322
0,8	4,0	5	46	7,6	858	858	39	39	0,02	06	54	305
0,8	3,2	4	56	9,4	858	860	36	37	0,02	06	50	310
0,8	2,4	3	75	12,4	858	855	36	37	0,02	05	51	306
0,8	1,6	2	109	18,1	856	852	39	39	0,02	08	55	311
0,8	0,8	1	200	33,8	848	849	39	40	0,02	07	55	306
0,8	0,8	1	200	33,8	856	854	39	40	0,02	18	54	307
0,8	2,4		75	12,4	854	950	40	40	0,02	04	51	311

Tabelle IV.

Normal-Versuche der Versuchs-Reihen 1-3.

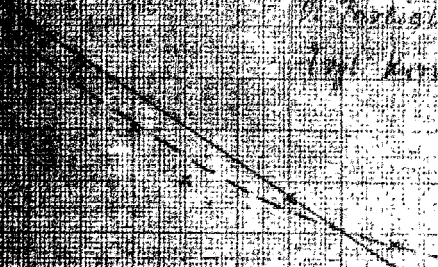
Versuchsreihe	spez. Gew. am Ofen	Abstr. Dr. Fürst	Anilinpunkt		% Phen:	% N -150	% -150	% -225	Siedende
				M'01					
1	840	844	41	44	0,02	0,008	15	57	307
	840	843	41	44	0,02	0,005	19	59	309
	842	845	41	45	0,02	0,007	16	58	308
2	848	850	37	37	0,02	---	17	55	310
	846	846	40	41	0,02	0,010	18	67	304
	850	844	40	40	0,02	0,003	13	54	303
3	856	855	40	41	0,02	0,003	13	51	308
	858	855	36	39	0,02	0,003	14	51	306
	854	850	40	40	0,02	0,004	15	51	311
Mittel	848	848	40	41	0,02	0,006	16	56	307

Versuchsreihe I

Gasdruck 1/2 atm

Verweilzeit 10 sec

Temp. Raumtemp. 20°C



10	20	30	40	50	60	70	kg/l
100	95	90	85	80	75	70	sec

Versuchsreihe II

Gasdruck 1/2 atm

Verweilzeit 10 sec

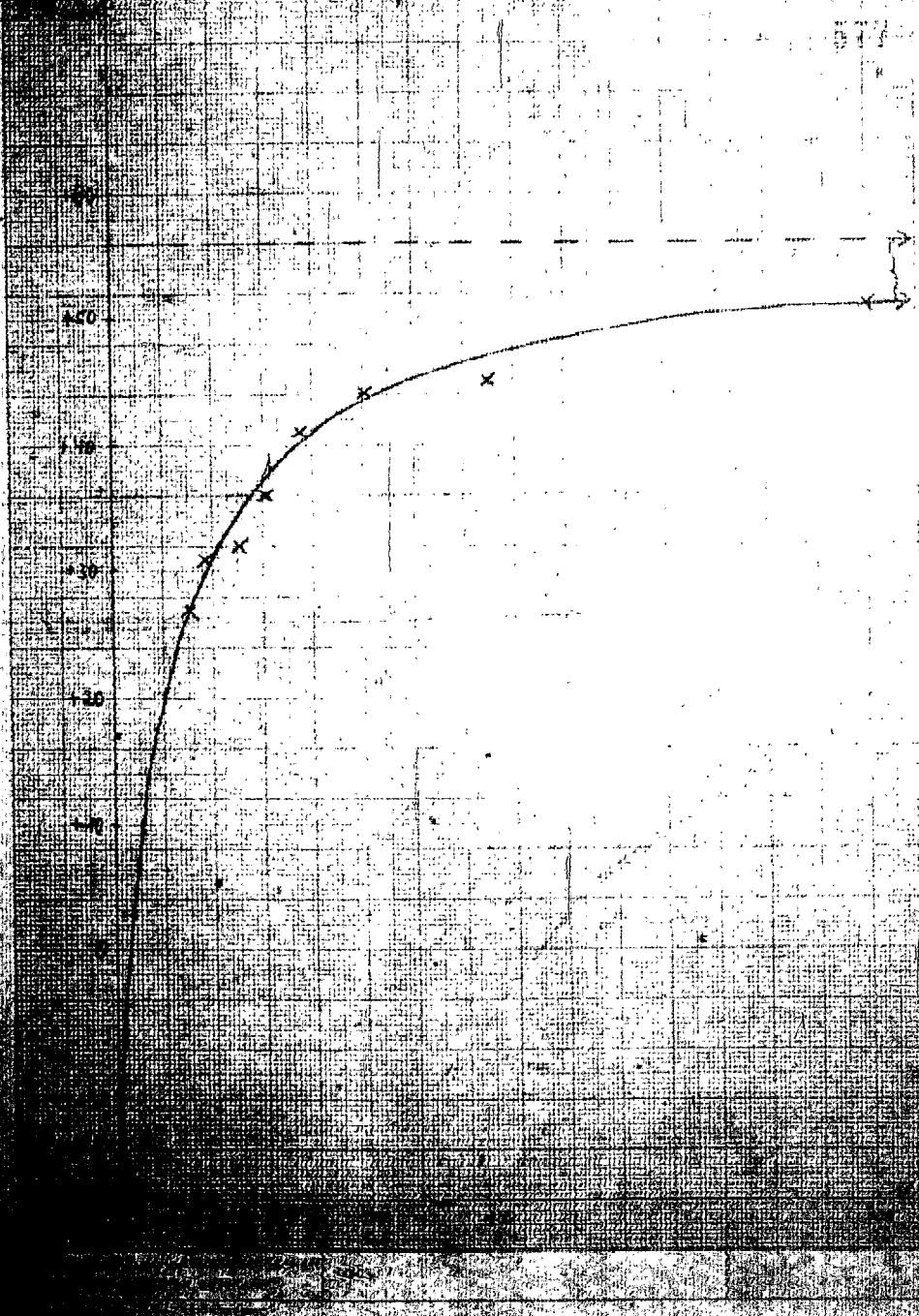


Kontinuitätsblatt II.

Versuchsreihe I; lineare Auftragung der \log

3 dem Gas / kg Öl; - Öl-Partial-Druck (atm.)

511



TITLE PAGE

28. Vorhydrierung mit Tonerde-Wolfram-
Kontakt 8149 = 7846 W.
Prehydrogenation with alumina-
tungsten catalyst 8149 = 7846W.

Frame Nos. 578 - 579

J. Peters

29) Verhydrirung mit Tonerde-Wolfram-Kontakt

578

8149 = 7846 W.

- 1.) Der Tonerde-Wolfram-Nickelkontakt 8149 enthält gegenüber Kontakt 7846 statt 10 Teilen MoO_3 die äquivalente Menge, d.h. 16 Teile WO_3 und ebenso wie 7846 3 Teile Ni_2O_3 .
- 2.) Die Herstellung dieses Wolfram-Kontaktes 7846 W ist die gleiche wie bei 7846 Mo.
- 3.) Der Kontakt kann sowohl mit Oppauer wie mit v. Fünfer'scher leichter Tonerde hergestellt werden. Das Aufbringen des Wolframs kann als Gelbsalz oder Ammoniumwolframat erfolgen. Wichtig für gute Aktivität des Kontaktes ist bei allen Herstellungsweisen eine drucklose Schwefelung des fertigen Kontaktes mit H_2S bei ca. 400° .
- 4.) Der Kontakt 7846 W gibt die gleichen Ergebnisse wie 7846 Mo. Die Ergebnisse mit Steinkohle und Braunkohleverflüssigung sind in der anliegenden Tabelle den 5058-Ergebnissen gegenübergestellt.
Die Phenol- und Stickstoffreduktion ist bei den Tonerdekontakten besser als bei 5058, die Spaltung ca. 30% geringer als bei 5058. Die B-Mittelöle lassen sich mindestens ebensogut benzinieren wie 5058-B-Mittelöle.
- 5.) Durch Erhöhung der Wolframmenge im Kontakt 7846 W scheint nach vorläufigen Ergebnissen eine Verbesserung der Aufhydrirung um einige Anlinpunkte möglich zu sein. (Je 10 kg WO_3 / m^3 entspricht etwa 1°C AP. -Erhöhung)
- 6.) Der Kontakt 7846 W enthält je m^3 ca. $1/22$ der Wolframmenge von 5058.

Gemeinsam mit
Dr. v. Fünfer
" Graßl
" Rotter
Trofinow.

gez. Peters
" Günther

1. Tabelle.

788636

Vorhydrierung mit Tonerde-Kontakten.

579

Verfl.-Mittelöl	Steinkohle			Braunkohle		
	5058	7846 Mo	7846 W	5058	7846 Mo	7846 W
Kontakt	5058	7846 Mo	7846 W	5058	7846 Mo	7846 W
H ₂ -Druck at	245	245	245	190	195	195
Arbeitstemperatur	19	22,5	22,5	17-20	22,5	22,5
Gew.% MoO ₃ bzw. WO ₃	94%	8,9%	13,5 %	94 %	8,9%	13,5 %
Schüttgewicht	2,7	0,8	0,8	2,7	0,8	0,8
kg MoO ₃ bzw. WO ₃ je m ³	2540	71	108	2540	71	108
kg Mo bzw. W/m ³	2000	47	86	2000	47	86
Anfall spez. Gew.	0,844	0,848	0,852	—	0,818	0,818
AP. B-Mittelöl	+ 44	+ 41	+ 42	+ 48	+ 48	+ 48
% B1 - 150°	19	13	13	32	24	24
% B1 - 180°		28	28	—	37	37
Phenol B-Mittelöl	0,23	<0,02	0,02	1,2	<0,02	<0,02
Stickstoff N-Mittelöl	0,010	0,008	0,007	0,009	0,005	0,004
6434-Stufe						
MV / ° C	19/374	19/374	19/374	20,5/400	20/392°	sicher ebenso wie 7846Mo
Leistung	0,82	0,86	ca.0,84	0,70	0,70	
Vorhy Ofenblatt	3504	3933	3988	Leuna	3933b	4007b
Bens. Ofenblatt	3530	3644	4041	3706	3996	—

TITLE PAGE

29. Weitere Entwicklung auf dem Gebiet der
7846-Kontakte.
Further developments in the field
of the 7846 catalysts.

Frame Nos. 580 - 583

581
W. Müller
3/11

29 Weitere Entwicklung auf dem Gebiet der 7846-Kontakte.

Vgl. Zusammenstellung 17860 und 18122.
ZUSAMMENFASSUNG

1. Wird beim oxydischen Kontakt das aufgetränkte Ni-Acetat durch H_2 ersetzt, so hat der Kontakt etwas geringere Aktivität als der durch Luftbehandlung zersetzte.
2. Geschwefelte Kontakte zeigen im Gegensatz zu den oxydischen von Anfang an hohe Aktivität, gleichgültig, ob die Zersetzung des Ni-Acetats durch H_2 oder Luft vorgenommen wurde. Bei 0,4% CS_2 im Öl klingt die Aktivität nicht ab.
3. Wird der geschwefelte Kontakt über Nulfomolybdat hergestellt, so muss gleichzeitig mit (oder nach) dem Zersetzen des Acetats durch H_2 geschwefelt werden, um einen Kontakt hoher Aktivität zu erhalten.
4. Verwendung von Fluor als HF oder Fluorid bei der Herstellung brachte bisher keinen Vorteil.
5. In 3 Chargen wurden die bisherige Produktion (Fangs 1-35) geprüft. Die Aktivität der Kontakte war einwandfrei.
6. Einwandfreier 7846 kann auch aus dem Unterkorn der 7360-Produktion durch Verfestigung, Tränkung usw. hergestellt werden.
7. Inzwischen ist es gelungen, auch sehr gute Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakte herzustellen. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Günther

Gemeinsam mit:

- | | |
|------------|--------------|
| Dr. Peters | Dr. v. Fürst |
| Dr. Grassl | Dr. Fürst |
| Dr. Rotter | |
| Trofimow | |

Weitere Entwicklung auf dem Gebiet der 7846-Kontakte.
Vgl. Zusammenstellungen 17860 und 18122.

Im Bericht 18122i (Gth.4.2.41) wurde berichtet über Verbesserungen, Vereinfachungen usw. bei der Herstellung des Kontaktes 7846. Seitdem wurden mit 7846-Kontakten folgende Versuche durchgeführt:

Gruppe	Charakterisierung	Zahl der Versuche
1	Herstellung durch Tränken mit Ammoniummolybdat und Ni-Acetat u. Abrennen m. Luft	4
2	getränkt wie Gruppe 1, Acetat durch H_2 zersetzt	3
3	geschwefelte Kontakte	3
4	Verwendung von HF oder Fluoriden bei der Herstellung	3
5	Produktion der Kontakt-Fabrik	5
6	Ausgebaut, regenerierte, aus Abfällen hergestellte Kontakte	3
1-6		21

Sämtliche Versuche wurden in 200 ccm-Öfen unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Ausgangsprodukt : P1271 (Scholvener Verflüssigungsmittel 61),
 Druck : 250 at
 Temperatur : 22,5 MV = 434°C
 Durchsatz : 0,8 kg/1/h
 Gas : Öl : 3,0 cbm/kg
 Zusatz : 1,0 bzw. 0,4% CS_2 zum Öl.

Gruppe 1: Oppauer aktive Tonerde, getränkt mit Ammon-Molybdat und Nickelacetat, mit Luft zersetzt (abgebrannt) 4 Versuche

Für alle 4 Versuche wurde die Labor-Charge 8 verwendet.
 Der Kontakt hatte die normale gute Aktivität (A.P. des B-Mittel 61s = 40°C). Der Zweck der Versuche war nicht Feststellung von Kontaktaktivität, sondern
 Versuch 1: Feststellung der Möglichkeit der Verarbeitung des teerhaltigen Scholvener Öls bei 210 at durch Verschalten von 5058 (Ofenblatt 3754)
 Versuche 2 und 4: Prüfung eines neuen liegenden Ofentyps.

(Ofenblätter 3889 und 3899).

Versuch 4: Prüfung der Arbeitsweise der 7846 bei verschiedenen Durchsätzen und konstanter Verweilzeit. Über die Ergebnisse dieser Versuche wird an anderer Stelle im einzelnen berichtet werden.

Gruppe 2: Oppauer aktive Tonerde, getränkt wie bei Gruppe 1, mit H_2 zersetzt (Acetat reduziert). 3 Versuche

Diese Kontakte hatten etwas geringere Aktivität als die Gruppe 1 (A.P. 36 trotz 1% CS_2 im Öl, Ofenblätter 3825 und 3843). N- und Phenolreduktion waren aber sehr gut. Auch eine nachträgliche Luftbehandlung (Blatt 3832) ergab keine weitere Steigerung der Hydrier-Aktivität.

Gruppe 3: geschwefelte Kontakte. 3 Versuche

a) Nach den guten Erfahrungen, die schon vor längerer Zeit mit dem nachträglich geschwefelten 7846 (Gruppe 1) gemacht worden waren, wurde ein geschwefelter 7846 (=7878) betriebsmäßig hergestellt, indem die mit Ammoniumolybdat und Ni-Acetat getränkte Tonerde technisch mit H_2 bei Gegenwart von H_2S zersetzt wurde. Der Kontakt wurde mit nur 0,4% CS_2 im Öl geprüft. Er hatte von Beginn an gute Hydrieraktivität (A.P. 41) bei guter N- und Phenolraffination. (Ofenblatt 3933).

b) Oppauer aktive Tonerde wurde mit Ammoniumolybdat und Ni-Acetat getränkt und mit Wasserstoff zersetzt. (Kontakt 8196, Blatt 4011). Der Kontakt hatte nur ungenügende Aktivität (A.P. 34).

c) derselbe Kontakt wurde nachträglich noch mit H_2S behandelt. (Kontakt 8212, Blatt 4023) und zeigte dann wesentlich bessere Aktivität (A.P. 46).

Gruppe 4: unter Verwendung von HF bzw. Fluoriden hergestellte Kontakte (3 Versuche).

Nach sonstigen katalytischen Versuchen mit Fluoriden war eventuell durch Fluor-Zusatz eine Verbesserung der Spaltaktivität des 7846 zu erwarten. Ein unter Verwendung von FeF_3 hergestellter Kontakt (8018, Blatt 3837) zeigte ähnliche Hydrieraktivität wie normaler 7846, aber keine hohen Spaltaktivität.

Ein aus HF-behandelter Oppauer Tonerde hergestellter

Kontakt (8131, Blatt 3953) war in Hydrierung wesentlich schlechter, in Spaltung ebenfalls nicht besser als normaler 7845.

Derselbe Kontakt geschwefelt (8131 geschwefelt, Blatt 3961) war in seinen Ergebnissen von geschwefeltem 7845 nicht zu unterscheiden.

Gruppe 5: Prüfung der Produktion der Kontaktfabrik. 5 Versuche

- a) Die Partie 1-14 (hergestellt wie Gruppe 2) zeigte sowohl in schlechten (Blatt 3905) wie in neuen Tieffellen Ofen (Blatt 3919) gute Aktivität (A.P. 38 bzw. 40)
- b) Die Partie 15-44 (ebenfalls wie Gruppe 2) zeigte in zwei Versuchen (Blätter 3929-3936) gute Aktivität (A.P. 39 bzw. 40). Die Probe ist für Leuchtgas bestimmt. Mit Leuchtgas-Verflüssigungsmittelöl wurde sie nicht geprüft.
- c) Die Partie 45-85 (mit H_2 bei Gegenwart von H_2S zersetzt) zeigte nicht das typische Verhalten von geschwefeltem Kontakt, sondern erreichte (wie ungeschwefelter 7845) erst nach einigen Tagen die normale Aktivität. Vermutlich ist Schwefelung also ungenügend, was bei den Schwefelgehalt in den Gasen der Werke sich auch deutlich im Ergebnis ausdrücken wird. Bei der Prüfung mit 1% CS_2 (Blatt 3960) im Öl hatte der Kontakt nach Anlaufen normale Aktivität (A.P. 39).

Gruppe 6: ausgebaut, regenerierte und verschliffene Kontakte.

3 Versuche.

- a) Der aus Ka 501 am 13.2.41 ausgebaute Kontakt zeigte fast noch die Aktivität von Frischkontakt (A.P. 35-40, Ofenblatt 3859).
- b) Aus einem in Pölitz ausgebauten 7360 wurde 7846 hergestellt (nach Gruppe 2 zersetzt). Der Kontakt hatte mit A.P. 35, nicht ganz die gute Aktivität von normalem 7846 (Ofenblatt 3922).
- c) Aus dem Abfall (Unterkorn) der 360-Herstellung wurde 7846 hergestellt (Verfälschung!) und geschwefelt. Der Kontakt war von normalem geschwefeltem 7845 in seinen Aktivitäten nicht zu unterscheiden (Blatt 3936).

TITLE PAGE

30. Neue Vorhydrierkontakte durch
Verdünnung des 5058 mit
ZnS.

New prehydrogenation
catalysts by dilution of
5058 with ZnS.

Frame Nos. 584 - 587

30 Neue Vorhydrierkontakte durch Verdünnung des 5058
mit ZnS.

Zusammenfassung.

- 1.) Auf Eisenbasis (6719, 6719 Al 10) konnten bisher nicht genügend aktive Kontakte gefunden werden.
- 2.) Durch Verdünnen mit ZnS, Terrana und wenig Ni wurden Kontakte erhalten, die pro Raumeinheit 22,5 bis 40 % des WS_2 des 5058 enthalten und bei etwas höherer Temperatur ebenso gute H-Mittelöle ergeben wie 5058.

gez. Günther

Gemeinsam mit

Dr. Peters Dr. v. Püner
" Graßl
" Rotter
Trofimow

Vor mehreren Jahren wurde ein Vorhydrierkontakt (6719) entwickelt, der neben 75 % Eisenulfid und 3 % NiS nur 22 % WS_2 enthält. Der Kontakt hat ein geringeres Schüttgewicht (1,85) als 5058 (2,70) und enthält in der Raumeinheit nur 15,1 % des WS_2 des 5058. Die Hydrier- und Raffinationswirkung des Kontaktes ist aber nicht ausreichend, um den 5058 einigermaßen ersetzen zu können. Auch entsprechende Kontakte mit mehr WS_2 oder der Kontakt 7745 (in Scholven vorübergehend eingesetzt als 6719-Al-10) gaben nicht befriedigende Ergebnisse. Dies alles wurde am 12.10.40 bereits in einem zusammenfassenden Bericht (174531) dargelegt. Seither wurden auf diesem Gebiet nur eine beschränkte Zahl weiterer Versuche durchgeführt. Durch Zusatz geringer Mengen von UO_2 oder MoO_3 zum 7745 gelang es nicht, diesen entscheidend zu verbessern (Ofenblatt 3475, 3484, 3541). Auch die Einführung von Mn (Blatt 3865, 3881) hatte keinen Erfolg. Ein Ni-W-Kontakt auf Terrana-Basis zeigte schnelles Abklingen (Blatt 3780).

Auf älteren Erfahrungen fußend wurde schließlich ein Kontakt aus 70 % WS_2 und 30 % ZnS (Schüttgewicht 2,16) geprüft. Er enthält 1500 kg WS_2 /obm oder 56 % WS_2 des 5058. Der Kontakt zeigte recht gute Aktivität. In dieser Richtung wurden daraufhin weitere Kontakte hergestellt und geprüft:

WS2	Zusammensetzung, %			Kontakt - No.	Schütt- gewicht	kg WS2 pro cbm	% WS2 des 5058	Ofen- flatt	A.P. des B-Mittel- Lsg und Steinkohle	Tempera- tur -MV, 40-111
	MIS	Terrana	ZnS							
70	--	--	30	5047	2,16	1500	56	3784	44	21
43	7	--	50	7561	1,69	726	27	3785	47	20
60	6	27	7	8029	1,60	960	36	3847	48	21,4
60	6	27	7	8052	1,75	1050	39	3867	46	20
38	7	10	45	8075	1,60	607	22,5	3890	51	22,5
100	--	--	--	5058	2,70	2700	100	3504	44	19

Es zeigte sich, daß man hierbei brauchbare Vorhydrierkontakte erhält, die nur wenig mehr als 20% des WS_2 des 5058 enthalten. Die Arbeitstemperatur der Kontakte liegt mit ca. 21 MV etwas höher als die des 5058; es ist aber immer noch eine Temperaturreserve von 1,5 MV vorhanden.

Die B-Mittelöle enthalten innerhalb der Fehlergrenzen nicht mehr Stickstoff und Phenole als 5058-B-Mittelöle. Die Benzinierbarkeit wurde (neben 5058) nur beim Kontakt 8029 geprüft. Das 8029-B-Mittelöl ließ sich mit derselben Leistung (0,85) ohne Abklingen über 6434 benzinieren (Blatt 3896a) wie 5058-B-Mittelöl bei der gleichen Temperatur (19 MV).

TITLE PAGE

31. Vorhydrierung von Braunkohleverflüssigung Leuna über einen mit Zn S verdünnten Wolframkontakt.

Prehydrogenation of brown coal liquofaction oil Leuna over a tungsten catalyst diluted with ZnS.

Frame Nos. 588 - 592

Hochdruckversuche
Lu 558

28 April 1941 Rtz/R

588

31) Vorhydrierung von Braunkohleverflüssigung Leuna über einen mit Zn S verdünnten Wolframkontakt.

Zusammenfassung

Leunaer Verflüssigung (Benzin + Mittelöl) lässt sich über einem Kontakt der Zusammensetzung $W_2O_5 + ZnS$, welcher nur etwa 40 % der Hauptkonzentration des Kontaktes 5058 an Wolfram enthält, bei einer um 1 - 2 % höheren Temperatur praktisch ebenso gut vorhydrieren wie über Kontakt 5058, wie sich aus Anilinpunkt, Phenol- und Stickstoffgehalt sowie Benzinierbarkeit des Vorhydrierungsmittelöles ergibt.

Versuchsverlauf (s.a. Tabelle und Kurvenblatt).

Leunaer Verflüssigung (Benzin + Mittelöl) wurde im 1 Ltr. Ofen über einem mit ZnS verdünnten Wolframkontakt (K 5058, 55 % W_2O_5 , 45 % ZnS, Schüttgewicht 1,830 gegenüber 2,4 - 2,5 bei 5058), der nur 42 % der Hauptkonzentration des 5058 an W enthält, unter folgenden Bedingungen vorhydriert:

190 atm Gesamtdruck (186 atm H_2 -Partialdruck i. Frischgas)

Durchsatz: 1 kg Öl/Ltr. Kontakt und Stunde

Gasmenge: 4 cbm/kg Einspritzung

Temperatur: zunächst 19,5 °V (362°C), dann stufenweise erhöht auf 21 °V (408°C)

Schwefelzusatz: zunächst keiner, später 0,3 % CS_2 .

Nach Einstellung der Temperatur auf 21 °V lief der Versuch unter konstantgehaltenen Versuchsbedingungen 330 Std. und zeigte während dieser Zeit keinerlei Anzeichen von Amalinen. Nach 530 Stunden Betriebszeit wurde Ofen abgestellt. Die anfänglichen Temperaturerhöhungen wurden wegen nicht ausreichender Phenolreduktion vorgenommen. Die Stickstoffaffination erwies

sich praktisch unabhängig von der Temperatur. Bei 21 MV wurde ein Abstreifer von folgenden Eigenschaften erhalten:

	7968-Abstreifer Lu.	5058-Abstreifer Luung z.Vgl.
Spez.Gew. 20°C	0,810	0,802-0,806
A.P. °C	+ 50	+ 47
Siedebeginn	29	40-50
% - 150	25	30-35
Endpunkt	311	300
% Phenole	0,02	0,1 (?)
% Stickstoff	0,01	0,02 (?)
Vergasung/Einspritzung	1,5%	
Vergas/B1+Vergas	3%	

(Eigenschaften von Vorhydrierungsbenzin und - Mischlsg.Tabelle). Die Gegenüberstellung zeigt, dass mit dem verdünnten Kontakt bei der 1,5 - 2 MV höheren Ofentemperatur praktisch die gleichen Zahlen erreicht werden wie mit 5058, abgesehen von dem etwas geringeren Gehalt an Vorhydrierungsbenzin. Soweit letzterer Unterschied nicht auf den verschiedenen hohen Durchsatz im 1 Ltr.-Ofen und im technischen Ofen zurückzuführen ist, würde er sich beim 7968 zu Gunsten der Qualität des Endbenzins auswirken, da dieses dann etwas mehr 6434-Benzin und weniger Vorhydr. Benzin enthalten würde. Die Tests des Vorhydrierungsbenzins waren aus. Auffallend ist die hohe Hydrieraktivität des Kontaktes. Der A.P. des Abstreifers liegt mit 50° erheblich höher als bei Tonerde-Mo-Kontakten bei gleichem H₂-Druck, wobei die Tonerdekontakte eine höhere Arbeitstemperatur und Wolframanteile von 20% 5058 (= halbe Wolframmenge des 7968) erforderten. (Vgl. z. B. Nr. 181141 v. 27.1.41).

Das Mittelöl über 150° aus dem Vorhydrierungsbrennstoff wurde von Dr. Peters im 20 cm-Ofen über 434 sekundent. Sicr bei wurde in einem kurzen Versuch bei 19,5 MV (322°) die außerordentlich hohe Leisung von 0,96 Anst. (1,1 ltr./h) (10 Anst. Benzol) erreicht. Das Mittelöl hat somit die Eigenschaften wie 5058-vorhydriertes über

3

des 6434-Benzine sowie seiner Mischung mit Vorhydrierungsbenzin im Anfallverhältnis orientiert die Tabelle. In der Qualität ist kein Unterschied gegenüber der Vorhydrierung mit 5058 festzustellen. Das Gleiche gilt sicher auch für die hier nicht untersuchten Eigenschaften wie etwa Butan- und Isobutangehalt in der Vergasung.

Im Kleinversuch hat sich somit der untersuchte Kontakt als vollwertiger Ersatz für den 5058 erwiesen, der lediglich eine etwa 1,5 MV höhere Arbeitstemperatur erfordert als 5058, hierin aber günstiger liegt als andere als Ersatz für den 5058 vorgeschlagene Kontakte, die im allgemeinen eine um 3 MV höhere Temperatur verlangten. Der Ausbaufund des Kontaktes war befriedigend, allerdings ist die Festigkeit von frischem Kontaktes nicht zu hoch auszufallen.

Festigkeit der frischen Pillen: 1) Mittelöl
" " ausgebauten " " " " " "
" von frischem 5058 z.Vgl. " " " " " "

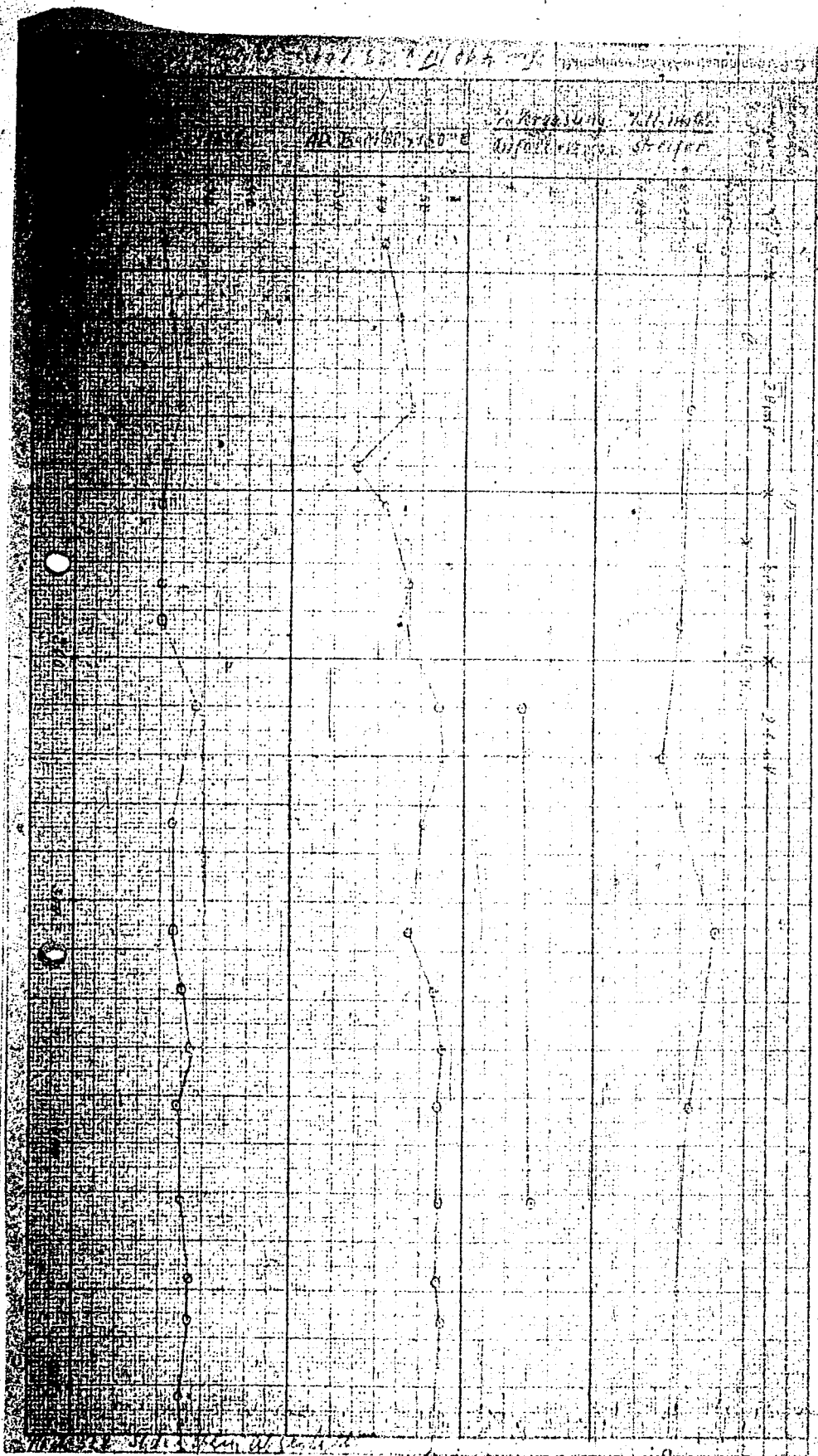
Gemeinsam mit:
Dr. Nonnensacher
Dr. Peters
Dr. Günther
Dr. Fürt
Dr. v. Küster

gez. Reitz
gez. Donath

Tabella

591

		Vorhydrierung über 7968 Ofen 410/IV 1 Lt Kontakt = 1830		Benzinierung über 434 Ofen 10 (Dr. Peters) 50cm 58		
Datum 1941 Betr. Std.		30.1. ab 184	9.2. ab 424		3.3. ab 92	
Druck atm		190	190		200	
Temp. MV		20,5	21		19,5	
Durchsatz kg/Lt.u. Std.	Ausgangs- material	1,0	1,0	Aus- gangs- materi-	1,5	Mischung 6434-31 +Vorhy-Bi 70:30 berechnet
% Frischöl	P 125	100	100	al B-	2,7	
obm Gas/kg Öl	v. 15.11. 1940	4,0	4,0	M' Slv. Ofen 410/IV	0,75	
% P 471		0,3	0,3			
Bi-Konzentration %						
- 150°	15	20	26,5	v. 31.1.		
(- 180°)	(22)	(31,5)	(39)	- 6.2.	72	
Bi-Leistung -150		0,20	0,26	1941		
He-Leistung -150			0,11	>150	0,95	
% Verg./Bi+Vergas.			6,0		22,0	17,2
Benzin Spez. Gew. 20°C		(0,725)	0,749	150-180	0,719	0,728
A.P. °C		+35/-	+38/	+42,5/	+50/	+47/
Dampfdruck atm			52	55,5	57	55,5
Siedebeginn °C			66	146	0,43	
% - 70°					50	50
% - 100°			34		20	16
% - 150°			97	9	62	54
Endpunkt °C	(150)	153/	191/	98	98	98
Zusammensetzung Gew. %		98	98,5	98	98	150
Paraffine		33	45		50,5	46
Naphthene		49,5	40		40	43
Aromaten		17	15		8,0	10
Ungesättigte		0,5	1,0		1,5	1
O.Z. Res. Meth.		66	46			
Mo Meth. I.G. Mot.		64	46		72,5	70
M.M. + 0,12% Pb		92			91,5	88,5
B-M Öl Spez. Gew. 20°C	0,906	0,855		0,833	0,842	0,806
A.P. °C	+13,8	+45,5	+54	+60	+53	+46
Siedebeginn °C	73	179		195	170	161
% - 200°	29	14		1,5	24	93
% - 250°	56	61		68	72	
Endpunkt °C	332/	325/		304/	317/	281/
	99	97		98,5	99	99
% Phenole		0,35		0,02	0,02	
% Stickstoff		0,010		0,007	0,012	
Bemerkungen			Bi-Teste gut	Cetane 1 180 47		Bi-Teste gut



592

Zu Regensburg, Tallinn
Wissenswerte, Streifen

2000
1000
0
1000
2000
3000
4000

Handwritten text at the bottom of the graph area, possibly a title or date.

TITLE PAGE

32. Weitere Kontakt-Versuche auf dem Gebiet der Tonerde-Mo-Ni-Kontakte.
Additional catalyst experiments in the field of alumina-Mo-Ni-catalysts.

Frame Nos. 593 - 600

Hochdruckversuche
Gth/Lu 558

4. 2. 1941. Pf.

593

③ Weitere Kontakt-Versuche auf dem Gebiet der Tonerde-Mo-Ni-Kontakte.

Vgl. Z'stellung 178601, Gth. 5.12.40.

Zusammenfassung.

- 1.) Von Kontakt 7846 ausgehend wurden das Mo : Ni - Verhältni sowie die absoluten Mengen Mo und Ni noch geändert. Ein besserer Kontakt als 7846 wurde dabei nicht gefunden.
- 2.) Die Herstellung des 7846 konnte weitgehend vereinfacht werden, ohne daß die Aktivität der Kontakte leidet.
- 3.) Zwischen- und Abfall-Produkte von Dr. Stöwener/Oppau können ebenfalls für die Herstellung des 7846 verwandt werden.
- 4.) Aus verschiedenen anderen Tonerden (aktivierte Giulini-Erde, einige im Hochdruck hergestellte Tonerden) konnten Kontakte hergestellt werden, die ebensogut wie 7846 sind.
- 5.) Aus Bauxiten durch Aktivierung erhaltene Träger konnten die aktive Tonerde von Dr. Stöwener im 7846 nicht vollwertig ersetzen.
- 6.) Die Produktion an 7846 wurde laufend geprüft. Die Proben waren alle einwandfrei.
- 7.) Der in Scholven am 12.12.40 aus Ka 12 Of. II ausge 7846 hatte praktisch dieselbe Aktivität wie frischer 7846.

Auch nach Regeneration wurde keine andere Aktivität erhalten.

Gemeinsam mit Dr. v. Fünser
Dr. Peters Dr. Fürst.
" Graß
Trofinow

gas. Dührer

In der Zusammenstellung 17 8601 wurde die Entwicklung der Vorhydrier-Kontakte bis zum Kontakt 7846 (aktive Tonerde + 10 MoO₃) beschrieben. Im folgenden werden Versuche beschrieben, diesen Kontakt weiter zu verbessern bzw. die Herstellung zu vereinfachen und zu verbilligen. Die Kontakt-Versuche wurden sämtlich unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Apparatur: 200 cm Ofen, vertikal, Strömung von oben nach unten
 Druck : 250 atm Hüllgas
 Durchsatz: 0,8 kg P 1271/Ltr./h
 Temperatur: 434°C = 22,5 MV
 Gas : Öl : 3,0 obm/kg
 Zusatz : 1 % CS₂ zum P 1271.

Das P 1271 hatte bei den ersten Versuchen AP - 9, bei den letzten Versuchen - 13. Die Ergebnisse wurden verschiedentlich auf A.P. - korrigiert.

1.) Zur Verbesserung wurden nur wenige (2) Versuche durchgeführt. Einmal wurde bei demselben Molybdänsäure-Gehalt von 10 % 3,75 % Ni₂O₃ auf den Kontakt aufgebracht (nach 17 8601, Seite 2, Abschnitt 6); bei einem anderen Kontakt wurde die Mo- und Ni-Menge erhöht und dabei das „optimale“ Mo : Ni-Verhältnis beibehalten (13 MoO₃ + 4,9 Ni₂O₃). Der erste Kontakt (7938, Ofenblatt 3742) war nicht besser, der zweite (7952, Ofenblatt 3752) sogar weniger aktiv als 7846.

2.) Um die günstigsten Herstellungs-Bedingungen für den Kontakt 7846 kennenzulernen und gleichzeitig die Herstellung möglichst zu vereinfachen, wurden folgende Kontakte im Laboratorium gefertigt und geprüft:

- 1.) normaler 7846 getrennt getränkt und lange erhitzt
- 2.) 7846 nach Tränkung lange erhitzt (ca. 12 Std.)
- 3.) 7846 nicht so lange erhitzt wie 2.) (nur ca. 2 Std.)
- 4.) 7846, bei 100°C (statt 300°C) zwischen Mo- und Ni-Zugabe getrocknet.
- 5.) 7846, Mo und Ni gemeinsam aufgetränkt
- 6.) 7846 aus Nickelnitrat.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle I:

No.	Ofenblatt	B-Mittelöl		% -180	Kontakt	Benzinierbarkeit		
		A.P.	Phenole N-Gehalt			im Anf	Schüttgew. g MoO ₃ /100g B-M-Öle	
1	3594	41	gut	0,006	32	0,83	74	0,90/19,5
2	3698	41	gut	0,005	31	0,92	82	--
3	3668	30	gut	--	31	0,87	77	--
4	3569	36	gut	0,013	30	0,82	73	--
5	3583	44	gut	0,010	32	0,81	72	0,85/19,5
6	3603	39	gut	0,009	32	0,83	74	--

Danach kann man die Zwischentrocknung vereinfachen, ja sogar Mo und Ni gemeinsam auftränken, ohne daß die Aktivität des 7846 leidet. Hingegen scheint es für gute Kontakt-Aktivität erforderlich zu sein, daß der fertige Kontakt eine gewisse Zeit erhitzt wird, wie aus den Versuchen 2) und 3) hervorgeht.

3.) Vereinfachung der Trägerherstellung

Für den Fall, daß Kontakte vom Typ des 7846 für die Vorherigerungen der Werke eingesetzt werden sollten, wären vermutlich Schwierigkeiten in der Beschaffung des Trägers (akt. Tonerde in Körnern von Dr. Stöwener in Oppau) bestehen. Es wurden deshalb drei Versuchs-Gruppen mit anderen Trägern angesetzt, und zwar:

- a) Zwischenprodukt oder Unterkorn von Dr. Stöwener, von Dr. v. Püner mit wasserlöslicher Tonerde verfestigt.
- b) andere Tonerden als Träger
- c) aktivierte „Bauxite“ als Träger.

Die Ergebnisse zeigen die Tabellen Iia, b und c.

Tabelle Iia.

No.	Ofenblatt	B-Mittelöl		% -180m	Anfall	Kontakt		Träger
		A.P.	Phenole			N-Gehalt	Schüttgew. g	
7	3547	ca. 35	gut	0,017	30	ca. 0,84	ca. 75	Unterkorn, verfest. und getränkt
8	3552	ca. 35	gut	0,017	29	ca. 0,84	ca. 75	Unterkorn, getränkt und verfestigt
9	3568	ca. 40	gut	0,009	29	ca. 0,84	ca. 75	reaktionsfah. Tonerde Stöwener verf. u. getränkt

Tabelle II b.

No.	Ofenblatt	B-Mittelbl		N-Gehalt	Anfall	%-180im Kontakt		
		AP. Phenole				Schütt-g	MoO ₃ /l	Träger
10	3647	32	gut	0,006	33	0,84	74	Giulini-Tonerde verfestigt
11	3670	36	gut	0,009	32	0,81	72	Giulini-Tonerde verfestigt Kawachon
12	3700	37	---	---	34	0,90	80	Giulini-Tonerde thermisch aktiviert
13	3712	41	gut	0,011	30	0,48	ca. 75	„leichte“ Tonerde (v. Fünser)
14	3772	40	gut	0,014	29	0,78	69	Tonerde, MgCO ₃ -gefällt, von Dr. Schneider

Tabelle II c.

No.	Ofenbl.	B-Mittelbl		N-Gehalt	Anfall	%-180im Kontakt		
		AP. Phenole				Schütt-g	MoO ₃ /l	Träger
15	3479	32	gut	0,011	29	0,84	46	akt. Tonerde + 6% MoO ₃ + 3% Ni ₂ O ₃ als Ver-gleichs-Kontakt
16	3451	10	gut	0,021	30	0,86	49	Indischer Bauit + 6 MoO ₃
17	3478	23	gut	0,014	29	0,82	45	Ind. Bauit + 6 Mo + 3 Ni
18	3553	25	gut	0,012	30	1,01	56	dto. bei 350° vakuum-entwässert
19	3565	22	gut	0,016	30	0,91	50	Ind. Bauit, F-gefällt, 6 Mo ³ Ni
20	3605	30	gut	0,009	34	0,94	52	Ind. Bauit, AlCl ₃ -behandelt, 6 Mo ³ Ni
21	3741	17	0,04	0,013	33	0,74	83	Ungar. Bauit + 10 Mo + 3 Ni

Bei den Versuchen der Tabelle IIa wurde noch 5 % MoO₃ (anstatt 10 %) getränkt. Die Ergebnisse wurden auf 10 % MoO₃ umgeschätzt. Demnach erhält man durch Verfestigung von Unterkorn der Stöwener'schen Tonerde oder auch durch Verfestigung von „reaktionsfähiger Tonerde“ (Zwischenprodukt bei Dr. Stöwener) mittels wasserlöslicher Tonerde Kontaktträger, die praktisch ebensogut sind wie der des 7846.

Aus Tabelle II b geht hervor, daß Giulini-Tonerde ohne jede weitere Nachbehandlung als Träger für den 7846 zwar weniger geeignet als aktive Tonerde, aber durchaus nicht unbrauchbar ist. Durch Nachbehandeln oder thermisches Aktivieren wurde hierbei noch eine Verbesserung erzielt. Es ist danach anzunehmen, daß in Bezug auf den Vorhydrierkontakt 7846 die Stöwener'sche Aktiv-Tonerde durch eine irgendwie aktivierte billige Handelstonerde vollwertig ersetzt werden kann. Auch eine von Dr. v. Fünser hergestellte „leichte Tonerde“ und eine von Dr. Schneider hergestellte MgCO₃-gefällte Tonerde waren der Stöwener'schen Erde nicht unterlegen.

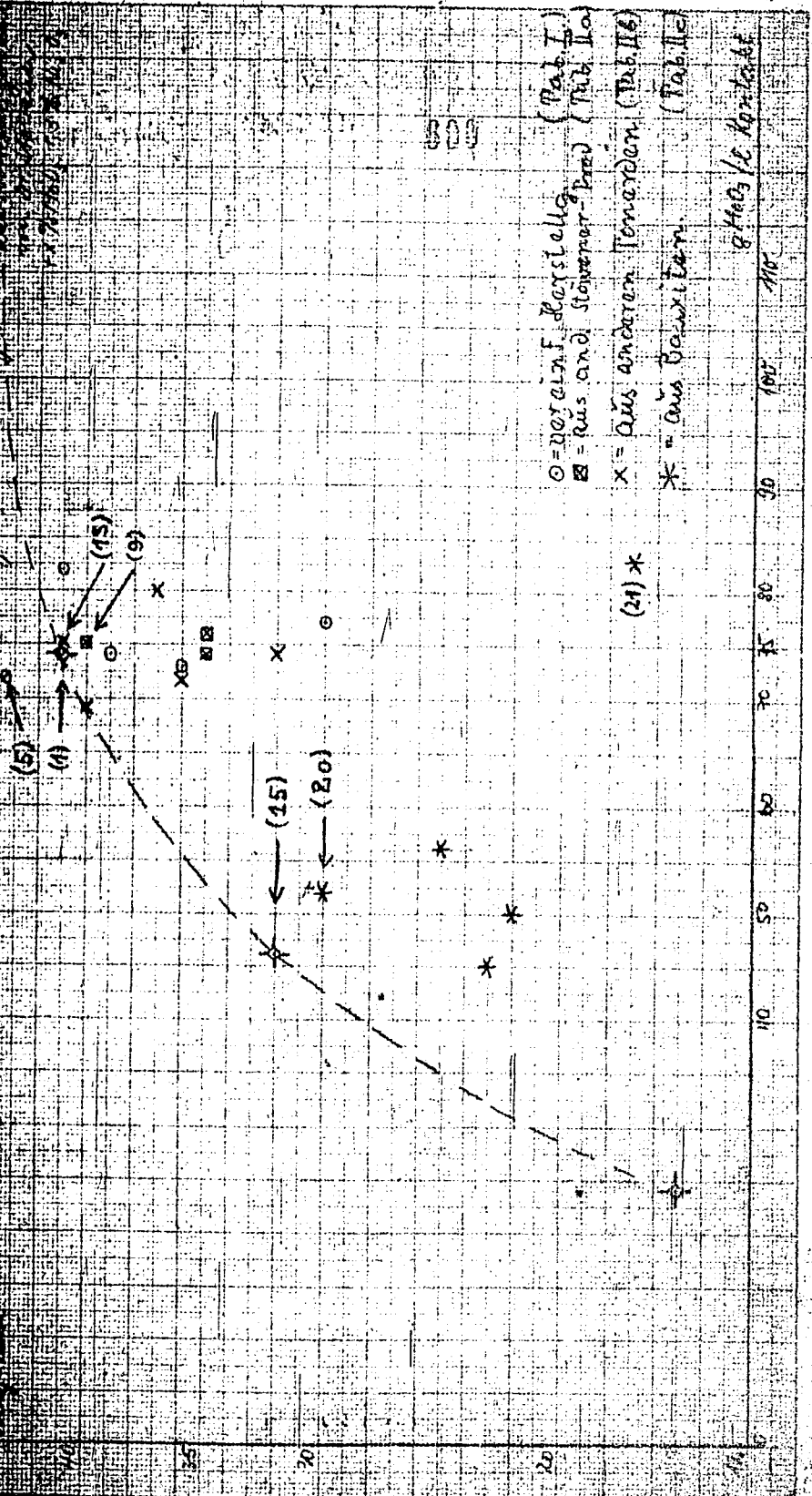
Die Versuche der Tabelle IIc wurden größtenteils wieder mit Kontakten mit 6 % MoO₃ durchgeführt. Indischer Bauit völlig unbrauchbar, mit Mo + Ni getränkt, hatte immerhin eine relativ gute Hydrieraktivität, sodaß man hoffen konnte, durch Aktivierung auf einem brauchbaren Vorhydrierungskontakt zu kommen. Am besten war hier ein mit AlCl₃-aktivierter Bauit, jedoch war der entsprechende Kontakt noch wesentlich schlechter als 7846 aus Stöwener-Tonerde. Ein Kontakt ungarischem Bauit war wesentlich schlechter als der entsprechende aus indischem Bauit.

4.) Kontaktprüfungen für Betrieb Versand

Die erste technische 7846-Partie (aus Scholven ausgehend) war einwandfrei. Sie gab A.P. 39 (Ofenbl. 3578) 161% große Charge, die später in Ko 201 eingebaut wurde und fast noch gute Ergebnisse gab, sich teilweise Kresschwarz gab, da das Nickelacetat ungenügend versetzt und abgebrannt war. Der Kontakt war aber einwandfrei und gab A.P. 41 (Ofenbl. 3614). Auch die nach Merseburg gesandte Probe (Charge 6) war einwandfrei (A.P. 39, Ofenbl. 3687).

Mitte Dezember wurde in Scholven 7846 ausgebaut. Der Kontakt hatte noch sehr gute Aktivität (A.P. 39 3580). Er wurde dann regeneriert, geschwefelt und sogar kann bei der Prüfung abermals A.P. 39 (Ofenblatter 7753 und 3751) geben. Auch in Scholven ausgebaute 7833 hat dieselbe Aktivität wie der Kontakt.

Versuch der Darstellung der Temperaturverhältnisse im Bergbau



o = Bergbau, Bayreuth (Tab. I.)
 □ = aus and Stöberer-Bred (Tab. II.)
 x = aus anderen Temperatur (Tab. III.)
 * = aus Bayreuth (Table)

g-Messung / e. Kontinuität

TITLE PAGE

33. Neuere Versuche zur Vorhydrierung von Steinkohle- und Braunkohleverflüssigungsmittelöl mit Mo-haltigen Kontakten im 1 Ltr.-Ofen.

Recent experiments in the field of prehydrogenation of bituminous and brown coal liquefaction middle oil with Mo-containing catalysts in a 1-liter furnace.

Frame Nos. 601 - 623.

33

910
9. 10
Handwritten notes and signatures on the right side of the page.

Neuere Versuche zur Vorhydrierung von Benzol mit dem
Braunkohleverflüchtungsmittel mit einem Eisen-Katalysator
in 1 Liter-Ofen.

Zusammenfassung

Eine Reihe Mo-haltiger Kontakte wurden (z. B. in Kombination mit 5058 oder anderen Ni-haltigen Kontakten) für die Vorhydrierung von Mittelöl der Steinkohleverflüchtung, Sotolven sowie der Braunkohleverflüchtung geprüft. Über Vorhydrierungsbedingungen und Benzinierbarkeit der erhaltenen B-Mittelöle sowie die pro dem Vorhydrierungskontaktraum benötigten Katalysatormengen orientiert die folgende Tabelle.

Die besten Ergebnisse wurden bisher mit einem Torpedo-Mo-Ni-Kontakt erzielt, insbesondere wenn diesem 20 Vol.-% 5058 vorgeschaltet wurden.

Sowohl Vorhydrierungsbenzin als auch G434-Benzin sind in ihren Eigenschaften von den verwendeten Kontakten weitgehend unabhängig.

Bei den Molybdänkontakten wurde eine starke Druckabhängigkeit der Hydrierwirkung beobachtet, sodass z. B. für die Verarbeitung von Braunkohle bei 190 atm H_2 -Druck die Verwendung von 5058 in der Vorhydrierung erforderlich ist.

Um derartige verdünnte Vorhydrierungskontakte, später auch noch solche mit schwächerer Refination- bzw. Hydrierwirkung leichter anwenden zu können, ist die Beschaffung von Substanzen für die Vorhydrierungsmittelöle mit verdünnter Schwefeläure zur Herausnahme der Amine dringend zu empfehlen.

Kontakt bzw. Kontaktkombination	kg Metall je cm Kontakt-raum				Steinkohleverflüssigungs-mittelöl Schmelze			Braunkohleverflüssigung (Benzin + Mittelöl) Lehm			
	W	Mo	Hl	Fe	Druck atm	Temp. °C	Durchsatz	Benzi-nier-barkeit	Druck atm	Temp. °C	Durchsatz
50 % 7360 (akt. Ton. 6 Mo)	202	14	23	324	250	442	0,8	gut			
+ 50% 7745 (Fe, Hl, Al ₂ O ₃)											
80 % 7360 + 20 % 5058	350	22			250	442	1,0	gut			
80 % 7421 (akt. Ton. 10 Mo)	355	37			250	434	1,0	gut	200	434	1,0
+ 20 % 5058											
7218 (akt. Ton. 10 Mo, 5 Hl)		58	20		250	434	1,0	sehr gut	200 190	434 434	1,0 0,7
80 % 7360 + 20 % 5058	388	45	16		250	434	1,0	sehr gut	150 190	434 434	0,7 1,0

602

603

I. Kontakt 7360 (aktive Zoberde, 6 MoO₃)
 + Kontakt 7745 (56 FeS, 30 Sb₂, 4 NiS, 10 Al₂O₃)
 (50 Vol.-% 7360 Schüttgewicht 0,78; dahinter 50 Vol.-% 7745 Schüttgewicht 1,82).

In einem 5-tägigen Versuch wurden aus Steinkohlewarels mitungsmittelöl Schmelzen mit der genannten Kontaktkombination bei 250 atm, 442° (23 m7) und Durchsatz 0,8 kg/ltr. Kontakt und Stunde mit 1,8 % Vergasung 30 % Benzin bis 150° vom Anlaufpunkt + 29° und 70 % Mittelöl über 150° vom A.P. + 38,3° erhalten. In ihren Eigenschaften unterscheiden sich Benzin und Mittelöl nicht wesentlich von den mit anderen Kontakten und Kontaktkombinationen erhaltenen (s. Tab. 1). Ein ähnlicher Versuch im 100°C Ofen bei Dr. Peters erwies die gute Benzinnierbarkeit des unter obigen Bedingungen erhaltenen Mittelöles.

1) Ber. 17 5881 von Dr. Günther.

604

II. Kontakt 7360/4 5058 (80 Vol. % 7360 Schüttgewicht 0,75;
dahinter 20 Vol. % 5058 Schüttgewicht 2,62).

Diese Kontaktkombination wurde in einem 25-tägigen Versuch mit Scholvenner Verflüssigungsmittelöl geprüft. Die Ergebnisse der ersten 60 Versuchstage sind in einer früheren Zusammenstellung schon mitgeteilt. Danach leistet diese Kontaktkombination bei Durchsatz 1,0 etwa dasselbe, wie die vorhergenannte (7360 + 7745/50:50) bei Durchsatz 0,8 und sonst gleichen Bedingungen. Hieran ist zu bemerken, daß sowohl die Mo- als die α -Werte bei der Kombination mit 5058 höher ist.

Eine Erhöhung der Vorhydrierungstemperatur von 442° (23 mV) auf 459° (24 mV) brachte in der Benzinierungsstufe keine Verbesserung mehr. Die 150er Benzingleistung in der Vorhydrierungsstufe betrug 0,40 nunmehr bei relativ hoher Vergasung (17 % bezogen auf Benzin plus Vergasung). Gegenüber der Fahrweise bei 1 mV niedriger Temperatur ist eine geringe Verbesserung der Oktanzahl eingetreten, die auf eine Zunahme der leichten Anteile bis 100° zurückzuführen ist, so daß mit C 12 der Wert 87 überschritten wird.

Anschließend wurde 16 Tage lang bei anfangs 459° und später 469° (24,5 mV) unter Rückführung des Mittelöls auf Benzin allein gefahren. Diese Fahrweise hatte, verglichen mit der 2-stufigen (Vorhydrierung + Benzinierung), folgendes Ergebnis:

1) Ber. 17 5581 von Dr. Günther.

605

Fahrweise	einstufig/Kontakt 7360 + 5058 bei 24 - 24,5 mV		zweistufig Kontakt 7360 + 5058 bei 23 mV/ Kontakt
Benzin:	Benzin - 150°	Benzin - 180°	Vorhydriertes 6434-Benzin - 150° 1)
Leistung	0,34	0,49	0,46
Vergasung %	16	11	17
Spez. Gew./20°	0,735	0,758	0,740
Anilinpunkt I/II	+ 43,5/ + 53	+ 39 // + 52	+ 43/ + 53,5
<u>Zusammensetzung:</u>			
Paraffine	39	34,5	33
Naphthene	51	51	56
Aromaten	9	12,5	10
Ungesättigte	1	2	1
Jodzahl	1	---	---
<u>Oktanzahl:</u>			
Res.-Meth.	70,8	67,5	---
Motor-Meth.	70	68	75,5
" + 0,09% Pb	88,5	84	90,0
Siedebeginn °C	41	38	54
% - 70	12	8	7
% - 100	37	28	47
% - 150	85	70	94
Endpunkt °C/%	158/95,7	185/97,5	157/---

Hinsichtlich der Benzin-Leistung ist die einstufige Fahrweise demnach noch nicht mit der zweistufigen konkurrenzfähig, was auch durch die etwas niedrigere Vergasung bei der ersteren nicht wettgemacht wird.

1) Nach Bericht 17588 I von Dr. Günther

Die Benzine sind nicht stufgerecht. Hinsichtlich der C.E. des Benzins scheint die zweistufige Fahrweise überlegen.

Der Versuch wurde schließlich wieder auf geraden Durchgang und niedrigere Temperatur ($451^{\circ} = 23,5$ mV, dann $442^{\circ} = 23,0$ mV) umgestellt. Der Anilinpunkt des B-Mittelöls lag bei diesen Temperaturen 1° bzw. 3° tiefer als ursprünglich bei 442° , obwohl das Ausgangsmittelöl in dieser Fahrperiode sogar einen etwas höheren Anilinpunkt hatte als in der früheren (-7° verglichen mit -13°). Ein geringes Nachlassen der Kontaktaktivität durch das Fahren bei höherer Temperatur bzw. durch die Zuruücknahme der Temperatur ist hiernach anzunehmen. Das bei 451° erhaltene B-Mittelöl ließ sich (bei allerdings 4° höherer Benziniertemperatur) noch ebenso gut benziniere wie zu Anfang des Vorhydrierungsversuches. (Die Benzinierebarkeit des bei 442° erhaltenen Produktes wurde nicht geprüft).

III. Kontakt 7424 (aktive Tonerde + 10 MnO_2) + Kontakt 5098
(60 Vol.-% 7424 Schüttgewicht 0,76; dahinter 20 Vol.-% 5098 Schüttgewicht 2,66).

Diese Kontaktkombination wurde in einem 70-tägigen Vorhydrierungsversuch zunächst mit Steinkohleverflüssigung von 48. bis 63. Betriebstag mit Braunkohleverflüssigung, danach wieder mit Steinkohleverflüssigung (zuletzt kurz mit 12 % Sumpfbenzinanzatz) geprüft.

a) Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl
Schölven.

Hierüber, sowie über die Benzinierebarkeit des erhaltenen B-Mittelöls, die bei Vorhydrierungsbedingungen 434° ($22,5$ mV), 250 atm und Durchsatz 1,0 befriedigend verlief, wurde schon

berichtet ¹⁾. Die Erhöhung der Mo-Menge von 6 auf 10 % im ersten Kontakt gestattet demnach eine Herabsetzung der Vorhydrierungstemperatur um ca. 8° (vgl. die voranstehende Kontaktkombination).

b) Vorhydrierung von Braunkohleverflüssigung Leuna
(vgl. Tab. 2).

Nach der Umstellung auf Leunaer Verflüssigung wurde der Druck von 250 atm zunächst beibehalten. Bei 434° und Durchsatz 1,1 hatte das Mittelöl des Anfalls einen Anilinpunkt von + 46,0°. Nach Zurücknahme des Druckes auf 180 atm und des Durchsatzes auf 1,0 ging der Anilinpunkt auf + 40,7° zurück. Über die Benzinierbarkeit dieses B-Mittelöls liegt kein sicheres Ergebnis vor; sie scheint aber schlechter als die des Steinkohleproduktes zu sein (vgl. die entsprechenden Beobachtungen bei dem folgenden Kontakt).

Nach erneuter Umstellung des Vorhydrierungssofens auf Steinkohleverflüssigung wurde bei 250 atm und 442° (23 mV) nur noch ein Mittelölanilinpunkt von + 28,7° erreicht, gegenüber + 33,6° bei 434° in der letzten Fahrperiode vor der Umstellung auf Braunkohle. Der Kontakt hat also bei 180 atm H₂-Druck an Aktivität verloren, während er bei 250 atm nicht abklang.

1) Vgl. Bericht 17 5881 von Dr. Günther.

IV. Kontakt 7846 (aktive Tonerde, 10 % MoO₃, 3 % NiO
Schüttgewicht 0,83).

a) Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Beholven
(vgl. Tab. 1).

In einem 43-tägigen Versuch im 1 Ltr.-Ofen wurden sehr gute Ergebnisse erhalten. Die Fahrbedingungen waren während der ganzen Zeit dieselben, lediglich der Schwefelzusatz wurde nach dem 36. Betriebstage von 1 % auf 0,5 % CS₂ herabgesetzt. Der B-Mittelölanilinpunkt lag anfangs im Mittel bei + 37,5° und ging nach Einsatz einer neuen Charge des Einspritzöles, welche einen um 4° höheren Anilinpunkt hatte, auf + 41,5° herauf. Das B-Mittelöl ließ sich in beiden Fahrperioden mit sehr guter Leistung benziniieren (praktisch ebensogut wie über Kontakt 8058 vorhydriertes Produkt). Nach Herabsetzung des Schwefels ging der Anilinpunkt wieder auf + 38° zurück. Dieses Mittelöl wurde nicht benziniert. Ein möglichst hoher Schwefelspiegel scheint demnach für den Kontakt 7846 günstig zu sein.

b) Vorhydrierung von Braunkohleverflüssigung Leuna.

In einem Parallelversuch wurde Braunkohleverflüssigung Leuna (Benzin + Mittelöl) im 1 Ltr.-Ofen in einem 70-tägigen Versuch vorhydriert. (Einzelheiten über die verschiedentlich geänderten Versuchsbedingungen, Eigenschaften der verschiedenen Chargen des Ausgangsöles, die verarbeitet wurden, und Eigenschaften des Anfallproduktes während der einzelnen Fahrperioden siehe Tab. 2).

Fahrbedingungen: Der Ofen wurde bei 425° ($22,6$ mV) und 200 atm mit Durchsatz 1 kg pro Ltr. Kontakt und Stunde, 3 cbm Gas pro kg Öl und $0,5$ % CS_2 -Zusatz angefahren¹⁾. Später wurde nacheinander der Schwefel fortgelassen, die Temperatur auf 434° ($22,5$ mV) erhöht, der Druck zur Angleichung an die Hammer Verhältnisse auf 190 atm herabgesetzt und der Durchsatz vorübergehend auf $0,72$ zurückgenommen. Zum Schluß wurde der Druck wieder auf 200 atm erhöht, um eine Aussage über eventuelles Kontaktabklingen machen zu können.

Vorhydrierungsanfall: Mit nur geringer Abhängigkeit von den Fahrbedingungen und mit einer durchschnittlichen Vergasung von nur $1,3$ % bezogen auf den Gesamtanfall (5 % bezogen auf Benzin + Vergasung) wurde ein Produkt von folgenden Eigenschaften erhalten

1) Über diese Fahrperiode wurde Leuna bereits ein vorläufiger Bericht brieflich mitgeteilt (Ber. 17 587i von Dr. Reitz).

	7846 - Abstreifer	5058-Abstreifer Leuna zum Vergleich
Spez. Gewicht/2000	0,821 - 0,830	0,802 - 0,806
Anilinpunkt °C	+ 40,0 - 45,0	+ 47
Siedebeginn °C	71 - 85	39 - 53
% - 150°	21 - 27	30 - 36
Siedeende °C	310 - 323	298 - 300
Phenolgehalt %	0,02 (anfängl. 0,03)	1
Stickstoffgehalt %	0,004 - 0,019	0,02

Das 7846-Produkt ist also etwas weniger stark aufgespalten und weniger aufhydriert als das 5058-Produkt. Nach Angaben von Leuna ist die derzeitige Raffinationswirkung dort erheblich besser als in der Tabelle angegeben, sodass ein Unterschied in der Raffinationswirkung noch nicht sicher festgestellt ist.

Vorhydrierungsbenzin: Aus der 150er Benzinleistung von 0,21 - 0,27 errechnet sich unter Berücksichtigung des Sumpfbenzins im Ausgangsöl eine Neuleistung von 0,06 - 0,13.

Eigenschaften des Vorhydrierungsbenzins (Sammelbenzin von 9-16,10):

	Gesamt- benzin -150°	Gesamt- benzin -180°	Fraktion - 90°	5058-Benzin - 160° Leuna zum Vergleich
% des Gesamtanfalls	28	37	8,5	30
Spez. Gewicht/20°C	0,743	0,763	0,706	0,742
Anilinpunkt I °C	+ 42,5	+ 41,8	+ 45,5	+ 45,6
" II °C	+ 50,8	+ 51,8	+ 50,0	+ 54,9
<u>Zusammensetzung:</u>				
% Paraffine	33	35	32	45,5
% Naphthene	58	54	63	45,5
% Aromaten	7,5	9,5	4	9
% Ungesättigte	1,5	1,5	1	--
Jodzahl	2,6	--	4,6	--
<u>Oktanzahl:</u>				
Res.-Meth.	64	58,5	72,5	--
Motor-Meth.	63,5	56,5	73	--
" " + 0,12%Pb	85	81	91,5	--
Siedebeginn °C	67	72	47	40
% - 70°	--	--	46	14
% - 100°	45	15	--	37
% - 150°	97	76	--	88
Endpunkt °C	152	187	96	168
Teste	gut	gut	gut	--

Benzinierbarkeit des B-Mittelöls (vgl. auch Tabelle 5).

Zusammenfassend läßt sich über die Benzinierbarkeit des 7846-B-Mittelöls folgendes feststellen: Ebenso gut benzinierbar wie Leunaer 5058-B-Mittelöl ist das 7846-B-Mittelöl nur bei der Fahrweise 434° und 290 atm. Bei 10° tieferer Vorhydrierungstemperatur ist die Benzinierbarkeit nicht mehr ganz so gut, aber noch ausreichend.

Bei 190 atm Druck wird dagegen selbst bei der höheren Temperatur von 434° und geringerem Durchsatz (0,72 statt 1,0) noch kein mit ausreichender Leistung benzinierbares Mittelöl erhalten. Ein Kriterium für die Benzinierbarkeit des Mittelöls läßt sich aus seiner normalen Untersuchung (also etwa aus Anilinpunkt, Stickstoffgehalt usw.) nicht entnehmen. Möglicherweise sind feinere Unterschiede in der Art der Stickstoffverbindungen hierfür verantwortlich zu machen. Man hat also bei der Vorhydrierung von Braunkohleverflüssigung mit Kontakt 7846 unter den in Leuna üblichen Bedingungen von Druck und Durchsatz (187 atm H₂-Partialdruck; 0,6 kg/Ltr. u. Std.) hinsichtlich der Benzinierbarkeit fast keine Reserven im Kontakt. Eine erhebliche Verbesserung in dieser Hinsicht bringt das Vorschalten von 20 Vol.-% 5058 vor den 7846, worüber im folgenden Abschnitt noch eingehend berichtet wird. Nach den Beobachtungen bei Steinkohleverflüssigung ist anzunehmen, daß ferner auch eine stärkere Schwefelung von Vorteil ist.

Die folgende Gegenüberstellung zeigt, daß in den Eigenschaften zwischen den unter gleichen Benzinierungsbedingungen erhaltenen stabilisierten 6434-Benzinen aus der 5058- und der 7846-Vorhydrierung praktisch kein Unterschied besteht:

Benzinierung von	7846-B-Mittelöl v. Ofen 410/IV 150°	5098-B-Mittelöl Leuna 150°
Anilinpunkt des Ausgangs- öles °C	+ 43,5	+ 50
Benzin: Spez. Gew./1000	0,725	0,715
Anilinpunkt °C	+ 45	+ 50
Siedebeginn °C	38	38
% - 70°	10	16
% - 100°	33	36
Endpunkt ° C/%	145 / 99	149 / 99
Dampfdruck mm	0,91	0,49
Oktanzahl: Motor Meth.	73,5	74
Zusammensetzung:		
% Paraffine	51	51
% Naphthene	40	41
% Aromaten	8	7
% Ungesättigte	1	1
% Benzinkonzentration im 6434-Abstreifer	40	53
C ₁ -C ₃ -Vergasung/Benzin + Vergasung Ofen/Datum (Dr. Paters)	21,1 13/23:11:40	21,7 11/11-12:12:40

Über den Versuchsverlauf ist noch zu sagen, daß das Anilin-
produkt in den Fahrperioden unter den verschiedenen Bedingungen
sowie bei den verschiedenen Chargen des Ausgangsöles, die verwen-
det werden mußten, jeweils in seine Eigenschaften, insbesondere
im Anilinpunkt konstant war. Am Schluß des Versuches wurden die

Bedingungen einer früheren, etwa 7 Wochen zurückliegend. Fehlperiode nochmal eingestellt. Der Anilinpunkt des Anfalls lag dabei nur 1° tiefer als ursprünglich. Anzeichen für ein Kontaktabklingen liegen somit nicht vor.

V. Kontakt 7846 mit vorgeschaltetem Kontakt 5058.
(20 Vol. % 5058 Schüttgewicht 2,62 + 80 Vol. % 7846 Schüttgewicht 0,83).

a) Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven.

Wenn auch für die Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigung der Kontakt 7846 sich als vollständig ausreichend erwiesen hatte, so zeigt doch der Braunkohleversuch, daß die Temperatur- und Druckreserven dieses Kontaktes geringer sind als die des 5058. Aus diesem Grunde wurde die obige Kombination noch eingehend geprüft. Da der Kontakt 5058 eine niedrigere Arbeitstemperatur hat als 7846, hat das Vorschalten des 5058 gegenüber dem Abschalten beider früheren Versuchen den Vorteil, daß man auch großtechnisch mit gestaffelter Temperatur fahren und zwischen 5058 und 7846 aufheizen kann. Entsprechend wurde bei dem hier durchgeführten 75-tägigen Versuch die Temperatur des Ofeneingangs niedriger gehalten als im übrigen Teil des Ofens ($391^{\circ} = 20 \text{ mV}$ gegenüber $434^{\circ} = 22,5 \text{ mV}$).

Versuchsverlauf. Über Ausgangsöl, Versuchsbedingungen und -verlauf orientiert Tabelle 3. Nicht in die Tabelle mit aufgenommen ist eine kurze Fahrperiode mit 15 bzw. 40 %umpbenzinzusatz zwischen der 400. und 500. Betriebsstunde. Der Versuch lief befriedigend. Obwohl der Schwefelzusatz mit 0,5 % CS_2 niedriger gehalten wurde als bei dem Versuch mit 7846 allein, wurde hier ein etwa 5° höherer B-Mittelölanilinpunkt erreicht. Die Benzinierbarkeit des B-Mittelöles war, auch nach Herabsetzung des Druckes von 250 auf 230 atm, welche eine Senkung des Anilinpunktes von $+42,8^\circ$ auf $38,5^\circ$ zur Folge hatte, sehr gut (vgl. Tab. 4). Die Hydrierwirkung der Kontaktkombination ist bei 230 atm etwa ebenshoch wie die des 7846 bei 250 atm, die gewünschte Erhöhung der Kontaktreserve wurde also erzielt. Eine weitere Herabsetzung des Druckes auf 200 atm sankte den Anilinpunkt erheblich (auf $+30,4^\circ$). Dieses Mittelöl wurde nicht benzinisiert. Nach Umstellung auf 250 atm war die Zehnhydrierung des Mittelöles nicht mehr ganz so gut, wie ursprünglich, mit einer neuen Charge des Ausgangsöles, das einen wesentlich tieferen Anilinpunkt hatte wurde aber immer noch ein B-Mittelölanilinpunkt von $+38^\circ$ erreicht. Soweit man aus den stark streuenden Stickstoffbestimmungen Schlüsse ziehen kann, ist die Stickstoffaffinität des frischen Kontaktes besser als nach längerer Betriebszeit.

Der Aromatengehalt des Vorhydrierungsbenzins war mit über 20 Gew.-% bemerkenswert hoch, während mit 7846 allein nur etwa 10 % erhalten wurden. Demzufolge waren auch die Oktanzahlen besser als bei 7846 allein.

b) Vorhydrierung von Braunkohleverflüssigung, Isora.

Der voranstehend beschriebene Versuch wurde nach 65 Betriebs-
 tagen auf Leunaxer Verflüssigung, zunächst bei 190 atm und Durch-
 satz 0,7, dann bei 190 atm, Durchsatz 1,0, ohne Schwefelzusatz
 umgestellt. Es wurden in diesen beiden Fahrperioden B-Mittel-
 anilinpunkte von + 49,7° bzw. + 44,5° erhalten, die mit den Zahlen
 + 42,3 - 44,5° bzw. + 39,5 - 40,8° des 7846-Versuches zu ver-
 gleichen sind. Die durch Verschleiten des Kontaktes 5058 erreichte
 Erhöhung des Anilinpunktes ist also von ähnlicher Größe wie bei
 Steinkohleverflüssigung. Die Verbesserung der Benzinfierbarkeit
 durch den 5058 ist beträchtlich. Während sich bei 7846 das
 190 atm-Produkt selbst bei Durchsatz 0,7 noch sehr schlecht
 benziniere ließ, ist bei 5058 + 7846 und 190 atm die Benzinfier-
 barkeit des bei Durchsatz 0,7 erhaltenen Produktes als sehr gut,
 bei Durchsatz 1,0, als ausreichend zu bezeichnen.

Vergleicht man die Ergebnisse mit den Molybdänkontakten
 bei Steinkohle- und bei Braunkohleverflüssigung, so fällt auf,
 daß der gleiche Kontakt, der Steinkohleprodukt bei 250 atm be-
 friedigend verarbeitet, für Braunkohleprodukt bei 190 atm noch
 nicht ausreicht. Bei dem bisherigen Wolframkontakt läßt sich
 umgekehrt Braunkohleprodukt leichter (z. B. schon bei tieferer
 Temperatur) verarbeiten. Dieser Unterschied erklärt sich aus der
 großen Druckabhängigkeit der Hydrierwirkung bei den Molybdänkon-
 takten (vgl. Kurvenblatt 1, auf dem die B-Mittelanilinpunkte
 gegen den Wasserstoffdruck aufgetragen sind). Infolge des
 niedrigeren Arbeitsdruckes ist im Falle der Braunkohle bei
 Kontakten mit ungenügenden Reserven der katalytischen Wirksam-
 keit unter Umständen ihre Raffinationswirkung nicht mehr aus-
 reichend. Bei Kontakt 7846 lag die Grenze ausreichender

Wirksamkeit relativ scharf zwischen 190 und 200 atm.

Allgemein gilt für die Vorhydrierung mit Mo-Kontakten, daß
 die Vergasung in der Vorhydrierungsstufe gering (im Mittel bei
 Steinkohle 6,5 % bei Braunkohle 4,7 % auf Vorhydrierungsbenzin
 + Vergasung) und in der 6434-Stufe normal ist, daß in beiden
 Gasphasestufen zusammen normale 150er Benzingleistungen von
 0,45 - 0,55 erhalten werden, und daß die Endbenzine sich in
 Eigenschaften und Qualität praktisch nicht von denen unterschei-
 den, die bei 5058-Vorhydrierung erhalten werden.

Gemeinsam mit

- Dr. Donath
- " Oettinger
- " Nonnenmacher
- " Fromherz
- " v. Müffling
- " Fürst
- " Dehn
- " Meier
- " Peters
- " Günther

Tabella 1.

Vorhydrierung von Steinkohlverflüsslung

618

Ofen	315	315	315	315
Datum 1940	6.10.9	15.10.	17.10.	18.10.
Betriebsstunden	1-150	100-600	600-800	850-1000
Kontakt	7560 7745 (50:50 Vol %)	7846	7846	7846
Druck atm	250	250	250	250
Temperatur mV	442	434	434	434
Durchsatz kg/Ltr./Std.	0,8	1,0	1,0	1,0
Gas cbm/kg Öl	3,1	3,0	3,0	3,0
S-Zusatz (% P 471)	1,0	1,0	1,0	1,0
Vergasung/Anfall + Verg.	1,6	1,6	1,6	1,6
% Benzin im Anf.	30	22	26	26
Benzin:				
Spez. Gew./20°	0,784	0,782	0,778	0,779
Anilinpunkt I	+ 29,2	+ 33	+ 35	+ 33
II	+ 45,4	+ 44	+ 46	—
Siedebeginn °C	86	89	90	93
% - 100°	6	6	7	3
% - 120°	23,8	13,9	7	3
% - 150°	90	86	47	46
Endpunkt °C	157	156	157	162
Chl. Res.-Meth	68,5	68,5	68,5	65
Meth " "	64,5	64,5	64,5	65
" " + 0,09Pb	81	81	81	81,5
B-Mittelöl:				
Spez. Gew./20°	0,968	0,870	0,956	0,975
Anilinpunkt °C	-13	+ 38,5	-10,5	+ 37,5
Siedebeginn °C	182	190	145	175
% - 200°	6	6	17	128
% - 250°	46	74	53	21
Endpunkt °C	323	301	322	323
Phenole %	17,1	0,02	—	0,02
Stickstoff %	—	0,009	—	0,007
Benzinierbarkeit des B-Mittelöls	(gut nach Ber. 175881 Dr. Günther)	(sehr gut 10/3558 19,5)	(sehr gut 10/3558 19,5)	(sehr gut 10/3558 19,5)
Ofen/Ofenblatt				
Benzinierungstemp. mV				
Benzinleistung		0,8-0,85		0,8

Vergasungsergebnisse

	Ofen 410/IV v. 12.-24.9.				Ofen 410/IV v. 15.-21.10.			
	Kontakt 1-24-5056				Kontakt 1-21-5056			
Datum 1940	12.-13.9.	19.-24.9.	15.-16.10.	17.-18.10.	19.-20.10.	21.-22.10.	23.-24.10.	
Betriebsstunden	1150-1200	1350-1500	10-240	10-240	240-310	240-310	240-310	
Druck atm	250	200	200	200	200	200	200	
Temperatur °C	442	442	425	425	425	425	425	
Durchsatz kg/Ltr./Std.	1,11	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Gas cbm/kg Öl	2,7	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	
S-Zusatz (% P 471)	0,2	0,5	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5	
Vergasung/Anfall %	—	2,0	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	
Anilinpunkt °C								
Bi -150°	+43,7	+ 41,5	+ 42,7	+ 42,7	+ 42,0	+ 42,0	+ 42,0	
" M'Öl >150°	P 1251 +46,0	+ 40,7	P 1251 +44,5	+ 44,5	P 1251 + 46,0	+ 46,0	+ 46,0	
Phenole (% in M'Öl)	16,4.	0,02	16,4.	0,02	30,1.	—	—	
Stickstoff (")	1940	0,013	0,010-0,014	0,007-0,008	0,011	0,011	0,015	
Anfall:								
Spez. Gew./20°	0,892	0,799	0,815	0,894	0,821	0,896	0,822	
Anilinpunkt °C	+ 15	+ 45,5	+ 41,3	+ 16	+ 44,0	—	+ 45,1	
Siedebeginn °C	61	66	69	138	74	72	75	
% - 100°	6	7	6	—	4	7	5	
% - 120°	11	22	15	—	17	7,5	10	
% - 150°	19	35	32	16	27	18	24	
% - 180°	29	50	44	27	40	21	36	
% - 200°	38	57	53	33	48	29	45	
% - 250°	65	81	70	58	78,5	59	72	
% - 300°	92	95	86	87	94	88	88	
95 % - Punkt	—	300	297	—	302	312	301	
Endpunkt °C/%	308/98,5	309	312	324/90,5	312/98	321/95,5	310/92,2	
Benzinierbarkeit des Mittelöls (vgl. Tabelle 5)	(Anschließend schlecht)				(Anschließend gut)			

Tabelle 2.

von Braunkohlewerk Hesseign 45.

IV v. 5.10. - 13.12.40 Kontakt 7846

	21.10. 240-410	22.- 31.10. 410- 640	1.-7.11. 540 - 810	8.- 25.11. 810- 1250	26.11.- 2.12. 1250- 1410	3.- 4.12. 1410- 1460		5.- 10.12. 1450- 1590	11.12. 1590- 1820	13.12. 1820- 2020
	200	200	200	200	190	190		190	190	200
	425	425	425	434	434	434		434	434	434
	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,72		0,72	0,72	0,72
	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0		3,0	3,0	3,0
	0,5	0,5	0	0	0	0		0	0	0
Aus- gangs- mat.	1,3	1,3	1,2	1,4	1,2	--	Aus- gangs- mat.	1,3	--	--
P 1251	+ 42,0	+42,8	+43,0	+ 42,0	+ 43,6	+ 44,0	P 1251	+41,4	+41,5	+ 41,5
V. 30.1.	--	1251	<0,02	--	--	--	V. 13.11.	--	--	--
	0,011- 0,015	0,004- 0,007	0,005- 0,01	0,009- 0,013	0,008- 0,009	0,009		0,006	0,009	0,009
0,898	0,822	0,906	0,826	0,826	0,822	0,826	0,904	0,827	0,826	0,830
	,1	+ 14	+ 43,2	+ 42,6	+ 42,7	+ 41,9	+ 13,0	+ 42,7	+ 40,0	+ 41,7
	70	79	83	79	79	78	73	70	76	70
	5,5	3	3	3	4	6	4	3	3	3
7,5	10	7	10	9	10	11	7	9	9	8
12	24	12	24	22	23	25	15	20	27	23
21	36	19	35	34	36	37	22	30	37	35
29	45	26	45	43	45	46	29	44	45	44
59	72	55	70	70	72	72	56	74	74	71
91	95	81	94	93	93	93	82	98	98	91
312	300	--	305	308	307	309	--	310	304	312
321/ 98,5	310/ 98,2	330/ 98,5	320/ 98,5	321/ 98	319/ 98	322/ 97,9	321/ 96,7	320/ 97,9	318/ 97,5	321/ 98
		aus- reichend	ausrei- chend	sehr gut			sehr mangelhaft			

Vorhydrierung von	Steinkohlverflüssigung mit 20% Schwefel					
Datum 1940		17.-23.10.	24.-29.10.		4.-10.11.	11.-17.11.
Betriebsstunden		20-240	240-390		390-600	600-1080
Druck atm		250	250		250	250
Temperatur °C		391/434	391/434		391/434	391/434
Durchsatz kg/l/Std.		1,0	1,0		1,0	1,0
obm Gas/kg Öl		5	3		3	3
% P 471-Zusatz		1,0	0,5		0,5	0,5
Hi-Leistung		0,29	0,29		0,29	0,29
Hi-Konzentration %		31,0	28,8		29,2	29,6
% Vergasung: (Anfall + Vergasung)		2,3	---		1,4	2,1
• Siedepunkt Hi		+ 23,5	+ 25,4		+ 25,5	+ 23,5
" Mi		+ 43,8	+ 42,0		+ 42,0	+ 38,5
% Phenole im Mi		0,02	0,02		0,02	0,02
% N in Mi		0,003-0,006	0,002-0,005		0,003-0,013	0,004-0,01
Benzin:	Ausgangsmaterial	0,780	0,785	Ausgangsmaterial	0,735	0,780
Spez. Gew.	P 1271	79	86	P 1271	82	86
Siedebeginn °C	red.	11,0	9,0	red.	10,0	9,0
% - 100°C	v.	52,5	53,5	v.	50,0	50,5
% - 120°C	1.10.40	156	153	2.10.40	157	156
Endpunkt °C	(A.P. -6,8)	---	---	(A.P. -11,0)	---	---
Zusammensetzung:						
% Paraffine		---	16,5		16	17
% Naphthene		---	59,5		51	60
Aromaten		---	23,5		21	21,5
• Ungesättigte		---	1,0		2	1,5
Otanzahl: Res.		---	70		---	---
Mot.		---	69		---	---
" +0,09%Pb		---	84		---	---
B-Mittelöl:						
Spez. Gew.	0,946	0,961	0,964	0,950	0,966	0,971
Siedebeginn °C	128	184	181	147	189	183
% - 200°C	20,8	19	21,5	20,0	19	12,5
% - 250°C	63,0	78	77	61,0	72	70,5
Endpunkt °C/%	323/99	301/99	301/99	315/99	305/99	304/99
Benzinierbarkeit des B-Mittelöls (vgl. Tab. 4u.5.)	---	gut	sehr gut	---	sehr gut	sehr gut

Tabelle 3.

900 ccm Kontakt (Ofeneingang 180 ccm 5058 = 470 g;
Ausgang 720 ccm 7846 = 600 g)

629

1 Scholven

Brannkolben (1000 ccm)
(Benzol + N₂O) Leucht

	4.-10.11.	11.-26.11.	28.11.-9.12.	10.-13.12.		25.-27.12.		28.12.-1.1.41	2.1.41-5.1.41
	520-680	680-1060	1060-1370	1370-1470		1520-1570		1570-1700	1700-1750
	250	230	200	250		250		190	190
	391/434	391/434	391/434	391/434		391/434		391/434	391/434
	1,0	1,0	1,0	1,0		1,0		0,2	1,0
	3	3	3	3		3		3	3
	0,5	0,5	0,5	0,5		0,5		0	0
	0,28	0,26	0,24	0,22		0,28		0,21	0,28
	29,8	26,6	24,9	22,3		19,6		31,3	30,4
	1,4	2,1	0,8	--		--		--	--
	+ 26,5	+ 23,9	+ 21,2	+ 23,6		+ 23,0		+ 39,0	+ 40,0
	+ 42,8	+ 38,5	+ 30,4	+ 39,6		+ 36,1		+ 49,7	+ 40,0
	0,02	<0,02	<0,02	--		--		--	--
		0,004-0,010	0,002-0,019	0,009		0,004		0,009-0,007	0,01
		0,786	0,787	0,788	Ausgangsmaterial P 1271	0,788	Ausgangsmaterial P 1271	0,788	0,787
	82	86	89	86	red.	80	red.	61	68
	10,0	8,0	8,0	7,0	"	8,0	"	21,5	27
	50,0	50,5	50,5	51,5	15.11.40	42,0	17.11.40	57,0	59
	157	155	158	160	(A.P. -14,8)	160	(A.P. + 13,0)	157	155
	16	17	15	--		--		30	40,5
	61	60	63	--		--		41	30,5
	21	21,5	22	--		--		35,0	37,0
	2	1,5	--	--		--		--	--
	--	--	--	--		--		--	--
	--	--	--	--		--		--	--
	0,866	0,871	0,878	0,874	0,956	0,878	0,906	0,853	0,857
	189	188	185	187	151	189	73	189	187
	10	11,5	15	8	11,5	2,5	28,8	10	12
	72	70,5	69	65,5	53,5	61,0	55,5	67	61
	305/99	304/99	304/99	309/99	319/99	305/99	332/99	313/91,5	322/91,5
		sehr gut	--	--	--	--	--	sehr gut	--

Tabelle 5.

Benzinierung des 7846 beim (5058 + 7846) -vorhydrierten Braunköhleverflüssigungsmittelbls.

	410/IV	410/IV	410/IV	410/IV	410/IV	410/IV	410/IV	316	316
Ofen	22.10.	1.3.11.	17.11.	12.11.	17.11.	17.11.	17.11.	316	316
Datum 1940	16.10.	9.	16.10.	9.	16.10.	9.	16.10.	316	316
Kontakt	7846	7846	7846	7846	7846	7846	7846	20 Vol.-% 5058 + 7846	20 Vol.-% 5058 + 7846
Druck atms	200	200	200	200	200	200	200	190	190
Temp. atms	425	425	434	434	434	434	434	434	434
Durchsatz kg/l/Std	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
S-Zusatz (% P. 471)	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
anilinpunkt °C	+ 42.9	+ 42.0	+ 42.3	+ 43.4	+ 43.4	+ 43.4	+ 43.4	+ 43.4	+ 44.5
Stoffstoff	0.004-	0.005-	0.004-	0.006-	0.006-	0.006-	0.007	0.007	0.007
Ofen	315	315	308/III	10	10	10	10	316	316
Datum 1940 (Ofen- blatts)	7.11.	(3631)	22.11.	(3624c)	(3751b)	(3762)	(3771)	10	10
Druck atms	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Temp. atms	18.5	18.5	19.5-	21.	21.	19.6	20.5	19.6	20.5
Durchsatz kg/l/Std.	1.0	1.5	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Spec. Gew./20°C	0.686	0.746	0.714	0.770	0.730	0.740	0.750	0.708	0.708
Endpunkt °C	97	150	147	150	150	150	150	143	143
Leistung	0.19	0.19	0.37	0.36	0.36	0.36	0.36	0.33	0.33
Konzentration %	25	50	58	58	58	55	55	47	47
Beurteilung der Benzinierung	sehr reichend	gut	sehr gut	sehr reichend	sehr reichend	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

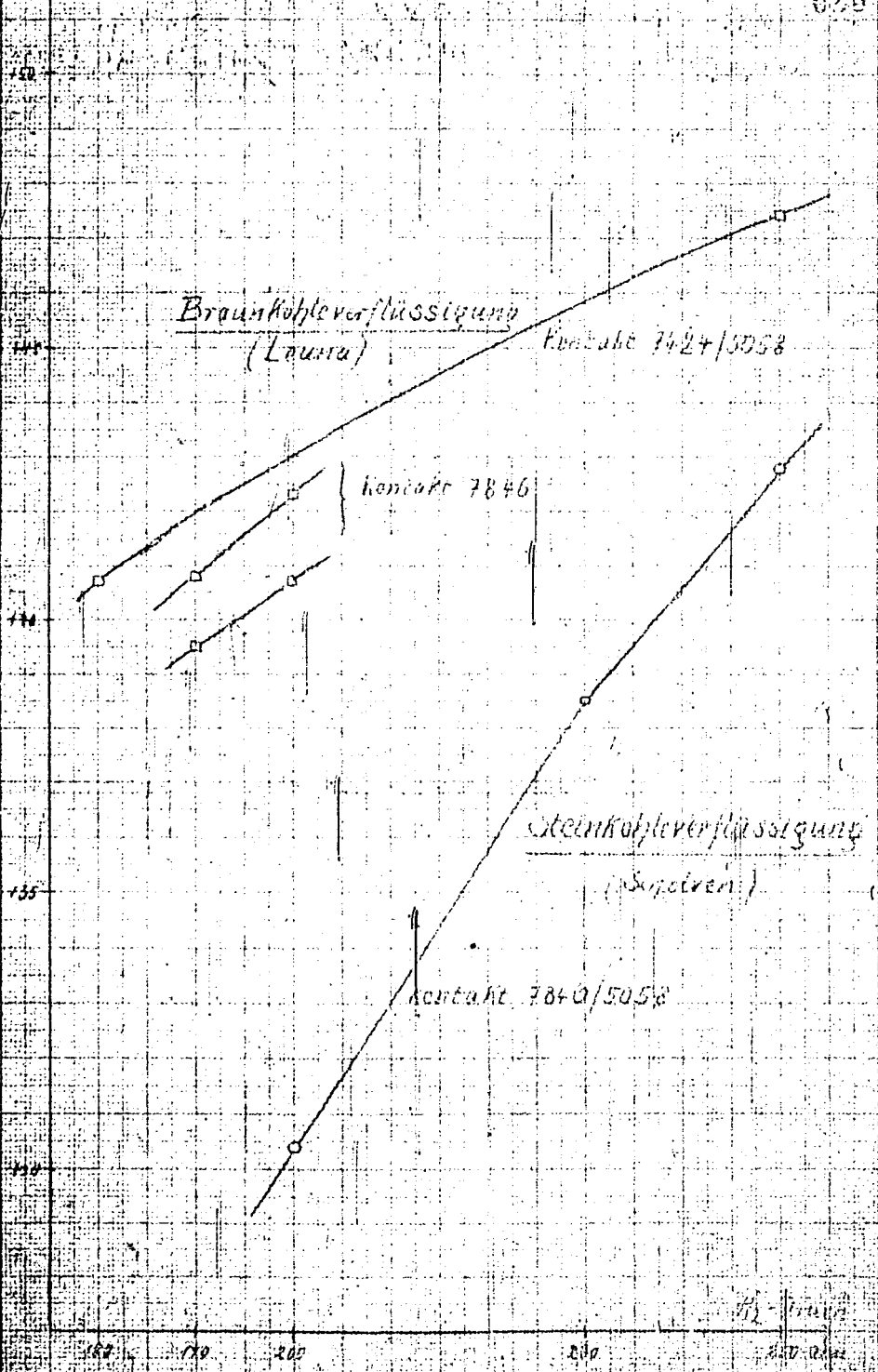
Tabelle 4.

Benzinierung des (5058 + 7846) vorhydrierten Steinköhleverflüssigungsmittelbls.

	316	316	316	316	316	316	316	316	316
Ofen	18.-20.10.	21.-24.10.	25.-28.10.	4.-6.11.	11.-15.11.	11.-15.11.	11.-15.11.	11.-15.11.	11.-15.11.
Datum 1940	18.-20.10.	21.-24.10.	25.-28.10.	4.-6.11.	11.-15.11.	11.-15.11.	11.-15.11.	11.-15.11.	11.-15.11.
Kontakt	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846	20 Vol.-% 5058 + 80 % 7846
Druck	250	250	250	250	250	250	250	250	250
Temp. atms	391/434	391/434	391/434	391/434	391/434	391/434	391/434	391/434	391/434
Durchsatz kg/l/Std	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
S-Zusatz (% P. 471)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
anilinpunkt °C	+ 43.8	+ 43.8	+ 43.8	+ 43.8	+ 43.8	+ 43.8	+ 43.8	+ 43.8	+ 43.8
Stoffstoff	0.003-0.006	0.003-0.006	0.002-0.005	0.007-0.013	0.004-0.010	0.004-0.010	0.004-0.010	0.004-0.010	0.004-0.010
Ofen	315	10 (Dr. Peters)	315	308/III	308/III	308/III	308/III	308/III	308/III
Datum 1940 (Ofen- blatts)	28.-29.10.	30.-31.10.	30.-31.10.	16.11.	16.11.	16.11.	16.11.	16.11.	16.11.
Druck atms	230	230	230	230	230	230	230	230	230
Temp. atms	19	19.5	18.5	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
Durchsatz kg/l/Std.	1.0	1.5	1.0	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Spec. Gew./20°C	0.700	0.700	0.704	0.708	0.708	0.708	0.708	0.708	0.708
Endpunkt °C	118	150	106	143	143	143	143	143	143
Leistung	0.32	0.74	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
Konzentration %	48	48	47	47	47	47	47	47	47
Beurteilung der Benzinierung	gut	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

APC im B-Mittelst

626



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhain

D-Mittel als Anilinpunkt in
Abhängigkeit von Druck

TITLE PAGE

34. Entwicklung der Vorhydrierkontakte.
Development of prehydrogenation
catalysts.

Frame Nos. 624 - 645

34

Entwicklung der Verhydrogenkontakte

Handwritten notes:
10/2
H. Stüwe
J. Oppau
K. ...

III. Teil ¹⁾ Tonerde - Mo - Ni - Kontakte.

Zusammenfassung:

- 1.) Da mit verätherten Wolfrankontakten und mit Kombinationen aus Tonerde-Mo-Wolfram (-Fe-Ni) kein restlos befriedigender 100% Ersatz gefunden wurde, wurden Versuche mit Tonerde-Kontakten allein unternommen. Als Tonerde wurde aktive Tonerde von Dr. Stüwe/Oppau verwendet.
- 2.) Bei Tonerde-Mo-Kontakten steigt der A.P. des B-Mittelöls mit steigendem Mo-Gehalt. Auch mit 30 % MoO₃ auf Tonerde wird keine genügende Hydrierwirkung erzielt.
- 3.) Bei Tonerde-Ni-Kontakten (ohne Mo) steigt ebenfalls der A.P. des B-Mittelöls mit steigendem Ni-Gehalt. Die Hydrierwirkung ist schlechter als bei entsprechenden Mo-Kontakten.
- 4.) Bei den Tonerde-Mo-Kontakten tritt durch Zusatz von 2 % Ni₂O₃ eine starke Erhöhung der Hydrieraktivität ein. Die Abhängigkeit des A.P. des B-Mittelöls vom Molybdäengehalt der Kontakte bleibt ebenso wie unter 2) erhalten. Ten-Kontakte mit 3% Ni₂O₃ und 10 % MoO₃ haben sehr gute Hydrieraktivität. Kontakte dieses Typs (7846) können den 5058 in der Hydrierwirkung sehr gut ersetzen.

1) I. Teil = Zus.-Stellg. No. 17 4531 Gt/12.10.40
Über 5058, 6719 und 7745.

II. Teil = Zus.-Stellg. No. 17 5881 Gt/4 11.40

Über Tonerde-Mo-Kontakte kombiniert mit Wolfram-Kontakten.
IV. Teil folgen produktions- und betriebsbedingte Änderungen an den Tonerde-Mo-Ni-Kontakten.

7860

- 5.) Bei Kontakten aktive Tonerde + 10 % MoO_3 + 1 % Ni_2O_3 liegt das Maximum der Hydrierwirkung unterhalb $\lambda = 0$ % Ni_2O_3 .
- 6.) Bei Kontakten aktive Tonerde + 9 % ($\text{MoO}_3 + \text{Ni}_2\text{O}_3$) wurde die Abhängigkeit der Hydrierwirkung vom Verhältnis $\text{Mo} : \text{Ni}$ festgestellt. Mo und Ni aktivieren sich hierbei gegenseitig. Beim Verhältnis 1 Mol Mo auf 0,63 Mol Ni liegt ein scharfes Maximum der Hydrier-Aktivität.
- 7.) Schwefelung bei Tonerde-Mo-Ni-Kontakten bringt nur Anfangserfolge. Bei der Verarbeitung schwefelhaltiger Produkte schwefeln sich die Kontakte im Verlauf einiger Tage selbst. Druckgeschwefelte Kontakte stellen sich scheinbar im Hochdruck auf denselben Schwefelgehalt ein. Nach einigen Tagen ist an der Wirksamkeit nicht mehr zu erkennen, ob ein solcher Kontakt druckgeschwefelt war oder nicht.
- 8.) Der Kontakt 7846 (akt. Tonerde + 10% MoO_3 + 3% Ni_2O_3) gibt aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit A.P. - 15° außerordentlich gut raffinierte Mittelöle mit A.P. 38-40, die sich ebensogut wie 5058-B-Mittelöle über 6434 verarbeiten lassen. In der Vorhydrierung fällt etwas weniger Benzin an als über 5058. Die Qualität der 6434-Benzine ist ebenso wie bei 5058-Vorhydrierung. Das System 7846/6434 leistet ebensoviel Benzin derselben Qualität wie 5058/6434.
- 9.) Ein Dauerversuch mit 7846 läuft jetzt über 50 Tage ohne Abklingen. Die Benzinerzeugung des entsprechenden B-Mittelöls läuft jetzt 25 Tage ohne jegliches Abklingen mit außerordentlich guter Leistung. Hierüber wird später eingehend berichtet werden.

10.) Die Versuche wurden ausgeführt gemeinsam mit Dr. Peters, Dr. Grahl und Trofimow, die Vorhydrierungen teilweise mit Dr. Donath.

Die Kontakte wurden gemeinsam von Dr. Peters und Miankotterr, Dr. Donath und Dr. v. Fünser entwickelt.

Die Untersuchungen der Produkte führten Dr. Fürst, Dr. Behn und Dr. Meier aus.

Josef Günther

Der Kontakt aktive Tonerde + 6 % MoO_3 (7360), der in Großanlagen schon für den Hydroforming-Prozess eingesetzt ist, wurde auch für Vorhydrierung geprüft. Bei ungenügender Aufhydrierung des B-Mittelöls (aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl wurde B-Mittelöl mit A.P. + 5°C erhalten) wurden ziemlich gut raffinierte Produkte erhalten, die sich allerdings nicht mit genügend guter Leistung über 6434 verarbeiten ließen.

Daraufhin wurde der 7360 noch durch Zusatz von 3 % Nickel aktiviert ¹⁾. Mit diesem Produkt wurde ein ebenfalls gut raffiniertes B-Mittelöl vom A.P. 32 erhalten, das sich recht gut über 6434 verarbeiten ließ (L-Bi-Leistung 0,75 bei 393°C). Auf diesen Anfangserfolg hin wurden weitere Tonerde-Ni-Kontakte systematisch untersucht:

- Reihe 1.) 100 Teile Tonerde + x Teile Molybdänsäure; x = 0 bis 10.
 " 2.) 100 Teile Tonerde + y Teile Ni_2O_3 ; y = 0 bis 10.
 " 3.) 100 Teile Tonerde + 3 Teile Ni_2O_3 + m Teile Molybdänsäure; m = 0 bis 10.
 " 4.) 100 Teile Tonerde + 10 Teile MoO_3 + n Teile Ni_2O_3 ; n = 0 bis 10.
 " 5.) 100 Teile Tonerde + a Teile MoO_3 + b Teile Ni_2O_3 ; a + b = 10.

Ferner folgende Einzelversuche:

- " 6.) 100 Teile Tonerde + 6 Teile MoO_3 geschwefelt
 " 7.) 100 Teile Tonerde + 10 Teile MoO_3 + 3 Teile Ni_2O_3 geschwefelt
 " 8.) reine Molybdän-Säure.

Als aktive Tonerde bei allen hier beschriebenen Versuchsreihen diente die geformte aktive Tonerde von Dr. Stöckner, Oppau.

¹⁾ erste Versuche dieser Art von Dr. Dorsch, Bericht 15541 v. 7.5.40.

Als Ausgangsprodukt für die Versuche diente ein Schmelzener
S-Mittelöl mit folgenden Eigenschaften:

Spez. Gewicht bei 20°	0,956
Anilinpunkt °C	-12,5
Phenolgehalt (%)	17
Siedebeginn °C	145
% - 180°	6
% - 225°	37
% - 275°	70
% - 300°	86
% - 325°	--
Siedende °C/%	322/98,5
Elementaranalyse	(3530)
% C	86,64
% H	9,53
% O	3,00
% N	0,75
% S	0,08
% H / 100 C	11,00
% H disp./100 C	10,38
A.P./spez. Gew.	180-210° 6 / 864
	210-230° -2 / 892
	240-270° -14 / 938
	280-310° -24 / 982

Dieses Produkt hat etwas höheren Anilinpunkt und besonders in
der Fraktion 280 - 310 einen wesentlich höheren Anilinpunkt als
das Produkt, mit dem die 6719- und 7745-Kontakte geprüft wurden
(Teil I der Vorhydrierungs-Zusammenstellungen Gth). Infolgedessen
sind die Ergebnisse der 7745-Versuche (Teil I) nicht streng ver-
gleichbar mit den hier beschriebenen Versuchen.

Die Bedingungen für alle Versuche waren:

Druck	250 atm
Temperatur	22,5 MV = 432 ⁰⁰
Durchsatz	0,8 kg/Ltr./h
Gas : Öl	3,0 cbm/kg
Zusatz	1,0 % CS ₂

Die Versuche wurden nur teilweise über längere Zeit (14 und mehr Tage) geführt und die B-Mittelölle dann benzinliert. Schon nach den ersten Versuchen zeigte sich, daß die verwendeten (oxydischen) Kontakte alle eine gewisse Anlaufzeit benötigen, d.h. in den ersten Stunden aktiver werden ¹⁾ und nach 48 bis 72 Stunden keine nennenswerten Aktivitätsänderungen mehr zeigen. Eine größere Anzahl von Versuchen wurde deshalb nur als Kurzversuche von ca. 100 Stunden Dauer durchgeführt.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1.) aktive Tonerde mit verschiedenen Mengen Molybdänsäure.

Kontakt.		B - Mittelöl			Benzinlierbarkeit	
Teile akt. Ton	Teile MoO ₃	A.P.	% Phenol-gehalt	% N - Gehalt	bei Temp. (MV)	Leistung bis 150°
100	0	- 12	ca. 10,00	0,670	---	---
100	3	+ 1	u. 0,02	0,037	---	---
100	6	+ 5	u. 0,02	0,020	---	---
100	10	+ 10	u. 0,02	0,013	---	---
100	20	+ 23	u. 0,02	0,024	20	0,80
100	30	+ 26	u. 0,02	0,014	---	---
Z. Vergl. 5058, 19MV, Du 1,0		+ 44	0,23	0,008	19	0,90

vgl. Kurvenblatt 1.

1) Dies kann auf Schwefelung beruhen.

Der mit steigendem Mo-Gehalt ansteigende Anilinpunkt des B-Mittelöls fällt besonders auf. Ähnlich sinkt mit steigendem Mo-Gehalt des Kontaktes der N-Gehalt der B-Mittelöle. Aber auch bei sehr hohem Mo-Gehalt wird nicht genügende N-Raffination erreicht. Die Phenolreduktion ist schon bei 3 % MoO₃ auf dem Kontakt vorzuziehen. 5058 kann durch diese Kontakte nicht ersetzt werden.

2.) Akt. Tonerde mit verschiedenen Mengen Nickeloxyd
(als Ni₂O₃).

Kontakt	B-Mittelöl			
	Teile akt. Ton	Teile Ni ₂ O ₃	Anilin-punkt	% Phenol-gehalt
100	0	- 12	ca. 10,00	0,67
100	3	- 4	0,04	0,24
100	9	- 1	0,30	---

Im A.P. wird bei weitem nicht dieselbe Aktivität erreicht wie bei den entsprechenden Mo-Kontakten. Die Phenolreduktion ist bei Ni ebenfalls schlechter als bei Mo. In der N-Raffination sind die Ni-Kontakte ebenfalls nicht so gut wie die Mo-Kontakte.

3.) Akt. Tonerde mit 3 % Ni₂O₃ und verschiedene Mengen MoO₃.

Die Kombination von Mo + Ni auf Tonerde würde zuerst von Dr. Donath geprüft (vgl. Fußnote Seite 4). Die Ergebnisse unserer Versuche waren (Kontakte = 100 Tonerde + 3 Ni₂O₃ + 7 MoO₃):

m Teile MoO ₃ auf	B-Mittelöl			Benzinierung	
100 Teile Al ₂ O ₃ + 3 T. Ni ₂ O ₃	A.P.	% Phenol- Gehalt	% N - Gehalt	Temp. (MV)	Leistung @1500°C
m = 0	- 4	0,04	0,240	---	---
3	15	u. 0,02	0,018	---	---
6	32	u. 0,02	0,015	10,5	0,75
10	37	u. 0,02	0,009	10,0	0,80
20	39	u. 0,02	0,017	19,0	über 0,90
30	43	u. 0,02	0,007	19,2	0,80
z. Vergl. 5058, 19 MV Du 1,0	44	0,23	0,008	19,0	0,80

vgl. Kurvenblatt I.

Auch hier ist eine klare Abhängigkeit des A.P. - B-Mittelöls vom Molybdängehalt des Kontaktes festzustellen. Die Kurve liegt bei wesentlich höherem A.P. als die der entsprechenden Ni-freien Kontakte. Beachtenswert ist, daß der Einfluß des Zusatzes von 3% Ni₂O₃ bei dem Kontakt mit 30% MoO₃ (26 → 43) nicht viel geringer ist als bei dem Kontakt mit 6% MoO₃ (5 → 32) und größer als bei dem Kontakt mit 3% MoO₃ (1 → 15). Der Anilinpunkt-steigernde Einfluß von 3% Ni₂O₃ als Funktion des MoO₃-Gehalten des Kontaktes ist auf Kurvenblatt II dargestellt. Die Phenolreduktion ist bei allen diesen Tonerde-Mo-Ni-Kontakten vorzüglich. In der Stickstoffraffination werden zahlenmäßig stark schwankende Zahlen erhalten. Nach den Ergebnissen in der Benzinierung muß angenommen werden, daß die N-Raffination gut ist. (Auch bei einem 5058-B-Mittelöl, das sich hervorragend benzinieren ließ, wurde ein N-Wert von 0,027% gefunden!).

Durch einige der Tonerde-Ni-Kontakte ist 5058 vollständig ersetzt. Die Ergebnisse der Versuche führten dazu, daß der Kontaktanlagen von uns der Kontakt 7346 (Akt. Tonerde + 10% NiO_3 + 3% Ni_2O_3) heute als geeigneter Torhydriertkontakt und Ersatz für 5058 empfohlen wird. In Schelven ist der 7346 schon in Betrieb, allerdings bisher nur als zweiter Ofen in einer Zweifach-Kammer hinter 7745 (6719 Al 10). Die Ergebnisse mit dem Kontakt 7346 werden im Anschluß an die Tabellen eingehend diskutiert.

4.) Akt. Tonerde + 10% NiO_3 + verschiedenen Mengen Ni_2O_3 .

Die Ni_2O_3 -Menge wurde nur von 0 bis 6% variiert. Es ergibt sich dabei:

Teile Ni_2O_3 auf 100 Al_2O_3 + 10 NiO_3	B-Mittelöl			Benzinierung	
	A.P.	% Phenol- gehalt	% N - Gehalt	Temp. (HV)	Leistung - 150°C
0	10	u. 0,02	0,013	--	--
3	37	u. 0,02	0,009	19,5	0,85
6	30	u. 0,02	0,007	--	--

Es zeigt sich also, daß bei der angegebenen Menge von 10% NiO_3 auf dem Kontakt die η -Erwirkung (gemessen am A.P.) als Funktion des Nickelgehalts ein Maximum schon unterhalb 6% durchläuft. Gemäß Kurvenblatt 3 sollte es etwa bei 3,5% liegen. Auf die geringe Verbesserung der η -Raffination beim Übergang von 3 auf 6 Ni ist dem großen Streu-Bereich der analytisch ermittelten η -Werte kein größerer Wert zu legen.

5.) Aktive Tonerde + 9 % (MoO₃ + Ni₂O₃).

In dieser Reihe wurde versucht, bei gegebenem Gehalt an (Mo + Ni) ein Maximum in der Kurve der Hydrierwirkung zu finden in Abhängigkeit vom Verhältnis der beiden aktivierenden Komponenten. Die Ergebnisse waren:

Auf 100 Teile Al ₂ O ₃		B-Mittelöl			Benzinierung	
Teile MoO ₃	Teile Ni ₂ O ₃	A.P.	Phenol- gehalt(%)	H-Gehalt (%)	Temp. (MV)	Leistung -15°C
9	0	+ 9	u. 0,02	0,013	---	---
8	1	+ 19	u. 0,02	0,013	---	---
7	2	+ 30	u. 0,02	0,013	---	---
6	3	+ 32	u. 0,02	0,015	19,5	0,75
3	6	+ 16	u. 0,02	0,010	---	---
0	9	- 1	0,30	---	---	---

Vgl. Kurvenblatt III.

Es zeigt sich ein Maximum im A.P. des B-Mittelöls bei ca. 6,6 MoO₃ + 2,4 Ni₂O₃. Dies entspricht einem molaren Verhältnis Mo : Ni von 1,0 : 0,63 oder etwa 3 : 2. Das Mo : Ni - Verhältnis beim Kontakt 7846 (akt. Tonerde + 10 % MoO₃ + 3 % Ni₂O₃) liegt mit 1 : 0,52 nahe bei dem in den vorliegenden Versuchen ermittelten optimalen Verhältnis 1 : 0,63.

6.) - 8.) Einzelversuche.

- 6.) Mit dem Kontakt akt. Tonerde + 6% MoO_3 geschwefelt wurde nur eine geringfügig verbesserte Hydrierwirkung gegenüber dem ungeschwefelten Kontakt erzielt. Durch die Schwefelung stieg der A.P. von + 5 auf + 10°C. Die N-Raffination wurde nicht verbessert. Die Benzinnierung des B-Mittels ergeben bei der vergleichsweise sehr hohen Temperatur von 22 HV (= 425°C) nur Leistung 0,60 auf L-Benzin.
- 7.) 100 Teile akt. Tonerde + 10% MoO_3 + 3% Ni_2O_3 geschwefelt. Dieser Kontakt zeigt im Vergleich zum ungeschwefelten Kontakt eine höhere Anfangsaktivität, hatte aber eine geringe Hydrier Spitze. Nach einigen Tagen war die Hydrieraktivität konstant und innerhalb der Fehlergrenzen ebenso wie beim ungeschwefelten Kontakt.
- 8.) Reine Molybdänsäure ohne Träger hatte zu Beginn schon nur mäßige Hydrieraktivität (A.P. + 20°C). Im Verlauf von 50 Stunden sank der A.P. etwa linear bis auf -3°C unter gleichzeitigen Nachlassen von Phenol (0,05 → 0,90) und Stickstoffraffination (? → 0,026). Auf den geplanten Versuch 97 MoO_3 + 3 Ni_2O_3 wurde verzichtet.

Tabellen der wichtigsten Versuche:

Tabelle I : Bedingungen der Vorhydrierung, Ausbeute und Qualität der Benzine und Mittelöle.

" II : Weiterverarbeitung der B-Mittelöle über 6434. Ausbeute, Leistung an L-Benzin und Qualität der L-Benzine (alles butanfrei).

" III : Ausbeute und Leistung des jeweiligen Systems (Vorhydrierung + 6434). Qualität der Mischbenzine aus beiden Stufen.

Zum Vergleich sind in den ersten Spalten angeführt:

- 1.) Vorhydrierung mit 5058 Kleinversuch
- 2.) " " 5058 Scholven (600 Betr.-Tage)
- 3.) " " 7745 Kleinversuch
- 4.) " " 7360/7745 Kleinversuch Da 0,8
- 5.) " " 7360/5058 " Da 1,0.

Die Tabellen geben damit ein Bild von der gesamten Entwicklung der Vorhydrierkontakte bis zu den Tonerde-Mo- H_2 -Kontakten dieses Berichtes.

Diskussion der Ergebnisse.a) Zu Tabelle I.

Zur Vorhydrierung mit den Tonerde Mo-Ni-Kontakten wird eine bedeutend höhere Temperatur gebraucht als zur Vorhydrierung bei 5058. Der Durchsatz ist derselbe wie mit 5058. Bei 7846 fällt dabei ein B-Mittelöl mit A.P. 39-41 an. Die Vergasung mit diesem sauren Produkt ist innerhalb der Fehlergrenzen ebenso wie bei 5058. Ihre Zusammensetzung wurde noch nicht untersucht. Die Phenolreduktion ist um mindestens eine 10er-Potenz besser als bei 5058. Über die N-Raffination kann eine zuverlässige Zahlenangabe nicht gegeben werden wegen starker Streuung der analytisch erhaltenen Werte. Jedoch ist anzunehmen, daß die N-Raffination bei 7846 mindestens ebenso gut wie bei 5058 ist. Darauf deutet auch die außerordentlich gute Benziniertbarkeit der 7846-B-Mittelöle an.

Die Spaltung zu Benzinanteilen ist etwas geringer als bei 5058. Verglichen werden müssen hierzu die Spalten I (5058) und VIII (7846). Die Spalte X (7846) ist zum Vergleich nicht heranzuziehen, da hier die Destillation anders ausgeführt wird (Kolonne, schärferes Abschneiden) als bei unseren Versuchen in 200 cm. Demnach wurde bei 5058 19%, bei 7846 nur 16,5% Benzins im Abstreifer erhalten. In der Qualität besteht zwischen 7846- und 5058-Benzin folgender Unterschied: Die 7846-Benzine haben etwa denselben Anilinpunkt wie die 5058-Benzine. Sie enthalten etwas weniger tiefsiedende Anteile (bis 100°C). Die O.Z. Motor dürfte mit 70 etwas tiefer liegen als beim 5058-Benzin mit 72,5. Die Bleipfändigkeit ist etwa dieselbe wie beim 5058-Benzin, so auch in den verbleiten Benzinen die O.Z. der 5058-Benzine (ca. ca. 2,5 höher liegt als bei den 7846-Benzinen (ca. 85).

b) Zu Tabelle II.

In Tabelle II sind die Bedingungen und Ergebnisse der 6434-Benzinierung der B-Mittelöle wieder gegeben. Bis auf die Temperatur wurden die Bedingungen durchgehend konstant gehalten. Die Temperatur wurde so eingestellt, daß mindestens 50% Benzin - 150°C im 6434-Abstreifer erhalten wurden, aber nicht unter 19 HV = 374°C gesenkt. Bei 374°C ließ sich das 5058-B-Mittelöl mit einer Leistung von 0,92 benzinieren. Bei den 7846-B-Mittelölen wurden bei 374 bzw. 382°C Leistungen von 0,86 bzw. 0,80 erreicht, also innerhalb der Versuchsfehlergrenzen dieselben Zahlen wie beim 5058-B-Mittelöl. Die Vergasungen liegen bei den 7846-B-Mittelölen mit 21,2 bzw. 25,0 auch etwa ebenso wie beim 5058-B-Mittelöl mit 22,2 %. In den Benzinqualitäten besteht zwischen den aus 5058- bzw. 7846-B-Mittelöl erzeugten Benzinen nirgends ein Unterschied außerhalb der Fehlergrenzen bis auf den Doktor-Test, der bei den beiden Benzinen aus 7846-B-Mittelölen positiv war im Gegensatz zum negativen Test beim 5058-6434-Benzin. Es ist aber anzunehmen, daß dies nicht grundsätzlich so ist, denn die Benzine aus den B-Mittelölen von anderen Tonerde-Mo-Si-Kontakten (6469, 7827, 7822) haben ebenfalls negative Tests. Bei weiteren Versuchen wird auf diese Erscheinung besonders geachtet werden. Jodzahlen aller Benzine sind kleiner als 1.

Die 6434-Rückführ-Mittelöle (C-Mittelöle) sind gegenüber den B-Mittelölen bei 7846-Vorhydrierung ebensowenig anhydriert wie bei 5058-Vorhydrierung.

Zu Tabelle III:

zeigt
Tabelle III die Leistungen der jeweiligen Systeme (Vorhydrierung - 6434) sowie die entsprechenden Ausbeuten und Benzinquantitäten.

Hinsichtlich der Vergasungen werden mit Tonerde-Mo-Ni-Kontakten (insbesondere 7846) dieselben Werte wie mit 5058-Vorhydrierung erhalten. Die Leistungen sind bei der hier angewandten Fahrweise (etwa gleicher Durchsatz und Benzinkonzentration bei 6434) im wesentlichen eine Funktion des Durchsatzes in der Vorhydrierung. Außer für den Versuch Spalte II (5058-Vorhydrierung in Scholven) stimmt dies auch annähernd. Bei den prozentual geringen Mengen Vorhydrierbenzin in Gesamtbenzin haben die geringen Unterschiede in der Spaltung der einzelnen Vorhydrierkontakte keinen sichtbaren Einfluß auf die Benzingleistung des Gesamtsystems (Vorhydrierung - 6434):

In der Qualität der Mischbenzine drückt sich die geringere Spaltung des 7846 gegenüber 5058 ebenfalls nicht aus, obgleich die 5058/6434-Benzine etwas mehr Vorhydrierbenzin enthalten als die 7846/6434-Benzine. An Siedekurve, Zusammensetzung und den Oktanzahlen ist jedenfalls nichts charakteristisches festzustellen. Hinsichtlich der Teste gilt das in der Diskussion zu Tabelle II gesagte.

Weitere Versuche mit Kontakt 7846.

Zur Zeit läuft der Vorhydrierungsversuch mit Kontakt 7846 und Scholvener Verflüssigungsmittel 61 52 Tage. Im Verlauf dieses Versuches wurde bisher festgestellt:

- 1.) Der Kontakt zeigt keinerlei Abklingen.
- 2.) Bei Zurücknahme des Druckes von 250 atm auf 210 atm sinkt der A.P. des B-Mittelöls sofort von 39 auf 37. In der Benzinierbarkeit der B-Mittelöle wurde kein wesentlicher Unterschied festgestellt.
- 3.) Zurücknahme des Schwefelansatzes zum Öl von 0,85 auf 0,35% S hatte sowohl in den Eigenschaften als auch in der Benzinierbarkeit des B-Mittelöls keine sichtbaren Folgen.
- 4.) Der Kontakt läßt sich im Ofen abbrennen (regenerieren) und hat hinterher wieder seine ursprüngliche Aktivität.
- 5.) Die Abhängigkeit der Hydrierwirkung von Durchsatz und Partialdruck soll noch festgestellt werden.
- 6.) Die 6434-Benzinierung von B-Mittelölen aus verschiedenen Perioden des Vorhydrierungsversuches läuft jetzt 25 Tage. Trotz zeitweiligen Fahrens bei 210 atm und einer am 12. Tage aufgetretenen Druckdifferenz, die nicht durch das B-Mittelöl bedingt war, hat der 6434 noch nichts an Aktivität eingebüßt:

Betriebstag	3	18	24
Temperatur °C	374	374	374
Benzinleistung	0,91	0,91	0,87

Dies läßt auf eine ausgezeichnete Stickstoffaffinität des 7846 schließen.

Der Kontakt 7846 wurde insbesondere für die Verarbeit-
von Leuna-Verflüssigungs-Mittelöl, Verflüssigungs-Mittelöl
rheinischer Braunkohle, mit B-Mittelöl und Bütten-Öl sowie
a-Mittelöl aus Hochtemperaturöl geprüft. Die Versuchs-
zeit mit ebenfalls sehr guten Ergebnissen. In der Groß-
anlage ist der 7846 für die Verarbeitung von Steinkohlenteer-
a-Mittelöl der Ferrus A.G. eingesetzt. In der Kleinanlage
läuft ein Parallelversuch zur Großanlage seit 11.11.1934
konstant.

Tabelle I.

Vorhydrierung und

Vorhydr.-Kontakt No.	5058	5058	7745	7360/7745
Zusammensetzung	252	252	73-21-4Ton	50:1:50
Ofen / Blatt	17/3504	Schmelzen	316	320/3408
Datum (1940)	31.8.-1940	—	15.-10.8.	3.-10.8.
Betriebstage	15-25	ca. 500		17-20
Bedingungen: P(at)	250	250	250	250
T °C	374	ca. 417	442	442
Durchsatz	1,0	ca. 0,75	0,8	0,8
Gas : Öl	3,0	ca. 3,0	3,0	3,0
Zusatz (% CS ₂)	1,0	ohne	1,0	1,0
Anfall: spez. Gewicht	0,844	ca. 0,850	0,862	0,866
A.P.	40	ca. 39	36	24
% Phenolgehalt	0,20	0,05	u. 0,02	u. 0,02
V/E	1,7	—	1,6	1,7
Benzin - 150:				
% im Anfall	19	37	14	14,5
spez. Gew./A.P.	0,772/28	0,757/38	0,791/25	ca. 780/26
% - 100°	36	31	10	ca. 36
O.2.Mot./Mot	0,03 Pb	2,5/—	70/84	ca. 71/—
Mittelöl > 150				
% im Anfall	81	63	86	85,5
spez. Gewicht	0,856	ca. 0,850	0,874	0,874
A.P.	44	38,5	36	23,5
% Phenolgehalt	0,23	0,13	u. 0,02	u. 0,02
% N-Gehalt	ca. 0,010	0,012	0,008	0,011
Siedebeginn	146	155	169	150
% - 225	51	ca. 60	—	47
Siedeende	305	285	308	312
Weiterverarb. über 6434				
Ofen/Blatt	7/3530	11/3503	7/3506	6/3550
Betriebstage	1-22	1-27	1-15	7-24
Temperatur °C	374	400	378	391
% -150 im Anfall	65	56	68	62
unstab.				
Leistung unstab.	0,85	0,75	0,85	0,85
Vergasung unstab.	12,3	17,4	11,7	9,5
A.P. des 6434-B1	51	48	48	46
% -100 im 6434-B1	53	63	62	52
A.P. d. Rückf.-W Öl	46	37	37	36
Bemerkungen			Vorhydr. Dr. Donath	

Hydrierung und Benzinierung mit Fe-Fe-Ni-Kontakten

7360/7745	7360/5058	6465	7827	7841	7828	7846
50 : 50 329/3498 3.-16.9. 17-30	80 : 20 308/III 24.-27.8.	Tonerde 20% MoO ₃ 1/3493, 10.-26.8. 1-15	200 Al ₂ O ₃ 8% MoO ₃ 3% NiO 328/3479 10.8.-16.9 1-38	100 Al ₂ O ₃ 10% MoO ₃ 1% NiO 327/3504 7.-34.8. 3-10	100 Al ₂ O ₃ 8% MoO ₃ 3% NiO 327/3498 4.-16.8. 1-13	100 Al ₂ O ₃ 10% MoO ₃ 3% NiO 327/3498 21.-27.8. 12-15
250 442 0,8 3,0 1,0	250 442 1,0 3,0 0,5	250 434 0,8 3,0 1,0	250 434(442) 0,8 3,0 1,0	250 434 0,8 3,0 1,0	250 434 0,8 3,0 1,0	250 434 1,4 1,0 1,0
0,866 24 u. 0,02 7	0,850 30 u. 0,02 1,7	0,862 24 u. 0,02 1,9	0,860 31(32) u. 0,02 2,0 (2,5)	0,842 39 u. 0,02 1,8	0,843 41, u. 0,02 2,0	0,843 43 u. 0,02 1,7
15 80/26 0,36 ca. 71/---	24 0,757/31 20 72/87	16,5 0,776/29 32 72/86,5	15 0,776/30 19 72/---	16,5 0,773/31 27 70,5/87,5	16 0,772/31 30 70,5/---	27 0,777/31 5 69,5/88
85,5 0,854 23,5 u. 0,02 0,011 150 47 312	76 0,874 30 u. 0,02 0,011 178 44 304	83,5 0,858 23,5 u. 0,02 ca. 0,013 147 46 306	85 0,872 33 u. 0,02 0,011 152 46 305	83,5 0,861 33 u. 0,02 0,009 147 59 298	83,5 0,864 33 u. 0,02 0,009 147 59 298	73, 0,873 33 u. 0,02 0,008 179 36 310
6/3550 7-24	2/3497 11-30	13/3527 1-16	6/3635 1-33	6/364 1-33	6/3635 1-33	10/3608 11-20
391 62 0,83 9,5 46 52 36	387 55 0,72 14 47,5 55 39	392 59 0,80 13 45,5 48 36	382 58 0,76 16 45 53 35	374 67 0,91 13,7 49 55 42	382 65 0,85 13,7 49 55 42	382 67 0,85 14,3 49 60 40
	Vorhydra. Dr. Donath			1) Später Bedingungen variiert. Versuch läuft z.Zt. 50 Tage. Vorhydrierg. absolut konstant.		Vorhydrierg. Dr. Donath

Tabelle II.

Stabilisierte 6434

Einspritzprodukt: P 1271 B-M'Öl U.150 von ... bis ...		17 31.8.-10.9	aus Schol- ven	316 15.-18.8.	31 31
Vorhydrierkontakt		5058	5058	7745	730
Spez. Gewicht		0,856	ca. 0,850	0,874	0,8
Anilinpunkt		44	39	36	2
Siedegrenzen		146-305	145-285	168-308	150-
Phenolgehalt		0,23	0,13	u. 0,02	0,0
N-Gehalt		ca. 0,010	0,012	0,008	0,0
Kontakt		6434	6434	6434	64
Druck		250	250	250	2
Temperatur °C		374	400	378	3
Durchsatz		1,5	1,5	1,5	
Gas : Öl		2,7	2,7	2,7	
Spez. Gewicht		0,747	0,763	0,742	0,7
Benzinkonzentration		61	51	67	4
Leistung		0,82	0,68	0,85	0
% Vergasung / B + V		22,2	24,7	18,0	1
Dampfdruck		0,48	0,52	0,51	0
Benzin	Spez. Gewicht	0,730	0,725	0,728	0,7
	===== Anilinpunkt I	49	47	46	4
	Siedebeginn	49	50	48	5
	% - 70	9	15	14	
	% - 100	50	59	59	
	% - 150	95	95	95	9
	Endpunkt	154	155	158	15
	Teste	gut	gut	gut	8
Zusammensetzung					
	Paraffine	42	41	41	3
	Naphthene	53	52	50	5
	Aromaten	4	6	8	1
	Ungesättigte	1	1	1	
O.Z.	Motor	76,5	76,5	78	7
	Motor + 0,09 Blei	91,0	91,0	90,5	8
	Motor + 0,12 Blei	--	--	--	
Mittelöl	Spez. Gewicht	0,820	0,844	0,828	0
	===== Anilinpunkt	46	38	38	
	Ofen / Datum 1940	7/19.9.	11/7.9.	7/30.8.	6/30
	Betriebstagen	17	21	11	1
	Ofenblatt	3530	3503	3506	355
Bemerkungen					

5434 - Benzine

641

316 3.-16.8. 7745	329 3.-16.9. 7360/7745	308/III. 24.-27.8. 7360/5058	1 10.-26.8. 6469	328 10.-27.8. 7827	327 7.-14.10. 7816	17 4.-16.8. 7822	315 25.u.26.9. 7846
0,874 23,5 190-312 0,02 0,011	0,874 30 178-304 u. 0,02 0,011	0,888 23,5 147-306 u. 0,02 ca.0,013	0,872 32 152-305 u. 0,02 0,011	0,861 39 147-298 u.0,02 0,005	0,864 42 150-310 u. 0,02 0,011	0,878 38 179-310 u. 0,02 0,008	
6434 250 391 1,5 2,7	6434 250 388 1,5 2,7	6434 250 391 1,5 2,7	6434 250 382 1,5 2,7	6434 250 374 1,5 2,7	6434 250 382 1,5 2,7		
0,772 49 0,70 19,3 0,44	0,762 54 0,73 20,5 0,53	0,770 54 0,73 22 0,50	0,767 52 0,70 24,5 0,49	0,744 64 0,86 21,2 0,52	0,760 54 0,75 24,4 0,51	0,745 60 0,80 25,0 0,50	
0,738 43	0,730 47	0,737 43	0,732 44	0,726 47	0,726 47,5	0,722 47	
53 9 50 97 152 gut	52 11 52 94 157 gut	50 9 46 95 158 gut	49 12 53 95 159 gut	48 12 51 95 157 Dr. Test +	50 13 52 94 157 gut	52 16 62 95 156 Dr. Test + 1)	
38 50 10 2	43 49 7 1	38 52 9 1	39 51 9 1	41 52 6 1	41 53 5 1	42 51 6 1	
74 87,5 ---	77,5 91,0 ---	77,5 92,0 ---	76,5 89,5 ---	75,5 90,0 ---	77 ca.90,5 ---	75 90 91,5	
0,838 35	0,832 40	0,844 34	0,848 35	0,830 41	0,838 42	0,834 40	
6/30.9. 14 3550	2/4.9. 22 3497	13/6.9. 8 3225	8/14.9. 8 3535	9/17.11. 15 3644	9/20.8. 9 3489	10/8.10. 18 3550a	
						1) Bei 2 von 3 an- sen Dr. Test positiv	

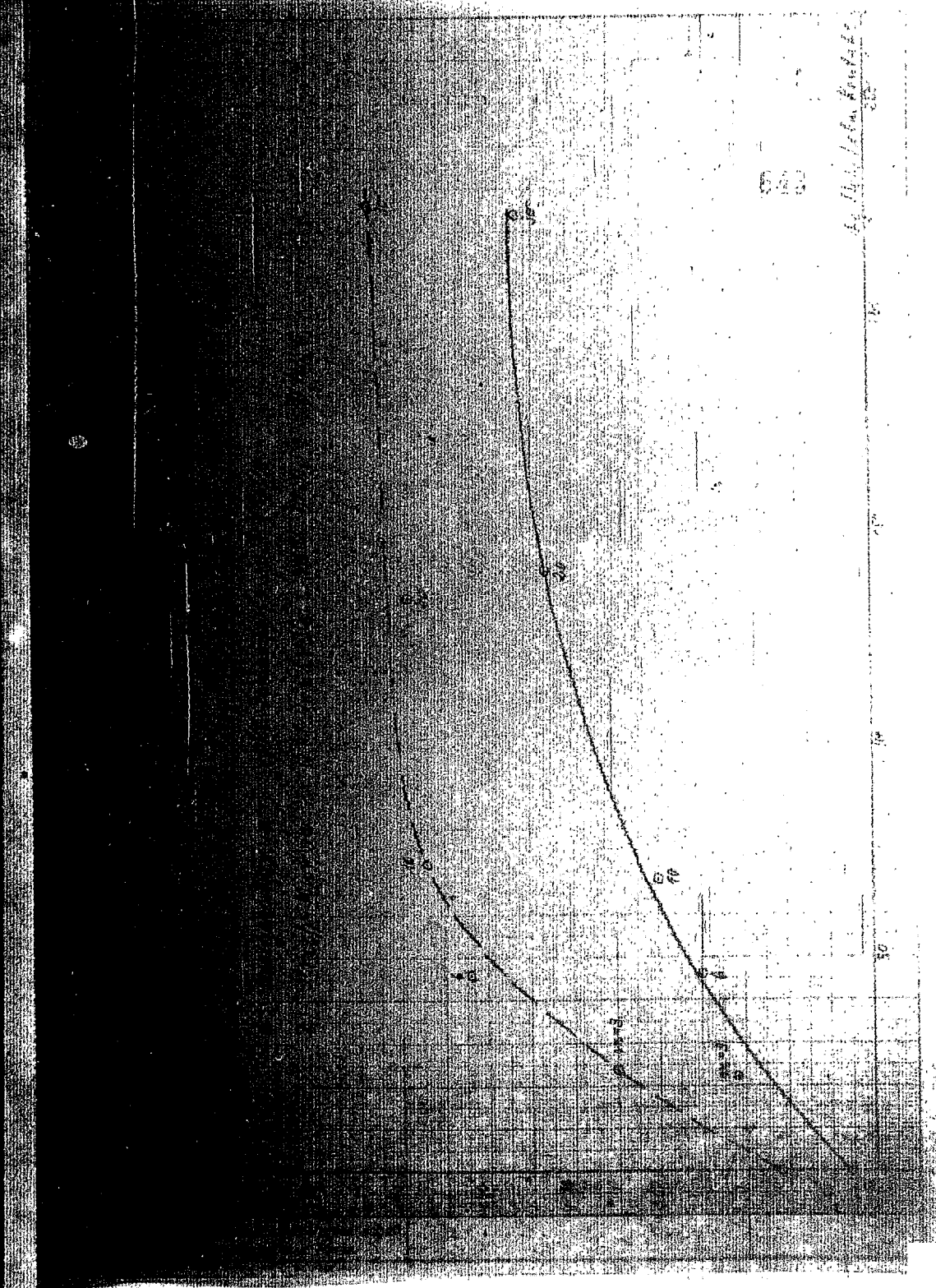
Tabelle III.

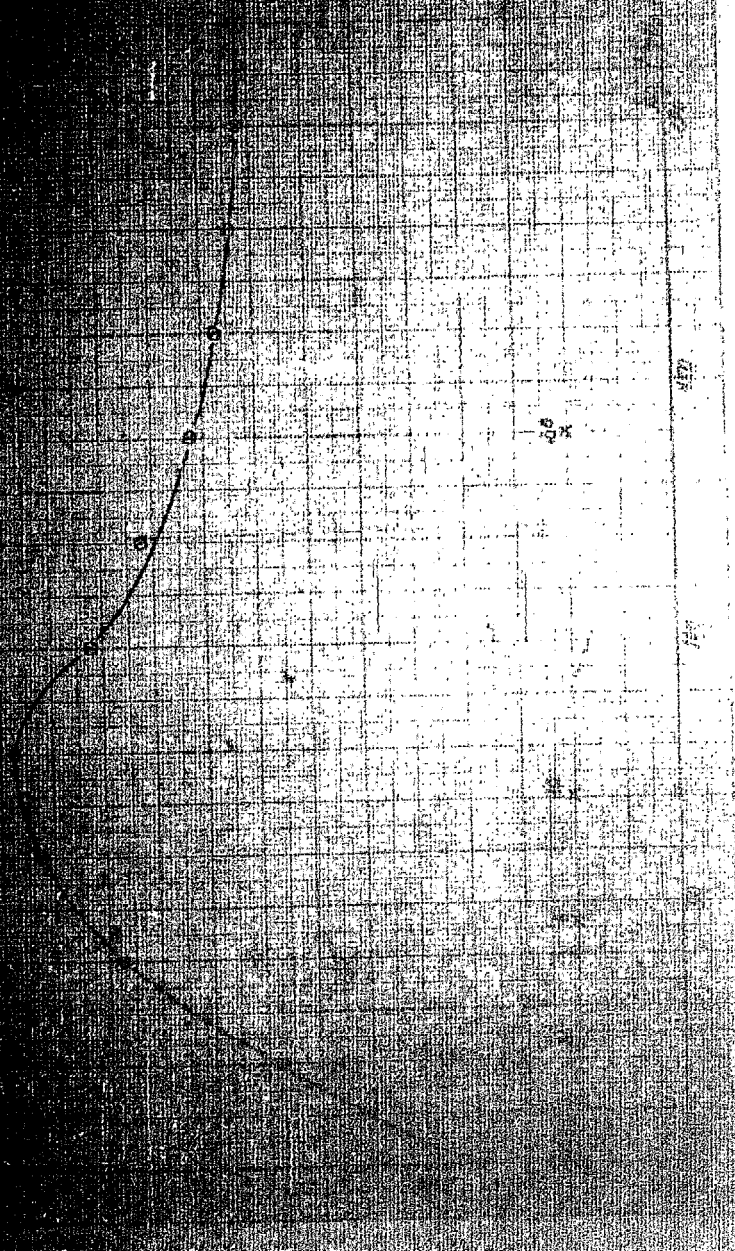
Mischbenzine aus Vorhydrierkontakt

Vorhydrierkontakt	5058	5058 Scholven	7360/774	7360
Mischungsverhältnis 6434-Bi : Vorhydrier-Bi.	75 : 25	68 : 32	83 : 17	73
In 6434-Stufe:				
Benzinkonzentration	61	51	49	54
Leistung	0,82	0,68	0,70	0,73
Vergasung	22,2	24,7	23,3	20,5
Durchsatz Vorhydrierung	1,0	0,75	0,8	1,0
Gesamtprozeß:				
Leistung	0,46	0,40	0,37	0,44
% Vergasung / B + V	19,3	20,8	18,2	16,9
Benzin Spez. Gewicht	0,742	0,735	0,744	0,74
----- Anilinpunkt	45	44	40	43
Dampfdruck	0,40	0,45	ca. 0,40	ca. 0,4
Siedebeginn	58	51	57	54
% - 70	5	10	7	7
% - 100	47	50	48	47
% - 150	95	95	97	94
Endpunkt	154	155	153	157
Zusammensetzung:				
% Paraffine	33	38	34	33
% Naphthene	60	53	53	56
% Aromaten	6	8	11	10
% Ungesättigte	1	2	2	1
O.Z. Motor	73	75	73,5	75
Mot. + 0,09 Blei	90	90	87,0	90
Mot. + 0,12 Blei	91,5	--	--	--
Teste	gut	gut	gut	gut
6434-Ofen / Datum	7/19,9	11/7,9	6/30.9.	2/4.9
Betriebsstunden	17	21	14	22
Ofenblatt	3530	3503	3550	3497
Bemerkungen				1) Ber qualit nach d Misch erreci

745	7360/5058	6469	7827	7846	7822	7846
	73 : 27 1)	80 : 20	82 : 18	80 : 20	82 : 18	67 : 33
	54 0,73 20,5 1,0	54 0,73 22 0,8	52 0,70 24,5 0,8	64 0,86 21,2 0,8	54 0,75 24,4 0,8	60 0,80 25,0 1,0
	0,46 16,9	0,38 19,7	0,36 22,2	0,41 18,5	0,37 22,4	0,48 19,5
	0,740 45 ca. 0,45	0,745 39 ca. 0,40	0,740 42 0,42	0,736 44 0,44	0,733 45 0,45	ca. 0,740 ca. 43 ca. 0,40
	54 7 47 94 157	50 4 44 95 159	57 6 48 94 159	57 6 46 94 159	52 9 50 94 160	ca. 58 ca. 10 ca. 43 ca. 95 ca. 160
	33 56 10 1	30 59 10 1	31 59 9 1	33 59 7 1	35 57 7 1	ca. 35 ca. 57 ca. 7 ca. 1
	75,5 90,0 --	76,5 91,0 --	75 88 --	75 88,5 90,5	75 89 --	ca. 74 ca. 88 ca. 90
	gut	gut	gut	Dr. Test positiv	gut	Dr. Test positiv 2)
	2/4.9. 22 3497	13/6.9. 8 3525	8/14.9. 8 3535	9/17.11. 15 3644	9/20.8. 9 3489	10/8.10. 18 3558a
	1) Benzinquälitäten nach der Mischregel errechnet					1) Benzinquälitäten nach der Mischregel berechnet. 2) Bei 2 von 3 Analysen wurde positiv Dr. Test gefunden.

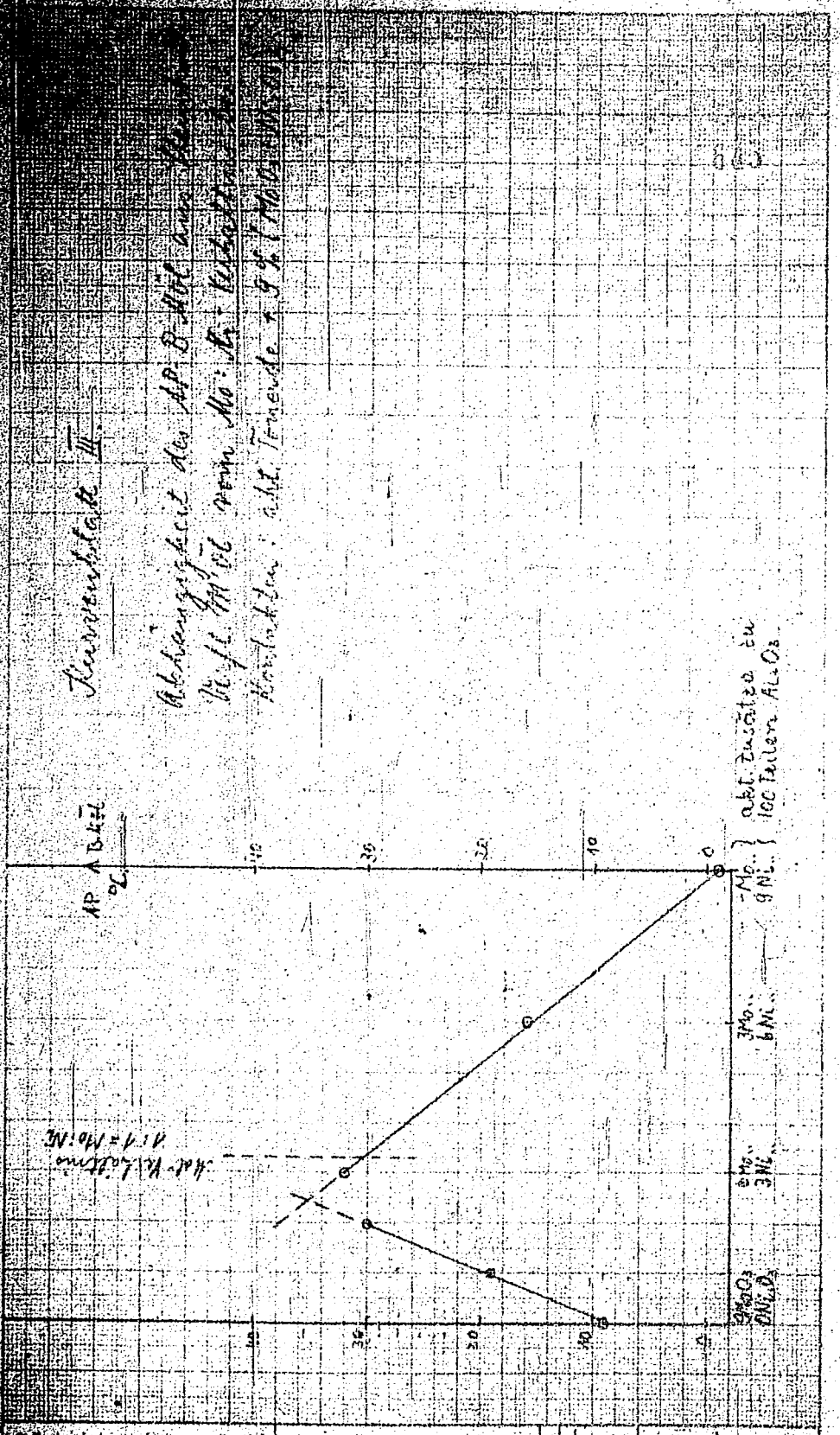
10/1/1940





Konversionsrate II.

Abhängigkeit der AP-B-Wert am Feuchte-Mol vom Mo:Ar-Verhältnis
 Konstanten: akt. Feuchte = 9 g / Mol H₂O



AP-B-Wert

akt. Feuchte
 9 g / Mol H₂O

akt. Feuchte zu
 9 g / Mol H₂O
 100 Teilen Al₂O₃

3 Mol
 6 Mol

6 Mol
 3 Mol

9 Mol
 3 Mol

TITLE PAGE

35. Entwicklung der Vorhydrierungskontakte.
II. Teil. Tonerde-Mo-Kontakte
kombiniert mit wolframhaltigen
Kontakten.

Development of prehydrogenation
catalysts. Second part.
Alumina-Mo catalysts combined
with tungsten-bearing contacts.

Frame Nos. 646 - 656

646

Fr. Dr. Höpfe

(35) Entwicklung der Vorhydrierungskontakte

II. Teil 1) Tonerde-Mo-Kontakte kombiniert
mit wolframhaltigen Kontakten.

Zusammenfassung.

Für die Vorhydrierung wurden Kontaktkombinationen aus 2 hintereinandergeschalteten Kontakten eingesetzt. Da die Versuche jeweils in einem Ofen liefen, mußten die beiden Komponenten unter gleichen Bedingungen laufen. Im Großen wird man zweckmäßig für jeden der beiden Kontakte die optimalen Temperaturen einstellen, wodurch die Ergebnisse eher noch günstiger ausfallen müssen, als in den hier beschriebenen Kleinversuchen. Als Komponenten wurden verwendet:

- I. Kontakt: 80 bzw. 50 des Kontaktraumes Tonerde-Molybdän-Kontakte, vorerst ohne Ni.
- II. Kontakt: 20 bzw. 50 % des Kontaktraumes 5058 oder verdünnte WS_2 -Kontakte.

Die Arbeitstemperaturen lagen bei $430 - 440^\circ$ gegenüber $375 - 420^\circ$ beim 5058 allein, die Durchsätze bei 0,8 und 1,0 (5058 ebenfalls 1,0). In den Vorhydrierungen wurden gut benziniere B-Mittelble erhalten mit tieferem A.P. als 5058 B-Mittelbl. Die Temperaturen bei der 6434-Benzinierung mußten 0,5 bis 1,0 M.V. höher gelegt.

1) Im ersten Teil waren die Ergebnisse mit 5058, 6719 (Fe-Ni-W) und 7745 (Fe-Ni-W-Al₂O₃) wieder gegeben. Erster Teil = Zusammenstellung Nr. 17 4531 Gth/12.10.40. Im III. Teil folgen Tonerde-Mo-Ni-Kontakte.

775884

677

werden als bei 5058-B-Mittelbl. Auf gesamtes Hochdruckvolumen wurden dann (bei Vorhydrierungs-Durchsatz 1,0) nur unwesentlich geringere Leistungen erhalten als beim 5058/6434-Kleinversuch bei etwa gleicher Benzinqualität. Die Vergasung war jeweils merklich geringer als beim kleinversuchsmäßigen oder technischen 5058/6434-Prozess.

gez. Günther

Gemeinsam mit

- Dr. Peters
- " Donath
- " Graßl
- " Reitz
- " Trofimow
- " v. Fünser
- " Fürst
- " Dehn
- " Meier.

Bei den im ersten Teil beschriebenen Versuchen war der leitende Gedanke, Kontakte mit geringerem Wolframgehalt als 5058 herzustellen durch „homogene“ Verdünnung des Wolframsulfids mit Eisen, Nickel und Aluminium.

Für die hier beschriebenen Versuche war folgender Gedankengang grundlegend:

Schon seit längerer Zeit ist aktive Tonerde, evtl. mit aktivierenden Metallzusätzen, für verschiedene Raffinationen als geeigneter Kontakt bekannt. Unter anderen wurde besonders aktive Tonerde + 6 % Molybdänsäure viel verwendet (Kellogg 1). Ein solcher Kontakt (No. 7360), dessen Träger von Dr. Stöwener in Oppau produktionsmäßig hergestellt wird, wurde auch für die Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl geprüft. Bei relativ hohen Temperaturen (430 - 440°C) wurden hierbei B-Mittelöle erhalten, die bei niederen Anilin-Punkten (ca. + 5) praktisch phenolfrei waren (unter 0,02 %) aber für die Weiterverarbeitung über 6434 noch einen etwas zu hohen N-Gehalt aufwiesen (0,015 - 0,020 %). Dieser Stickstoff kann zwar zum Teil mit geringen Verlusten chemisch herausraffiniert werden. Trotzdem waren die Ergebnisse in der 6434-Stufe nicht so günstig, daß man diese Verarbeitungsweise den Großanlagen hätte vorschlagen können. Es war aber zu erwägen, dem 7360 noch eine mehr oder weniger große Menge der bekannten wolframhaltigen Kontakte nachzuschalten. Es war zu erwarten, daß schon geringere Mengen Wolfram hinter dem 7360 eine genügende Aufhydrierung des Mittelöles bringen würden, da der Wolframkontakt hierbei nur mit ziemlich gut vorraffiniertem Produkt in Berührung kommt. Im folgenden sind Ausführung und Ergebnisse solcher Versuche beschrieben.

Es wurden folgende Kontaktkombinationen verwendet:

		kg / cbm	
		Wolfram	Molybdän
I:	80 % 7360 20 % 5058	400	22
II:	80 % 7424 20 % 5058	400	33
III:	50 % 7360 50 % 7745	205	14
IV:	50 % 7360 50 % 6719	150	14
V:	Zum Vergleich 100 % 5058	2000	0
VI:	" " 100 % 7745	410	0

Die Vorhydrierungen I und II wurden von Dr. Donath in 1 Ltr.-Öfen durchgeführt, die Vorhydrierungen III-VI bei Dr. Peters in 200 ccm-Öfen. Die Benzinierungen wurden sämtlich bei Dr. Peters in 50 ccm-Öfen ausgeführt.

Mit den Versuchen I - V wurden die Verhältnisse prinzipiell geklärt. Zur Zeit wird noch speziell für Scholven ein Versuch mit 50 % 7846 (Tonerde 10 Mo 3 N1) + 50 % 7745 ausgeführt. Dieser Versuch sowie eventuelle weitere Versuche dieser Richtung werden vermutlich nicht grundlegend neue Erkenntnisse bringen. Die Ergebnisse dieses Versuches sind deshalb in dieser Zusammenstellung nicht weiter berücksichtigt. Die Ergebnisse der Vorhydrierungen mit anschließender Benzinierung sind auf Tabelle I zusammengefaßt. Auf Tabelle II sind einige Ergebnisse aufgeführt, bezogen auf stabilisiertes Benzin. Auf Tabelle III sind die Eigenschaften der stabilisierten Mischungen aus den Benzinen der Vorhydrier- und der 6434-Stufe zu finden. Als Vergleich ist jeweils auf den letzten Spalten der Versuch mit 5058 (in Lu und in Scholven) bzw. mit 5058-B-Mittelöl aus Lu oder Scholven angeführt.

Diskussion der Ergebnisse:

a) Zu Tabelle I.

In der Vorhydrierung konnten mit den Kontaktkombinationen teilweise dieselben Durchsätze, wie sie in Kleinversuchen mit 5058 üblich sind, gefahren werden. Auch sonst wurden, bis auf die Temperatur, dieselben Bedingungen eingehalten. Die Temperaturen wurden so eingestellt, daß mit den B-Mittelölen über 6434 unter genormten Bedingungen vernünftige Leistungen an L-Benzin erhalten wurden (0,70 - 0,90 bei 380-400°).

Während über frischen 5058 schon bei 374° ein sehr gut benzinierbares Mittelöl erhalten wird, wird in Scholven über einen seit ca. 2 Jahre in Betrieb befindlichen 5058 bei 417° ein B-Mittelöl erhalten, das wesentlich schlechter benzinierbar ist.

Mit den kombinierten Kontakten muß bei noch höherer Temperatur (meist 434-442°) gearbeitet werden; man erhält dann B-Mittelöle, die betr. Benzinierbarkeit zwischen den beiden obigen 5058-B-Mittelölen einzugliedern wären. Brauchbare Ergebnisse wurden erzielt

- I: mit 80 % 7360/20 % 5058 bei 23 M.V. = 442°
- II: mit 80 % 7424/20 % 5058 bei (22 bzw.) 22,5 MV. = 434°
- III: mit 50 % 7360/50 % 7745 bei 23 M.V. = 442°.

Schlechter waren die Ergebnisse

- IV: mit 50 % 7360/50 % 6719 bei 23 MV. = 442°.

Zum Vergleich I - II ist zu sagen:

Ausgehend von I wurde dem Kontakt ca. die 1 1/2-fache Menge Mo gegeben und dafür die Vorhydriertemperatur um 1,0 bzw. 0,5 M.V. gesenkt. Es zeigt sich, daß bei diesen Versuchen die Steigerung der Mo-Menge auf das 1 1/2-fache bestimmt nicht ein

ganzes M.V. Temperatur ersetzen kann, vermutlich sogar noch einmal ein halbes M.V. Ob und wieviel die 1 1/2-fache Mo-Menge bei gleicher Temperatur bringt, wurde nicht untersucht.

Zum Vergleich I - III ist zu sagen:

Die Vorhydrierungen wurden bezügl. Temperatur unter gleichen Bedingungen durchgeführt, III mit etwas geringerer Durchsatz. Die Benzinierung III wurde ferner bei 0,2 M.V. = 4° höherer Temperatur durchgeführt und ergab wesentlich bessere Benzinleistungen. Der Vergleich ist leider also nicht streng; jedoch dürfte ein kleiner Vorteil bei der Kombination III zu finden sein. Dies ist besonders bemerkenswert, da die Kombination III sowohl weniger kg WS₂ als auch weniger kg MoO₃ im Strom enthält. (Vgl. Text-Tabelle auf Seite 4.)

Über weitere Einzelheiten unterrichtet die Tabelle. Erwähnt sei noch, daß die analytisch ermittelten N-Gehalte der B-Mittelöle bei diesen Versuchen keinen Schluß auf die Benzinierbarkeit derselben erlaubten. Ein Grund dafür konnte bisher nicht ermittelt werden.

b) Zu Tabelle II.

Tabelle II zeigt die Ergebnisse der jeweiligen 6434-Versuche hinsichtlich Leistung, L-Benzin-Ausbeute und Qualität der Benzine. Mit keinem der B-Mittelöle von den kombinierten Kontakten konnte bei ebensotiefer Temperatur benzinisiert werden wie beim B-Mittelöl von frischem 5058; außerdem wurde trotz der höheren 6434-Temperatur auch nicht ganz dieselbe Leistung wie beim 5058-B-Mittelöl erreicht. Als Folge der tieferen A.P. der B-Mittelöle gegenüber 5058-B-Mittelöl wurde ferner ein etwas aromatischeres Benzin mit entsprechend besseren Klopffzahlen erwartet. In den Benzinen wurden auch jeweils 7 - 10 % Aromaten

gegenüber 4 - 6 % beim 5058-B-Mittelöl gefunden. In dem Paraffin-
gehalt bestanden gegenüber 5058-B-Mittelöl keine Unterschiede.
Ein erkennbarer Unterschied in den Klopfzahlen wird durch den
oben erwähnten höheren Aromatengehalt gegenüber dem 5058/6434-
Benzinen nicht bedingt.

c) Zu Tabelle III.

In Tabelle III ist das Ergebnis des gesamten Prozesses
(Vorhydrierung + Benzinierung) zusammengefaßt. Für die Qualität
der Endbenzine gilt das bei Tabelle II Gesagte in verstärktem
Maße. Es zeigt sich eine etwas geringere Paraffinkonzentration
bei den Benzinen von den kombinierten Kontakten, was allerdings
ebenfalls nicht merklich die O.Z. beeinflusst. Die Vergasungen
liegen bei den kombinierten Kontakten durchweg tiefer als bei 5058.
In Bezug auf die Leistung, bezogen auf das ganze System, zeigt
sich:

Viel mehr bestimmend als die 6434-Leistung ist der Durchsatz
(und damit die Mittelölleistung) in der Vorhydrierung, wie folgen-
der Tabellen-Auszug zeigt:

No.	Vorhydrierungs- kontakt	Vorhy- Durchsatz	Proz. Bi in Vorhy- drierung	6434-Leistg. stab.	Ges.-Leistg.
Va	5058 in Lu	1,0	19	0,82	0,46
Vb	5058 in Scho	0,75	37	0,68	0,40
I	7360/5058	1,0	26	0,73	0,46(0,43)
II	7424/5058	1,0	27	0,79	0,48(0,45)
III	7360/7745	0,8	14	0,70	0,37
IV	7360/6719	0,8	16	0,80	0,40

Beim Vergleich Va) gegen I) bzw. II) ist in Betracht zu ziehen, daß I) und besonders II) in der Vorhydrierung auf höheren Benzol- gehalt gefahren wurden als Va). Auf gleiche Benzolkonzentration in der Vorhydrierung gefahren wie bei Versuch Va) ergaben sich für I) bzw. II) die Zahlen in Klammern.

in Scholven
Mit 5058 und anschließender Benzinierung in Lu wird die relativ hohe Gesamt-Leistung von 0,46 erhalten, weil in Scholven über den 5058 auf viel höhere Benzin-Konzentration gefahren wird als bei den übrigen Versuchen einschl. 5058-Versuch Lu.

Tabelle I. Vorhydrierung und Benzolierung mit Kontakt-Kombinationen.

Vorhydr.-Zon- takt	Vorhydrierung				Benzolierung				Kontakt-Kombinationen			
	80% 7360 20% 5058	80% 7360 20% 5058	80% 7360 20% 5058	80% 7360 20% 5058	80% 7424 20% 5058	80% 7424 20% 5058	80% 7424 20% 5058	80% 7424 20% 5058	50% 7360 50% 7445	50% 7360 50% 7445	50% 7360 50% 7445	50% 7360 50% 7445
Ofen-Blatt	308 III	308 III	308 III	308 III	308 III	410 IV	410 IV	410 IV	410 IV	410 IV	410 IV	410 IV
Datum 1940	25.-28.7.	3.-4.8.	9.-11.8.	24.-27.8.	13.-16.9.	9.-12.8.	13.-20.8.	31.8.-	10.-12.9.	25.7.-	19.8.-	3.9.-
Betriebsstage	3.9.	3.9.	3.9.	3.9.	3.9.	4.9.	4.9.	1.-12	1.-12	1.-12	1.-12	17-30
Bedingungen	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
der Vorhy-	417/425	442	442	442	442	408/425	408/425	408/425	408/425	417/439	442	442
drierung:	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Druck °C	3:1:1	3:1:1	3:1:1	3:1:1	3:1:1	3:1:1	3:1:1	3:1:1	3:1:1	3:1:1	3:0	3:0
Temp. °C	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0
Durchsatz	0,865	0,854	0,848	0,850	0,830	0,842	0,846	0,838	0,855	0,860	0,860	0,860
Gasöl	0,03	---	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	---	u.0,02	---	u.0,02	u.0,02	u.0,02
Zusatz (ACS)	1,8	---	3,5	1,7	---	4,0	1,5	---	1,8	2,0	2,0	2,0
Anfall:	20	26	29	24	26	40	20	22	27	14	12,2	14,5
spez. Gew.	0,775	0,768	0,765	0,767/	0,765	0,760	---	---	---	0,774	0,780	0,780
A.P.	28	30	34	31	31	30	---	---	---	25	26	26
Phenolge-	30	30	28	20	32	29	---	---	---	62	36	ca. 75
halt	74/90	72/87	72/87	72/87	---	71/86,5	---	---	71/89	72,5	71	ca. 71
Vergasung/ Einpr.	1,8	---	3,5	1,7	---	4,0	1,5	---	1,8	2,0	2,0	2,0
Benzin -150:	20	26	29	24	26	40	20	22	27	14	12,2	14,5
im Anfall	20	26	29	24	26	40	20	22	27	14	12,2	14,5
spez. Gew./	0,775	0,768	0,765	0,767/	0,765	0,760	---	---	---	0,774	0,780	0,780
A.P.	28	30	34	31	31	30	---	---	---	25	26	26
% = 100	30	30	28	20	32	29	---	---	---	62	36	ca. 75
O.Z. Motor/ H.O. 094pb	74/90	72/87	72/87	72/87	---	71/86,5	---	---	71/89	72,5	71	ca. 71
M. 01250	74	76	71	76	74	60	60	76	73	86	87,8	89,5
im Anfall	74	76	71	76	74	60	60	76	73	86	87,8	89,5
spez. Gew.	0,882	0,880	0,870	0,874	0,868	0,873	0,866	0,862	0,860	0,874	0,882	0,884
A.P. °C	24,5	30	32,5	30	31	26,5	31	30,5	33	29	24	23,5
Phenolgehalt	0,03	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02	u.0,02
N-Gehalt	0,013	0,013	0,011	0,011	0,018	0,009	0,013	0,007	0,014	0,012	0,005	0,011
Siedebereich	189	178	180	178	172	178	157	155	163	150	146	160

Tab. I. Vorhydrierung und Benzinierung mit Kontakt-Kombinationen.

0% 7360 20% 5058	80% 7360 20% 5058	80% 7350 20% 5058	80% 7424 20% 5058	80% 7424 20% 5058	80% 7424 20% 5058	80% 7424 20% 5058	80% 7424 20% 5058	50% 7360 50% 7745	50% 7360 50% 7745	50% 7360 50% 7745	50% 7360 50% 7745	50% 7360 50% 7745	50% 7360 50% 7745	100% 5058 gleich	100% 5058 gleich	50% 5058 Scholven
08 III 11.8.	308 III 24.-27.8.	308 III 71.8.- 3.9.	410 IV 13.-20.8.	410 IV 31.8.- 4.9.	410 IV 16/3445 10.-12.9.	410 IV 25.7.- 5.8.	329/3498 18.8.- 2.9.	329/3498 3.9.- 16.9.	329/3498 17-30	329/3498 17-30	329/3498 17-30	21/3514 24.8.- 8.9.	21/3514 8.9.- 10.9.	21/3514 31.8.- 15-25	21/3514 31.8.- 15-25	ca. 50
250 442 1,0 3:1	250 442 1,0 3:1	250 442 1,0 3:1	250 408/425 1,0 3:1	250 408/425 1,0 3:1	250 417/439 1,0 3:1	250 442 0,8 3,0	250 442 0,8 3,0	250 442 0,8 3,0	250 442 0,8 3,0	250 442 0,8 3,0	250 442 0,8 3,0	250 442 0,8 3,0	250 442 0,8 3,0	250 374 1,0 3,0	250 374 1,0 3,0	250 ca. 417 ca. 0,75 ca. 3,0 ohne
0,848 32 u.0,02	0,850 30 u.0,02	0,850 30 u.0,02	0,842 31 u.0,02	0,846 29 u.0,02	0,835 33,5 u.0,02	0,860 27 u.0,02	0,868 24 u.0,02	0,866 24 u.0,02	0,872 16 u.0,02	0,872 16 u.0,02	0,872 16 u.0,02	0,872 16 u.0,02	0,872 16 u.0,02	0,844 4 0,20	0,844 4 0,20	ca. 850 ca. 39 0,05
3,5	1,7	4,0	2,0	1,5	1,8	2,0	2,0	1,7	2,0	2,0	1,7	2,0	2,0	1,7	1,7	--
29 0,765	24 0,767/ 31,0	40 0,760 36,0	23 --	20 --	27 --	14 0,774 25,0	12,2 0,780 26,0	14,5 ca.780 25,0	15,8 0,778 25,0	15,8 0,778 25,0	14,5 ca.780 25,0	12,2 0,780 26,0	12,2 0,780 26,0	19 0,772 28,5	19 0,772 28,5	37 (!) 0,757 38,0 31 63,5
71 0,870 32,5	75 0,874 30	60 0,873 26,5	77 0,866 31	80 0,878 28	73 0,850 33	86 0,874 29	87,8 0,882 24	85,5 0,884 23,5	84,2 0,888 18	84,2 0,888 18	85,5 0,884 23,5	87,8 0,882 24	87,8 0,882 24	81 0,856 24	81 0,856 24	63 0,884 38,5- 0,15
0,031 180 52	0,011 178 44	0,009 178 54	0,013 157 54	0,016 176 50	0,014 163 57	0,012 150 45	0,005 146 47	0,011 150 47	0,014 152 43	0,014 152 43	0,011 150 47	0,005 146 47	0,005 146 47	0,027(?) 146 51	0,027(?) 146 51	0,012 204 51

Tabelle II: Stabilisierte 6434-Benzine aus P 1271-B-M

Einspritz-Prod. P 1271-B-M'81 über 1500	v. Of. 308/ III	v. Of. 308/ III	v. Of. 308/ III	v. Of. 308/ III	v. Of. 308/ III	v. Of. 420/ IV
	v. 9-11.8.40	v. 9-11.8.40	v. 24-27.8.	v. 31.8.-3.9.	v. 13-16.9.	v. 9.-12.8.
Vorhydrierkont. A	80% 7360	80% 7360	80% 7360	80% 7360	80% 7360	80% 7424
B	20% 5058	20% 5058	20% 5058	20% 5058	20% 5058	20% 5058
Spez. Gew.	0,870	0,870	0,874	0,868	0,873	0,866
Anilinpunkt	32,5	32,5	30	31	26,5	31
Siedegrenzen	180-300	180-300	178-304	172-304	178-303	157-297
Phenolgehalt	0,008	0,008	0,012	0,016	0,003	0,016
Stickstoff-Geh.	0,011	0,011	0,011	0,018	0,009	0,013
Kontakt	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Druck	250	250	250	250	250	250
Temperatur	374	379	388	388	388	391
Durchsatz	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Spez. Gewicht	0,756	0,756	0,762	0,764	0,756	0,756
Arzneikonzentrat.	54	52	54	47	ca. 52	59
Leistung	0,70	0,70	0,73	0,66	ca. 0,70	0,79
% Vergasung/B+V	26,1	24,7	20,5	21,5	ca. 23	21,2
Dampfdruck	0,46	0,56	0,53	ca. 50	ca. 0,50	0,48
Benzin Sp. Gew.	0,730	0,726	0,730	0,732	---	0,733
A.P. G	44	48	47	46	---	44
Siedebeginn	52	48	52	52	---	50
% - 70	12	14	11	10	---	10
% - 100	57	56	52	49	---	55
% - 150	94	94	94	94	---	98
Endpunkt	161	158	157	159	---	152
Zusammensetzung						
% Paraffine	40	42	43	42	---	41
% Naphthene	50	50	49	49	---	49
% Aromaten	9	7	7	8	---	9
% Ungesättigte	1	1	1	1	---	1
O.Z. Motor	77	77,5	77,5	73,5	---	77,5
Mot.+ 0,09 Blei	91	93	91	---	---	90,0
Mot.+ 0,12 Blei	---	---	---	---	---	---
Mittelöl Sz. Gew.	0,830	0,828	0,832	0,821	---	0,828
A.P.	39	40	40	40	---	36,5
Ofen/Datum 1940	2/22.8.	2/27.8.	2/4.9.	2/18.9.	2/30.9.	12/28.8.
Betriebsstunden	9	15	22	36	48	12
Ofenblatt	3497	3497	3497	3497	3497	3497
Bemerkungen						Unter- suchung veranglicht

Tabellen von kombinierten Kontarten.

v. 07.10/17	v. 07.16	v. 07.29	v. 07.329	v. 07.21	v. 07.17	v. Schölnen
v. 10.-12.9.	v. 25.7-5.8.	v. 15.8-2.9.	v. 3.-15.9.	v. 24.8-8.9.	v. 31.8.-10.9.	
80% 7424 20% 5058	50% 7360 50% 7745	50% 7360 50% 7745	50% 7360 50% 7745	50% 7360 50% 6719	100% 5058 zum Vergl.	100% 5058 zum Vergleich
0,860	0,874	0,882	0,884	0,888	0,896	0,804
33	29	24	23,5	18	44	38,5
165-300	150-306	146-314	150-312	152-318	146-305	204-318
0,01	0,013	0,023	0,019	0,05	0,23	0,13
0,014	0,012	0,005	0,011	0,014	0,027(P)	0,012
6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434
250	250	250	250	250	250	250
400	302	391	391	391	374	400
1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
0,766	0,780	0,762	0,772	0,764	0,747	0,763
48	56	58	49	58	61	51
0,67	0,79	0,78	0,70	0,80	0,82	0,68
22,7	15,3(1)	21,5	19,3	18,0	22,2	24,7
0,56	0,53	0,44	0,44	ca. 0,40	0,48	0,52
0,734	0,742	0,732	0,738	0,740	0,730	0,725
44	44	46	43	42	49	47
44	44	54	53	57	49	50
12	12	10	9	6	9	15
48	43	53	50	44	50	59
93	96	95	97	93	95	95
154	154	157	152	161	154	155
42	38	40	38	39	42	41
47	52	51	50	50	53	52
20	9	8	10	10	4	6
1	1	1	2	1	1	1
74,5	75,5	75	74	74	76,5	76,5
88,0	ca. 90,0	88	87,5	89	91,0	91,0
		91				
0,834	0,824	0,834	0,838	0,834	0,820	0,844
37	37	36	35	35	46	38
12/22.9.	5/25.8.	6/20.9.	6/30.9.	4/22.9.	7/19.9.	11/7.9.
32	16	4	14	11	17	21
3500	3480	3550	3550	3542	3530	3503

Tabelle III:

Mischbenzine aus Hydrier-

Vorhydrierkontakt	A	80 % 7360	80 % 7424
	B	20 % 5058	20 % 5058
Mischungsverhältnis			
6434-Benzin : Vorhydr.-Benzin		73 : 27	70 : 30
In 6434-Stufe			
Benzinkonzentration stabil.		54	59
Leistung stabil.		0,73	0,79
Vergasung stabil.		20,5	21,2
Durchsatz in Vorhydrierung		1,0	1,0
Aus beiden Stufen			
Leistung		0,46	0,48
% Vergasung / B + V		16,9	16,8
Misch-Benzin	Spez. Gewicht	0,740	0,745
*****	Anikinpunkt	43	40
	Dampfdruck	ca. 0,45	ca. 0,47
	Siedebeginn	54	56
	% - 70	7	8
	% - 100	47	44
	% - 150	94	96
	Endpunkt	157	156
Zusammensetzung:			
	% Paraffine	33	32
	% Naphthene	56	55
	% Aromaten	10	12
	% Ungesättigte	1	1
O.Z.	Motor	75,5	74,0
	Mot. + 0,09 Blei	90,0	87,5
	Mot. + 0,12 Blei	--	--
Teste		gut	gut
	6434-Ofen / Datum	2/4.9.	12/22.9.
	Betriebstage	22	32
	Ofenblatt	3497	3500
Bemerkungen			

und 6434-Stufe.

656

	50 % 7360 50 % 7745	50 % 7350 50 % 7745	50 % 7360 50 % 6719	Zur Vergleich 100 % 5058 in Ludwigshafen	Zur Vergleich 100 % 5058 in Scholven
	83 : 17	83 : 17	80 : 20	75 : 25	68 : 32
	56 0,79 15,3 1)	49 0,70 19,3	58 0,80 18,0	51 0,82 22,2	51 0,68 24,7
	0,8	0,8	0,8	1,0	0,75
	0,40 14,8 1)	0,37 18,2	0,40 16,9	0,46 19,3	0,40 20,8
	0,748 40 0,45	0,744 40 ca. 0,40	0,748 39 ca. 0,37	0,742 45 0,40	0,735 44 0,45
	53 7 42 97 155	57 7 48 97 153	57 4 41 94 160	58 5 47 95 154	51 10 50 95 155
	28 61 10 1	34 53 11 2	32 55 12 1	33 60 6 1	30 53 8 2
	72,5 87,5 --	73,5 87,0 --	73,5 88,5 --	73 90 91,5	75 90 --
gut	gut	gut	Dr.-Test positiv	gut	gut
22.9.	5/25.8. 16 3480	6/30.9. 14 3550	4/22.9. 11 3542	7/19.9. 17 3530	11/7.9. 21 3503
	der Wert ist wahrscheinlich nicht reprodu- zierbar				

TITLE PAGE

36. Entwicklung der Vorhydrierungskontakte.
I. Teil bis zum 7745.
Development of prehydrogenation
catalysts. 1st part up to
7745.

Frame Nos. 657 - 664

12. 10. 1940. Stw/Pr.

657

36

Entwicklung der Vorhydrierungskontakte.

I. Teil bis zum 7745 1)

Zusammenfassung.

Infolge Wolfram-Mangels muß in den Großanlagen der 5058 durch Wolfram-ärmere Kontakte ersetzt werden. Der Eisen-Nickel-Wolfram-Kontakt 6719 sowie entsprechende Kontakte mit mehr Wolfram gaben nicht befriedigende Ergebnisse.

Mit einem Fe-Ni-W-Al₂O₃-Kontakt (7745) wurden bei 22,5 MV. wohl vorerst hydriermäßig befriedigende Ergebnisse erhalten (A.P.-B-M'Öl, N und Phenol-Raffination. Der Kontakt arbeitete auch ohne Abklingen. Jedoch ließen sich die erhaltenen B'M'Öle überraschenderweise nicht mit genügender Leistung benzinieren. Erst bei 23 MV. in der Vorhydrierung wurden gut benzinierbare B-M'Öle erhalten.

Der 7745 hat damit in der Vorhydrierung nur eine sehr geringe Temperatur-Reserve, sodaß er den 5058 in den Großanlagen nicht vollwertig ersetzen kann.

Gemeinsam mit

g. Günther

Dr. Graßl
" Peters
" Reitz
" Trofimow
" Dehn
" Donath u. Mitarb.
" W. Fürst
" Fürst
" Meier.

1) In später folgenden Teilen soll die weitere Entwicklung beschrieben werden. Sie geht in folgender Richtung: 1) Ton-Mo-Kontakte mit nachgeschalteten Wolfram-Kontakten. 2) Ton-Mo-Ni-Kontakte auf der Basis geformter aktiver Tonerde von Dr. Stöwener, Oppau 3) Ersatz der Stöwener-Tonerde durch andere Al₂O₃-haltige Träger.

Fr. Dr. Stöwener
f. Peters
Peter

11/1531

Den Begriff der Vorhydrierung kennt man erst seit der Einführung des 6434. Dieser Terrana-Kontakt ist Wasser- und Stickstoff-empfindlich. Man muß deshalb die phenol- und N-haltigen Verflüssigungsmittelöle vom Sauerstoff und Stickstoff weitgehend befreien, ehe man sie über 6434 weiterverarbeiten kann. Dies wird durch die „Vorhydrierung“ erreicht. Hierbei wird der Sauerstoff und Stickstoff der Öle in Wasser bzw. Ammoniak übergeführt. Nebenbei gehen hierbei zum großen Teil Aromaten in Naphthene und Olefine in Paraffine über, ein Effekt, der nur in beschränktem Ausmaß erwünscht ist (Tiefhalten des A.P. des Anfall-Mittelöls wegen der Oktanzahlen des Endbenzins). Für die Vorhydrierung wird seit langem mit Erfolg in allen Großanlagen (Braunkohle und Steinkohle) der Kontakt 5058 benutzt. Es werden aus Steinkohle B-Mittelöle mit A.P. + 40 + ^{bis} 50 erhalten, die sich über 6434 gut weiterverarbeiten lassen.

Schon 1937/38 wurde ein Fe-Ni-W-Kontakt für die Vorhydrierung entwickelt (6719). Dieser Kontakt ergab bei etwas geringerem Durchsatz als 5058 und ausreichender Phenol- und Stickstoffraffination aus Steinkohle Produkte mit A.P. + 25 + ^{bis} 30. Die Benzinierung dieser Produkte über 6434 bereitete allerdings bisweilen Schwierigkeiten. Die Großanlagen benutzten vorläufig weiterhin den 5058. Zu einem Einsatz des 6719 kam es vorläufig nicht.

Mit Beginn des Krieges im Herbst 1939 und der damit einsetzenden Blockade wurde Deutschland von den überseeischen Wolframerzlagerstätten abgeschnitten. Zur Aufrechterhaltung einer genügenden Benzin-Produktion mußte nunmehr ein Weg gefunden werden, mit wesentlich weniger Wolfram brauchbare Vorhydrierungskontakte herzustellen. Neuerliche Versuche mit

dem 6719 (75 % FeS 3 % NiS 22 % WS₂) ergaben nicht befriedigende Ergebnisse. Ähnliche Kontakte mit mehr Wolfram (7525 mit 30 % WS₂ und 7675 mit 44 % WS₂) konnten auch den 5058 noch nicht vollwertig ersetzen ¹⁾. Außerdem haben sie einen Wolfrangehalt, bez. auf den Kontaktraum, der ihren Einsatz in allen Größenlagen nicht erlauben würde.

Bei weiteren Versuchen wurde ein Kontakt (7745) entwickelt, der dem 7525 ähnlich ist, aber außerdem noch 10 % Al₂O₃ enthält (56 % FeS 4 % NiS 30 % WS₂ 10 % Al₂O₃). Das Schüttgewicht dieses Kontaktes ist ähnlich dem des 6719 und 7525, nämlich 1,85. Der Kontakt enthält 41 kg Wolfram-Metall/obm gegenüber 200 kg/obm beim 5058. Mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl lieferte der Kontakt im Vergleich zu 6719 folgendes Mittelöl (Durchschnitt vieler Versuche):

Kontakt	7745	6719
Temp. (MV.)	225	225
Druck	250 at	250 at
Durchsatz	0,8	0,8

A.P. B-Mittelöl	33-36	ca. 22-27 ²⁾
% Phenole B-M'öl	0,005-0,05	0,1 - 0,2
% N im B-M'öl	0,006-0,015	ca. 0,010

Von diesen 7745-B-Mittelölen konnte man nach obigen Zahlen erwarten, daß sie sich über 6434 mit guter Leistung würden verarbeiten lassen. Dies war aber nicht der Fall. Sowohl mit dem in

1) mit Braunkohleverflüssigungsmittelöl wurden in Lenna auch nicht genügend gute Ergebnisse erhalten.

2) meist unter geringem Abklingen.

kleinste Ofen (250 ccm, Dr. Peters) als auch mit dem im 1 Ltr.-Ofen von Dr. Donath gewonnenen Produkt wurden bei der Benzindierung nur Leistungen bis 0,40 (nach Konstantwerden des Ofens) erreicht gegenüber Leistungen von ca. 0,80 - 0,90 bei 5058-B-Mittelölen. Daraufhin wurden von Dr. Donath weitere Verhydrierungsversuche bei 23 MV. ausgeführt. Gegenüber den Ergebnissen bei 22,5 wurden erhalten:

	22,5 MV. Durchschn. vieler Ver- suche	22,5 MV. beste Einzelver- suche		23 MV. Einzelver- suche
A.P. Anfallmittel- öl	33 - 36	34	43	36
% Phenole im M'Öl	0,005-0,05	0,02	0,02	0,02
% N im Mittelöl	0,006-0,015	0,006	0,009	0,008
150°-Benzin-Leistg. über 6434/MV.	0,30/20-22	0,40/22	0,20/ 21,5	0,80/19,2

Nach den Analysen-Zahlen waren also besonders auffällige Unterschiede nicht vorhanden. Überraschenderweise ließ sich aber das Mittelöl vom 23 MV.-Versuch mit ähnlicher Leistung (ohne Abklingen) benzinieren wie 5058-B-Mittelöle. Die einzigen Nachteile des 7745 sind:

- 1.) Er wird sich wahrscheinlich nicht mit Durchsatz 1,0 belasten lassen wie 5058.
- 2.) Der 7745 hat mit maximal 1 MV. eine bedingt geringere Temperatur-Reserve als 5058 mit mindestens 3,5 MV.

In der Vergasung bestehen zwischen den Fahrweisen 5058/6434 und 7745/6434 vermutlich ^{keine} wesentlichen Unterschiede ¹⁾.

1) In den Tabelle treten Unterschiede hinsichtlich Vergasung auf. Diese werden aber vermutlich nicht reproduzierbar sein. Man muß generell mit 20-22 % Vergasung rechnen.

Das 7745/6434-Benzin hat nur unwesentlich bessere Klopfzahlen als 5058/6434-Benzin. In den folgenden Tabellen sind Einzelheiten über die Ergebnisse der 7745-Versuche enthalten. Sämtliche Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

	Vorhydrierung	Benzinierung
Ausgangsprodukt	S-M'Öl Solvolven (1271)	B-M'Öl 7150 aus Vorhydrierungs-Versuch
Kontakt	7745 (bezw. 5058)	6434
Druck	250	250
Durchsatz	0,8	1,5
obm Gas/kg Öl	3,0	2,67
Zusatz (OS ₂)	1,0 %	0,75 %
Temperatur MV.	22,5 bzw. 23,0	19 bis 22 MV.

Tabelle 1.

Versuche mit K

Vorhydrierung	Kontakt	7745	7745 technisch	7745 Partie 81-120	7745
	Ofen/Blatt	1/3368	22/3397	329/3443	316/-
	von	17.6.40	29.6.40	24.7.40	2.7.40
	bis	23.7.40	11.7.40	11.8.40	4.7.40
Bedingungen	Temperatur M.V.	22,5	22,5	22,5	22/22,5
Anfall-N-M'01	spez. Gew.	0,872	0,878	0,872	0,889
	Siedebeginn	160	167	158	192
	Siedende	315	304	300	320
	A.P.	36	33	36	31
	Phenolgehalt	0,02	0,02	0,02	0,02
	N-Gehalt %	0,014	0,011	0,013	0,006
Benzinierung	Ofen/Blatt	5/3400	8/3429	8/3501	2/3415
	von	2.7.	17.7.	17.8.	7.7.
	bis	12.7.40	28.7.40	29.8.40	9.7.40
Bedingungen	Temperatur M.V.	bis 21.8.	21.5.	bis 20.5.	bis 22.
Spez- Gewicht Anfall		0,815	0,810	0,784	0,843
Benzinkonzentration -150		33,5	39,5	49	ca. 20
Leistung instab		0,43	0,55	0,61	ca. 0 30
% Vergasung/B + V unstab.		ca. 19	13,2	---	---
Benzin	Spez. Gewicht	0,743	0,732	0,714	---
-----	Anilinpunkt	40	39	47	---
	Siedebeginn	45	38	29	---
	% - 70	---	---	---	---
	% -100	46	50	60	---
	% -150	---	---	---	---
	Endpunkt	153	156	153	---
Zusammensetzung					
	% Paraffine	---	---	---	---
	% Naphthene	---	---	---	---
	% Aromaten	---	---	---	---
	% Ungesättigte	---	---	---	---
O.Z.	Res.	---	---	---	---
	Mot-	78	79	77	---
	Mot + 0,09 Blei	90	90,5	---	---
Mittel81	Spez. Gewicht	0,855	0,858	0,850	---
-----	Anilinpunkt	35	39	38	---
Bemerkungen		Auch mit demselben Produkt raffiniert keine gute Leistung			

Tabelle I.

... mit Kontakt 7745.

	7745	7745	7745	7745	7745	5058	5058
	316/-	316/-	316/-	316/-	316/-	17/3504	Scholvern
	8.7.40	9.7.40	13.7.40	15.7.40	15.8.40	31.8.40	P 1422 1500
	4.7.40	10.7.40	14.7.40	23.7.40	18.8.40	10.9.40	
	22,5	22,5	22/22,5	22/22,5	23	19,0	ca. 21,5
	0,889	0,884	0,864	0,877	0,874	0,856	0,845
		184	188	182	168	146	155
		305	293	315	308	305	285
		33	43	38	36	44	39
	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02	u. 0,02	0,08
	0,006	--	0,009	0,013	0,008	0,027 (?)	0,012
	2/3415	2/3421	2/3427	9/3448	7/3506	7/3530	11/3503
	7.7.	12.7.	17.7.	25.7.	20.8.	3.9.	17.8.
	9.7.40	14.7.40	21.7.40	9.8.40	2.9.40	25.9.40	12.9.40
	bis 22.	bis 22	22	19,2-21	19,2	19	20,5
	0,843	0,843	0,830	0,794	0,742	0,754	0,763
	ca. 20	15	ca. 25	36	68	65	56
	ca. 0,30	0,21	ca. 0,35	0,50	0,83	0,85	0,75
	--	--	--	10,0	11,7	12,3	17,4(1)
	--	0,752	--	0,727	0,715	0,715	0,710
	--	34	--	44	48	51	48
	--	65	--	38	34	36	35
	--	--	--	--	--	19	26
	--	49	--	54	62	52	61
	--	--	--	--	--	94	92
	--	155	--	156	153	152	154
	--	--	--	--	41	ca. 44	41
	--	--	--	--	50	" 52	52
	--	--	--	--	8	" 3	6
	--	--	--	--	1	" 1	1
	--	--	--	--	--	--	--
	--	--	--	78,5	76	77	76
	--	--	--	--	92	--	89
	--	0,866	0,850	0,846	0,827	0,823	0,846
	--	33	41	35	37	46	37
					einzigster Versuch ohne Abklingen der Leistung, vgl. Kurvenblatt. Stabilisiert. Benzin Tab. II.	Stabilisiertes Benzin Tabelle II.	Stabilisiertes Benzin siehe Tab. II.

Tabelle II.

663

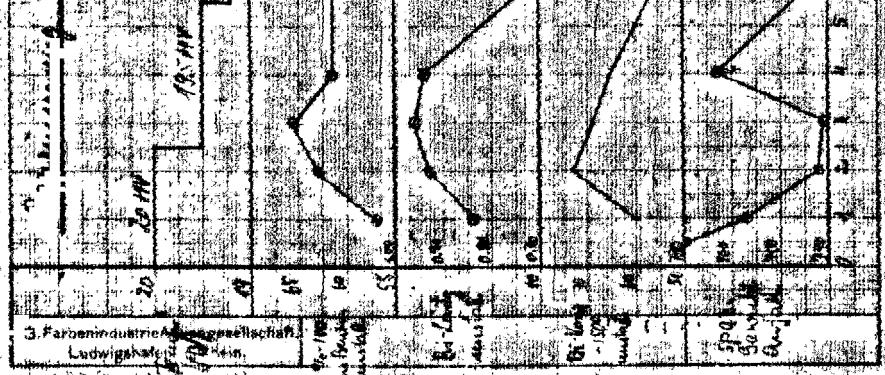
Stabilisierte Benzine.

Hinspritz-Produkt:	P 1271-5058- B-Mittelöl	P 1422 über 150° =5058 B-M'Öl Schölven	P 1271-7745- B-Mittelöl über 150° vom Ofen 316 vom 15.-18.8.40 (bei 23 MV. vor- hydriert)
Spez. Gewicht	0,856	0,845	0,874
Anilinpunkt	44	39	36
Siedegrenzen	146 - 305	155 - 285	168 / 308
Phenolgehalt	u. 0,02	0,08	0,02
N-Gehalt	0,027 (?)	0,012	0,008
Kontakt	6434	6434	6434
Druck	290	250	250
Temperatur	19	20,5	19,2
Durchsatz	1,5	1,5	1,5
Gas : Öl	2,67	2,67	2,67
Spez. Gewicht	0,747	0,763	0,742
Benzinkonzentration stabil	61	51	67
Leistung stabil	0,82	0,68	0,90
% Vergasung / B + V stabil	22,2	24,7 (1)	18,0 (1)
Dampfdruck des Benzins	0,48 1)	0,52 1)	0,51 1)
Benzin Spez. Gewicht	0,730	0,725	0,728
==== Anilinpunkt	49	47	46
Teste	gut	gut	gut
Siedebeginn	49	50	48
% - 70	9	15	14
% - 100	50	59	59
% - 150	95	95	95
Endpunkt	154/99	155/99	158/99
Zusammensetzung			
% Paraffine	42	41	41
% Naphthene	53	52	50
% Aromaten	4	6	8
% Ungesättigte	1	1	1
O.Z. (stabil) Res.	--	--	--
Mot.	76,5	76,5	78,0
Mot.+ 0,09 Blei	91,0	91,0	90,5
Mittelöl Spez. Gewicht	0,820	0,844	0,828
==== Anilinpunkt	46	38	38
Ofen/Datum 1940 7/19.9.		11/7.9.	7/30.8.
Betriebsstunden	382	505	260
Ofenblatt	3530	3503	3506

Bemerkungen: 1) Durch Zutischen des jeweiligen Vorhydrierungsbenzins gehen die Dampfdrucke um 0,08 bis 0,15 herunter.

C O

1924-1925
 1925-1926
 1926-1927
 1927-1928
 1928-1929
 1929-1930
 1930-1931
 1931-1932
 1932-1933
 1933-1934
 1934-1935
 1935-1936
 1936-1937
 1937-1938
 1938-1939
 1939-1940
 1940-1941
 1941-1942
 1942-1943
 1943-1944
 1944-1945
 1945-1946
 1946-1947
 1947-1948
 1948-1949
 1949-1950
 1950-1951
 1951-1952
 1952-1953
 1953-1954
 1954-1955
 1955-1956
 1956-1957
 1957-1958
 1958-1959
 1959-1960
 1960-1961
 1961-1962
 1962-1963
 1963-1964
 1964-1965
 1965-1966
 1966-1967
 1967-1968
 1968-1969
 1969-1970
 1970-1971
 1971-1972
 1972-1973
 1973-1974
 1974-1975
 1975-1976
 1976-1977
 1977-1978
 1978-1979
 1979-1980
 1980-1981
 1981-1982
 1982-1983
 1983-1984
 1984-1985
 1985-1986
 1986-1987
 1987-1988
 1988-1989
 1989-1990
 1990-1991
 1991-1992
 1992-1993
 1993-1994
 1994-1995
 1995-1996
 1996-1997
 1997-1998
 1998-1999
 1999-2000
 2000-2001
 2001-2002
 2002-2003
 2003-2004
 2004-2005
 2005-2006
 2006-2007
 2007-2008
 2008-2009
 2009-2010
 2010-2011
 2011-2012
 2012-2013
 2013-2014
 2014-2015
 2015-2016
 2016-2017
 2017-2018
 2018-2019
 2019-2020
 2020-2021
 2021-2022
 2022-2023
 2023-2024
 2024-2025



3. Farbenindustrie AG
 Ludwigshafen
 1920
 1925
 1930
 1935
 1940
 1945
 1950

Technische Folge

76-100	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
100-150	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
150-200	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
200-250	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
250-300	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
300-350	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
350-400	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
400-450	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
450-500	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
500-550	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
550-600	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
600-650	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
650-700	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
700-750	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
750-800	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
800-850	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
850-900	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
900-950	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750
950-1000	10	55	100	0.75	0.80	0.70	50	750	750	750	750

TITLE PAGE

37. Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven über Kontakt 7745.
 Prehydrogenation of bituminous coal liquefaction middle oil Scholven over catalysts 7745.

Frame Nos. 665 - 667

f. W.
M
W

37 Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittel 181 Scholven
über Kontakt 7745.

665

Scholvener Verflüssigungsmittel 181 wird bei 250 atm Druck über Kontakt 7745 mit Durchsatz 0,8 und Zusatz von 1 % P 471 vorhydriert. Bei einer Temperatur von 425/434°C (in Ofen gesteuert) lief der Versuch über einen Monat vollständig konstant. (s. beiliegendes Kurvenblatt). Der Anilinpunkt des B-Mittel 181s > 150° liegt bei etwa 37°C, die Phenolreduktion ist gut (Phenolgehalt < 0,02 %), die Stickstoffreduktion mit ca 0,01 % nicht ganz ausreichend; die Benziniierung ergab unzureichende Werte (nach Mitteilung von Dr. Günther). Eine Erhöhung der Temperatur auf 434/442°C ergab ein B-Mittel 181, das sich gut benziniieren liess (Leistung ca 0,8 Vergasung ~ 18 %), obwohl es sich in seinen Daten nicht erkennbar geändert hatte (AF, ca + 36, Phenole 0,02 %, N: 0,009 - 0,01 % vgl. Tabelle und Kurve). Das Vorhydrierungsbenzin hatte gute Klopf Eigenschaften (Oktanzahl Rea. 74, Mot. 70, Mot. + 0,09 Pb ca 35). Die Vergasung auf Gesamtanfall betrug im Mittel 1,8 %.

gemeinsam mit:

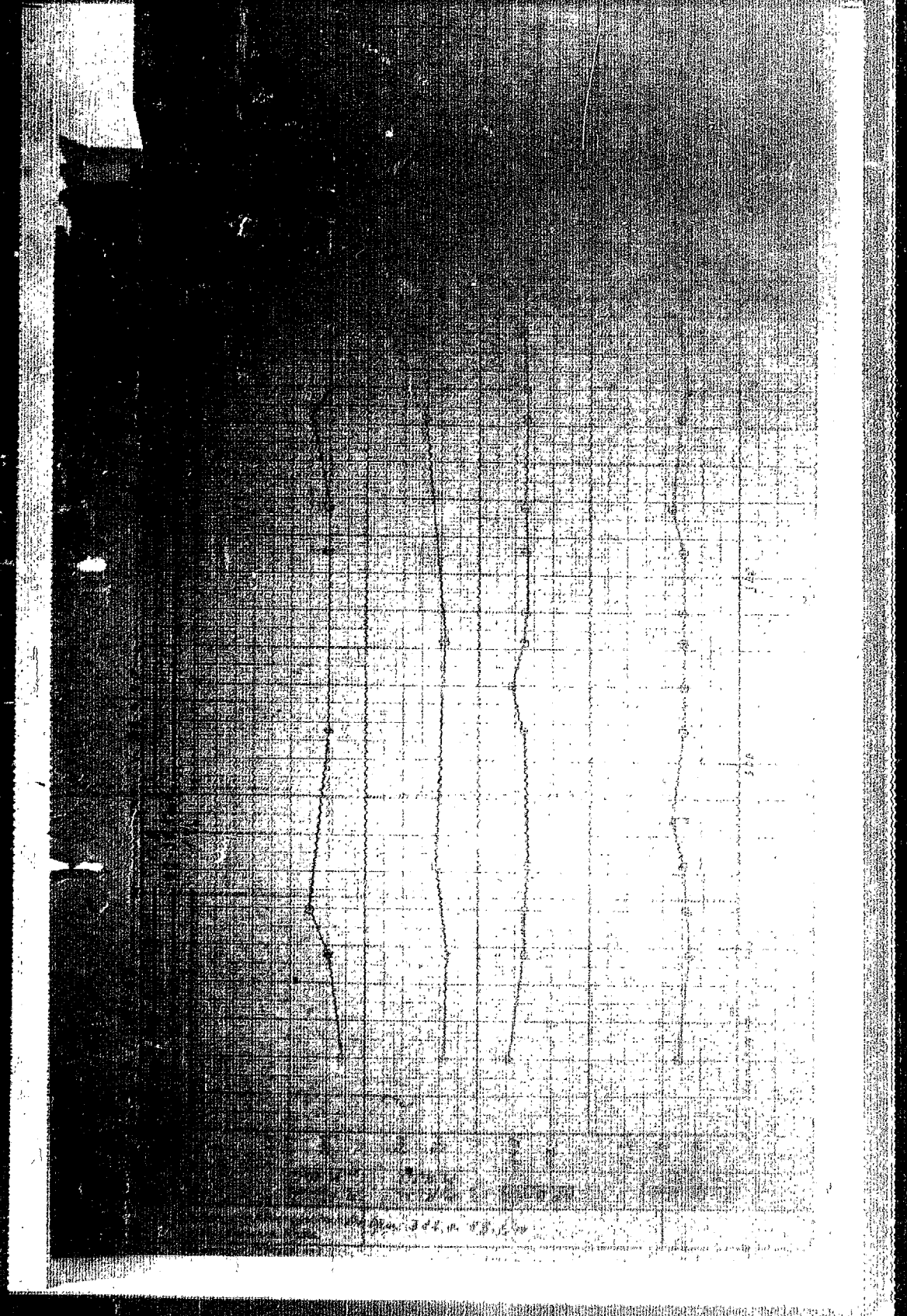
- Dr. Oettinger
- Dr. Nonnenmacher
- Dr. Fromherz
- Dr. Fürst

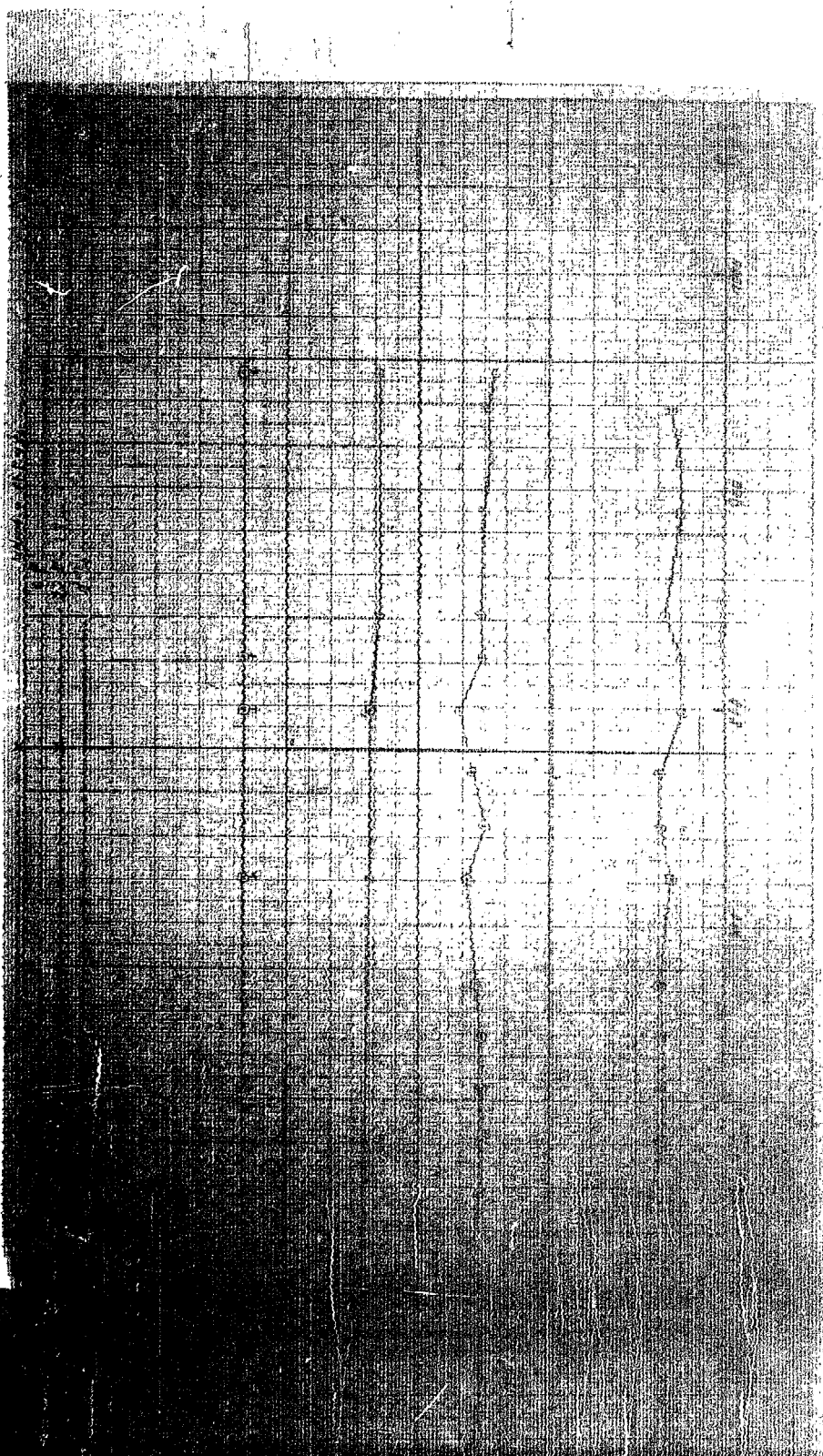
M

Vorhydrierung von P 1271 über Kontakt 7745 (8719+10 % Al₂O₃)

666

Datum 1940 Betriebsstunden	F.P.	23.7. 264	7.8. 625	11.8. 721	15.8. 798	20.8. 938
Druck atm Temperatur °C Durchsatz kg/l/Std. cm Gas/kg Oel % P 471-Zusatz	P 1271 ved.	250 425/434 0,8 3,0 1,0	= = = = =	= = = = =	= 434/442 = = =	= = = = =
Bi-Leistung Bi-Konzentration % Vergasung (Anfall + Verg.)		0,15 19,5 1,85	0,14 19,7 -	0,15 18,0 1,7	0,10 13,0 -	0,12 15,8 -
Anilinpunkt Bi " " Mi % Phenole im Mi % N im Mi	17,13	23,2 37,5 0,02 0,009	23,3 35,8 0,02 0,012	21,5 39 0,02 0,011	27,5 41,2 0,02 0,011	20,5 34,0 0,02 0,009
<u>Benzin:</u> Spez.Gew. Siedebeginn °C % - 100°C % - 120°C Endpunkt °C Zusammensetzung: Paraffine Naphthene Aromaten Ungesättigte Oktanahl: Reg. Mot. " + Pb		0,785 91 7,5 62,0 147 9 71 19,3 0,3 74 70 83	0,785 92 6,5 57 158 - - - - - - -	0,790 80 4,5 45,5 168 33,0 37,0 29,0 1,0 74 70 84	0,790 90 8,5 47 168 - - - - - - -	0,785 87 7,8 62,8 145 - - - - - - -
<u>B-Mittelöl:</u> Spez.Gew. Siedebeginn °C % - 200°C % - 250°C Endpunkt °C	0,968	0,876 185 11,8 66,0 309	0,876 187 11,5 66,0 300	0,873 180 5 62,5 306	0,874 194 3,8 70,5 300	0,876 176 17,8 70,0 307





TITLE PAGE

38. Betrifft: Besprechung über
Vorhydrierungskontakte am 11.9.40.
Discussion of prehydrogenation
catalysts on September 11, 1940.

Frame Nos. 668 - 669

11. September 1940/Pr.

668

J. Peters

W 3th

Aktennotiz.

Betrifft: Besprechung über Vorhydrierungskontakte am 11.9.40.

38

Zusammenfassung:

Die Versuche in der Kleinapparatur zwecks Ersatz von 5058-Kontakt mit Kontaktkombinationen ergaben bisher folgende Ergebnisse:

Kontakt	Temp. MV	Durch- satz	Benzinierbarkeit des Vorhydrie- rungsproduktes
1. 7745 allein	23	0,8	gut
2. 7360 + 7745 50 : 50	23	0,8	gut
3. 7360 + 5058 80 : 20	23	1,0	gut
4. 7424 + 5058 80 : 20	22,5	1,0	gut

1-4 haben in der Vorhydrierung nur eine geringe Temperaturreserve, gleiches gilt für die Benzinierung, mit Ausnahme Kombination 3 und eventuell 4.

Gute Ergebnisse in Vorhydrierung und Benzinierung wurden mit Tonerde-Molybdänkontakten erhalten, die 3 % Ni_2O_3 enthielten. Der Anilinpunkt des B-Mittelöls ist nahezu eine lineare Funktion des MoO_3 -Gehaltes (6-30 %) des Kontaktes. 3 % Ni_2O_3 -Zusatz brachte in allen Fällen eine wesentliche Überhöhung des Anilinpunktes.

17702

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Vorhydrierungskontakte ihrer Zusammensetzung nach aufgeführt:

	MoO ₃	WS ₂	Ni ₂ O ₃	FeS	Al ₂ O ₃	kg W/ l Ltr.	kg Mo/ l Ltr.	kg Ni l Ltr.	Vorrat t
5058	-	100	-	-	-	2,0	-	-	
6719	-	22	3	75	-	0,30	-	0,04	85 25 Ni 15 W
7745	-	30	4	56	10	0,40	-	0,05	45 10 W
7360	6	-	-	-	94	0,028	-	-	
7424	10	-	-	-	90	0,045	-	-	
7827	6	-	3	-	91	0,033	-	-	
?	10	-	3	-	87	-	0,05	-	
3510	54	(15 MgO + 3 ZnO)				-	0,47	-	

Bemerkenswert ist der niedrige Metallgehalt der Tonerde-MoO₃-Ni₂O₃-Kontakte, der ca. eine Zehnerpotenz niedriger liegt als der der verdünnten Wolfrankontakte.

Mit Rücksicht auf die Möglichkeit, durch den Tonerde-MoO₃-Ni₂O₃-Kontakt dem derzeitigen Wolframmangel zu begegnen, gab Herr Dr. Pier die Weisung, diese Kontakttype bevorzugt zu entwickeln. Bis auf weiteres soll die Produktion des Tonerde-haltigen verdünnten Eisenwolfrankontaktes in geplantem Umfang weitergeführt werden.

gez. Burian.

TITLE PAGE

39. Vorläufige Mitteilung. Betr:
Ersatz des 5058 in der Vorhydrierung.
Preliminary report on substitutes
for 5058 in prehydrogenation.

Frame No. 670

(39)

Vorläufige Mitteilung

678 J. Peters

Betr.: Ersatz des 5058 in der Vorhydrierung.

Die Versuche wurden mit Scholvener S'W'Ol durchgeführt.

- 1.) Mit 6719 (Fe, Ni, W) wurde ungenügender Anilinpunkt im Anfall erreicht. Außerdem klingt die Hydrieraktivität des Kontaktes viel zu rasch ab.
- 2.) Mit 7745 (Fe, Ni, W + 10 % Ton) wurden bei 22,5 MV. an sich ohne Abklingen guter Anilinpunkt und genügende Phenol- und N-Raffination erreicht. Wider Erwarten ließen sich die Anfallmittelble aber nicht über 6434 ohne Abklingen mit genügender Leistung verarbeiten.
- 3.) Durch Hintereinanderschalten zweier Kontakte (A und B) wird sehr gute Vorhydrierung (A.P., Phenole, H) ohne Abklingen erreicht. Die Anfallmittelble lassen sich über 6434 ohne Abklingen bei niedrigen Temperaturen (380 - 400°C) mit guter Leistung (0,80 - 0,90 unstabilisiert) und der üblichen Vergasung (um 20%) auf typgerechtes 87er-L-Benzin verarbeiten. Die Motor-Klopfzahlen mit Bleizusatz liegen teils über 90.

Als solche brauchbare Kontaktkombinationen wurden bisher gefunden:

A	B	Temp.	Vorhydr. Durchs.
50 % 7360	50 % 7745	23,0 MV.	0,8
80 % 7360	20 % 5058	23,0 MV.	1,0
7424	5058	23,0 MV.	1,0.

Weitere Versuche sind in Arbeit.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Graßl
" Reitz
" Trofimow
" Donath und Mitarbeiter.

833 Günther

TITLE PAGE

40. Stand der Vorhydrierversuche am 8.
August 1940.
Status of the prehydrogenation
experiments on August 8, 1940.

Frame Nos. 671 - 674

H. J. Petten
25. August 1940.Ob.

671

(40) Stand der Vorhydrierversuche am 8. August 1940
(Verbesserung des Fe-W-Ni-Kontaktes 6719)

Bericht über Versuche, die einschließlich der nachfolgenden Weiterverarbeitung über 6434 abgeschlossen sind.

Bisher wurden 23 Versuche dieser Art abgeschlossen.
Als Vorhydrierkontakte wurden verwendet:

2 mal	7525	65% FeS	32% WS ₂	3% NiS		
1 "	7697	32% FeS	35% WS ₂	5% NiS	28% akt. Tonerde	
3 "	7716	34% FeS	30% WS ₂	4% NiS	32% "	"
3 "	7735	32% FeS (ungeklärt)	35% WS ₂	5% NiS	28% "	"
10 "	7745	56% FeS	30% WS ₂	4% NiS	10% "	"
1 "	7793	7745 + 5% 6109	trocken zugemischt			
2 "	7796	7745 + 10% 6109	nass			
1 "	7360+5058	7360 = akt. Tonerde + 6% MoO ₃				

Ein Verzeichnis der einzelnen Versuche gibt die anliegende Tabelle. In der Vorhydrierung selbst wurden gegenüber 6719 erheblich wirksamere Kontakte gefunden.

Man kann die untersuchten Kontakte in 4 Gruppen einteilen:

I.) Kontakte vom Typ 6719 mit mehr Wolfram. (In der Tabelle Kontakt 7725, die ersten beiden Versuche). Es wurde kein besserer A.P. als bei 6719 erreicht, ebenfalls keine bessere Stickstoff - raffinierung und nur eine wenig bessere Phenolreduktion. Das Ergebnis der Benziniierung läßt weiteres Arbeiten auf diesem Gebiet als aussichtsreich erscheinen.

II.) Kontakte vom Typ des 6719 unter Zusatz von aktiver Tonerde (10-30%) mit ähnlichen oder etwas höheren Wolfram-Konzentrationen wie 6719 (7697, 7716, 7735, 7745).

Es wurden im Mittel bei Anilinpunkte zwischen 30 und 43⁰⁰ erhalten (also wesentlich höhere als bei 6719), was an und für sich für die Benziniierung ausreichend sein sollte. Die Phenolreduktion war ebenfalls fast stets hervorragend. Die Stickstoffreduktion war etwa ebensogut oder nur unwesentlich schlechter als bei 6719.

Eines dieser Produkte (Versuch 6) ließ sich einigermaßen zu - friedenstellend benziniieren (30 Tage-Lauf). Die übrigen 16 Produkte, darunter vier vom Ofen 316 von Dr. Denath bewirkten bei Durchsatz 1,5 stets mehr oder weniger schnelles Kontakt - abklingen, ^{darunter} ebenfalls auch alle über Kontakt 7745 erhaltenen Produkte. Worauf dies zurückzuführen ist, konnte bisher nicht geklärt werden.

III.) Da vermutet wurde, dass die schlechte Benziniierbarkeit der Produkte aus Gruppe II) ihren Grund in zu schlechter Stick - stoffraffination in der Vorhydrierung hat, wurde versucht, die Stickstoffraffination durch Zusatz geringer Mengen Terrana zu verbessern (7793, 7796, drei Versuche). Diese Maßnahme hatte

keinen Erfolg. Im Ubrigen erscheint es zweifelhaft, ob der Stickstoffgehalt der Grund der Mißerfolge ist, da auch raffinierte Produkte mit allerdings nur wenig besserem N-Gehalt (Versuche 5 und 22) keine besseren Ergebnisse hatten.

IV.) Kontakte auf Tonerde-Mo-Basis, Versuch 23:

Bei relativ niederm AP (6719) wurde etwa dieselbe Stickstoff-Raffination und bessere Phenolraffination erreicht als bei 6719. Das Anfallprodukt ließ sich zwar auch nicht einwandfrei benzinieren, aber weitere Versuche in dieser Richtung erscheinen aussichtsreich und sind in größerer Zahl in Arbeit. Die Vorhydrierung für vorstehenden Versuch wurde von Dr. Donath ausgeführt.

Auf die einzelnen Ergebnisse der Versuche hinsichtlich Oktanzahlen und Vergasungen soll hier nicht näher eingegangen werden, da nach Erreichung einer befriedigenden Leistung ohne Abklingen die Erfüllung der hier gestellten Forderungen keine Schwierigkeiten bieten wird.

gez. Günther

gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Graßl
" Reitz
" Trofimen
Dr. Fürst
" Fünser

Anlage: 1 Tabelle

Verzeichnis der Versuche

Nr.	Verhydr. Kontakt	Verhydr. Ofenblatt	Temperatur Ofenblatt	Verhydr. rung Ofen Betr. Tage		Einfüllprodukt Benzol				
						Siedegrenzen	Phenole	N	AP	
1	7725	3223	3303	19	14 - 35	115 - 302	0,070	0,024	+ 23	
2	7725	3223	3303	19	14 - 35	182 - 309	0,080	0,006	24	
3	7735	3322	3363	15	1 - 17	158 - 297	0,030	0,012	40	
4	7735	3322	3390	15	18 - 34	163 - 306	0,020	0,011	36	
5	7735	3322	3412	15	18 - 34 raff.	160 - 305	-	0,009	36	
6	7716	3292	3352	329	7 - 24	198 - 320	0,020	0,011	31	
7	7716	3292	3407	329	25 - 45	183 - 314	0,010	0,007	30	
8	7716	3292	3417	329	25 - 45	183 - 314	0,010	0,007	30	
9	7697	3270	3316	1	15 - 23	186 - 311	0,002	0,008	33	
10	7745	3348	3379	19	2 - 20	164 - 310	0,140	0,012	33	
11	7745	3368	3400	1	1 - 13	160 - 315	0,005	0,014	36	
12	7745	3368	3436	1	14 - 25	162 - 305	0,015	0,015	36	
13	7745	3368	3441	1	26 - 33	170 - 310	0,025	0,014	33	
14	7745	3368	3436	1	26 - 33	170 - 310	0,023	0,014	32	
15	7745	Do	3415	316	2.-4.7.40	192 - 320	0,015	0,006	31	
16	7745	Do	3416	316	8.-18.6."	203 - 308	0,063	0,038	41	
17	7745	Do	3421	316	9.-10.7."	184 - 305	0,016	0,009	33	
18	7745	Do	3427	316	13.-14.7."	188 - 293	0,006	0,009	43	
19	7745	339	3429	22	2 - 12	167 - 304	0,040	0,011	33	
20	7793	3402	3426	17	1 - 10	144 - 298	0,090	0,006	21	
21	7796	3387	3442	328	1 - 6	153 - 296	0,050	0,013	38	
22	7796	3387	3442	328	7 - 14 raff.	82 - 288		0,009	35	
23	7560/5058	Do	3456	308/III	25.-28.7.	181 - 312		0,012	25	
	6719	Mittelwerte vieler Versuche					180 - 310	0,1-0,2	0,01	22-27

Kritik der Bensinierung

Leistung Beginn:		Leistung konstant	
Auto-Bi	L-Bi	Auto-Bi	L-Bi

39	nur 2 Tage	-	-	-	-
40	zu Beginn ganz gut, nach 20 Tagen bei 230 Atm. gerutscht.	0,97	-	ca. 0,70	u. 0,80
40	schnell gerutscht trotz Temp.-Erhöhung.	-	0,72	-	ca. 0,40
36	" " " " " "	-	0,67	"	0,7?
36	rutscht wahrscheinlich, in 8 Tagen Temp. von 20 auf 21,5 MV. Leistg. von 0,74 auf 0,69	-	0,74	"	?
31	Schwaches Abklingen, Beginn mit Leistg. 0,83 bei 19,5 MV, nach 30 Tagen Leistg. 1,00 b. 22 MV	0,83	-	ca. 0,80	" 0,60
30	Ist nie über Auto-Bensin-Leistg. gekommen, trotz 22 MV	0,56	-	u. 0,40	-
30	mit 24 P 471, sonst wie vorst. Versuch, rutscht schnell	0,79	-	-	u. 0,50
33	schnell gerutscht (bei 230 Atm.)	-	-	-	-
33	rutscht schnell	-	0,51	-	u. 0,40
36	schnell gerutscht trotz Temp.-Erhöhung	-	0,67	-	ca. 0,40
36	mäßiges Rutschen	-	0,71	-	" 0,50
33	rutscht sehr schnell	-	0,75	-	" 0,25
32	etwas schlechter als Versuch Nr. 12, nur 2 Tage	-	-	-	-
31	ging ganz schlecht, Leistg. Beginn 0,50, " "	0,50	-	u. 0,40	-
41	rutscht schnell	-	0,62	-	u. 0,50,
33	ging ganz schlecht, nur 2 Tage bei 22 MV.	-	0,21	-	-
43	rutscht sehr schnell	-	0,60	-	u. 0,20!
33	rutscht zuerst langsam, bei Temp. Erhöhung schnell	-	0,65	-	ca. 0,40
41	ab 3. Tag schnell gerutscht	-	0,60	-	" 0,30
38	nur 2 Tage, schnelleres Rutschen, vergl. Vers. 22	-	0,61	-	?
33	Vergl. Vers. 21, Ähnliches Prod. raff., geht auch nicht besser	-	-	-	-
33	mäßig bis schlecht, nach 4 Tagen abgest. Wird mit besserem Produkt wiederholt.	-	0,83	-	?

32-27 verläuft unter schnellem Kontaktabklingen

u= unter

TITLE PAGE

41. Vorhydrierung von Steinkohle Ver-
flüssigungs Mittelöl in 1 Ltr
Gasphase Ofen bei 250 atm Wasser-
stoff.

Prehydrogenation of bituminous
liquefaction middle oil in
1 liter gas phase furnaces with
250 atms. H₂.

Frame Nos. 675 - 676

2. August 1940/P.

6736

(41) Vorhydrierung von Steinkohle Verflüssigungs Mittelöl

in 1 Ltr Gasphase Öfen bei 250 atm Wasserstoff.

Vorhydrierung mit Kat 7745 (56% FeS + 10% Al_2O_3 + 30% WS_2 + 4% NiS)

(0,41 kg W/Ltr.)

Vorhydrierung von Steinkohlen Verflüssigungs Mittelöl Scholven
redestilliert über Kat 7745 läuft jetzt 20 Tage ohne Abklingen.

Die mittlere Ofentemperatur beträgt $432^{\circ}C$.

Dasselbe Verflüssigungs Mittelöl wird zur Zeit über Kat 7360 + 20 %
5058 nachgeschaltet vorhydriert. Die hierbei mit Durchsatz 1,0 erhaltenen
Ergebnisse im Vergleich zu Kat 7745 sind in der anhängenden
Tabelle zusammengestellt.

Beide Kontakte geben gute Phenolreduktion. Die Stickstoffreduktion mit
Kat 7745 ist mit 0,009 an der oberen Grenze. (Für 7360 + 5058 stehen
die N-Bestimmungen noch aus.) Kat 7745 gibt bessere Aufhydrierung
im b-Mittelöl Ap + 37 gegen + 25.

Beide Kontakte geben etwa die gleiche geringe Vergasung, jedoch ist
der Fe-Kat nur mit 0,8 belastet, während die Kombination

Al_2O_3 + 6 % MoO_3 + 20 % 5058 mit 1 belastet ist, ausserdem wird dem
letzteren nur 0,5 % OS_2 gegen 1 % bei Fe-Kat zugesetzt.

Das Aussehen des b-Produktes ist bei 7360 + 5058 besser, trotz tieferem
Anilinpunkt.

Die Kombination 7360 + 5058 läuft jetzt 4 Tage bei konstanter Temperatur
(426°), demnach lässt sich zur Zeit über Kat-Abklingen keine
Aussage treffen.

Gemeinsam mit:

Dr. Nonnenmacher
Dr. Donath

171321

Katalysator	7745 56% FeS + 10% Al ₂ O ₃ + 30% WS ₂ + 4% NiS (0,4 kg W / Ltr.)			80% 7360 + 20% 5058 (0,024 kg Mo + 0,4 W/Ltr.)		
Druck Atm	250	250	250	250	250	250
Temperatur °C	432	432	432	423	423	426
Durchsatz kg/Ltr/Std	0,8	0,8	0,8	1,0	1,0	1,0
% OS ₂ Zusatz	1 %	1 %	1 %	0,5	0,5	0,5
Betriebstage	5	11	18	5	7	10
Benzinleistung	0,14	0,15	0,16	0,19	0,14	0,17
Benzin-Konzentration	18,5	19,5	22	24	17,5	19
Vergasung/Bl + Verg	---	10,5	---	---	9	7
% Vergasung/Einspritzung	---	1,8	---	---	1,8	1,6
Benzin Spez.Gew.	0,788	0,786	0,785	0,780	0,777	0,772
% - 100°	16	7,5	7	24	20	32
E.P.	160	147	159	177	151	140
% Aromaten	19,5	19,5	---	---	---	14
OS Res. Meth.	---	74	---	---	---	77
OS Mot.Meth.	---	70	---	---	---	---
Mot.Meth. + 0,12 Pb	---	88	---	---	---	---
b-Mittelöl						
Spez.Gew.	0,882	0,876	0,878	0,894	0,880	0,878
Anilinpunkt °C	+37,5	+37,5	+38	+23	+25	+26,5
Abbeginn	197	185	190	188	184	165
50 % punkt °C	235	230	233	242	227	226
E.P. °C	313	309	312	310	312	310
% Phenole	0,02	---	0,02	0,02	0,03	0,02
% Stickstoff	0,008	0,009	---	---	---	---

TITLE PAGE

42. Vorhydrierung mit Katalysatoren auf
Basis aktive Tonerde.
Prehydrogenation with catalysts
on activated alumina
carriers.

Frame Nos. 677 - 678

20. Juli 1940

677

1. Entwurf ✓

42) Vorhydrierung mit Katalysatoren auf Basis aktive Tonerde.
=====

Die Ergebnisse, die mit dem Al_2O_3 -Katalysator mit 6-10 % MoO_3 erzielt wurden, sind bereits zusammengestellt (vgl. Zusammenstellung Dr. Donath vom 14. Juli 1940).

In der anhängenden Tabelle sind kurze orientierende Versuchszusammengestellt, bei denen folgende Zusätze zur fertigen aktiven Tonerde, allein und in Kombination miteinander, hinsichtlich ihrer Refinationswirkung geprüft wurden: Cr_2O_3 , V_2O_5 , WS_2 , FeS , NiS .

Von den geprüften Kontaktoren besitzt lediglich der Kontakt $Al_2O_3 + 6NiS + 8WS_2$ (auf $600^\circ C$ im H_2 -Strom erhitzt) (Versuch Nr. 8) eine gute, aber für die Benzinierung des Mittelöls über 6434 noch nicht ausreichende Refinationswirkung: (% Phenole 0,13, % N 0,04).

Der Vergleich der Tippversuche 6, 7 und 8 ergibt, dass die Kombination $NiS-WS_2$ als Zusatz zur aktiven Tonerde der Kombination $FeS-WS_2$ hinsichtlich Phenol- und Stickstoffreduktion und Aufhydrierung des Mittelöls wesentlich überlegen ist.

1 Tabelle.

gez. Nonnenscher.

110621

Nr.	Kat.Nr.	Kat.-Zusammensetzung	Ofen	Ofen- volumen	Druck
1	6922	Al_2O_3 akt.	408 3 17./19.6.40	0,1	20
2	7669	Al_2O_3 + 10 WS_2 , $400^\circ H_2$	408 5 18./29.4.40	0,1	20
3	7670	Al_2O_3 + 10 WS_2 , $600^\circ H_2$	408 6 18./29.4.40	0,1	20
4	7719	Al_2O_3 + 20 FeS , $600^\circ H_2$	408 6 10./20.5.40	0,1	20
5	7722	Al_2O_3 + 10 V_2O_5 , $600^\circ H_2$	408 7 10./20.5.40	0,1	20
6	7672	Al_2O_3 + 12 FeS $600^\circ H_2$ + 8 WS_2 ,	408 2 10./20.5.40	0,1	20
7	7671	Al_2O_3 + 12 FeS $400^\circ H_2$ + 8 WS_2 ,	408 1 11./13.6.40	0,1	20
8	7721	Al_2O_3 + 6 NiS $600^\circ H_2$ + 8 WS_2 ,	408 8 10./20.5.40	0,1	20
9	6915	Al_2O_3 + 10 Cr_2O_3	408 5 17./19.6.40	0,1	20
10	7778	Al_2O_3 + 5 V + 5 Cr	408 6 17./19.6.40	0,1	20
11	7613	Al_2O_3 + 10 Cr + 1 Mo	408 8 17./19.6.40	0,1	20
12	7671 + 5058	$Al-Fe-W$ + 20% 5058	315 7./16.6.40	0,5	20

(27 April), Durchsatz 1,0, 3 cbm Gas/kg 425°C (22 MV)

Nr.	Temperatur °C	Anfangspunkt		%	%	%	Bemerkungen
		<-150	>150				
0.05	200	30,5	17	15	--	--	
0.1	200	33+	22+	16	4,0	0,3	
0.15	200	33+	22+	16	4,0	0,3	
0.2	200		27	19	7,8	0,3	
0.25	200		22	16	8,0	0,3	
0.3	200		24	12	8,1	0,3	
0.4	200	32,5	23	23,5	2,7	0,21	
0.5	200		34,5	30	0,13	0,04	
0.6	200	24,2	17	19	--	--	
0.7	200	25	17	20	--	--	
0.8	200	38	24	26	0,26	0,12	
0.9	150	29	20+	22	0,05	0,013	Einfluss von zugesetztem 5098 (vgl. Versuch 7)

TITLE PAGE

43. Betr. Vorhydrierung.
Remarks on prehydrogenation.

Frame Nos. 679 - 695

(43) Betr. Vorhydrierung.

Als Vorhydrierkontakt wird grosstechnisch bisher nur reines Wolframsulfid (Kat. 5058) verwendet. Die Versorgung der laufenden und neu entstehenden Anlagen mit diesem Kontakt würde bis Ende 1944 die Beschaffung von insgesamt rd. 2000 t Gelberde (WO_3) erfordern. Diese Mengen sind nicht zu erhalten. Die greifbaren und vom OKW zugesagten, sowie die in Form ausgebrauchter Kontakte zurückfliessenden Wolframmengen würden bereits Anfang 1941 nicht mehr zur Belieferung der Werke mit Kat. 5058 ausreichen. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, beschleunigt zu einem wolframfreien oder wolframarmen Vorhydrierkontakt überzugehen.

Als solcher erschien zunächst der verdünnte Wolframbkontakt 6719 (22 % WS_2 , 3 % NiS , 75 % FeS) auf Grund von Versuchen, geeignet die in den Jahren 1937/39 durchgeführt worden sind. Mit seiner Produktion ist in Lu Anfang 1940 begonnen worden. Er sollte erstmalig in Scholven grosstechnisch erprobt und dann, nach Aufbrauchen der vorhandenen 5058-Bestände, entsprechend unserem Kontaktversorgungsplan vom 25.1.40, in sämtlichen Werken eingesetzt werden, mit Ausnahme von Leuna, für das auf Grund der dortigen Versuchsergebnisse ein Kontakt mit 40 % WS_2 vorgesehen war, und von der Tieftemperaturhydrierung in Zeitz, die auf Kat. 5058 vorläufig nicht verzichten kann. Die Verwendung des Kontaktes 6719 ist indessen durch neuere Versuche in Frage gestellt, die ergeben haben, dass er mit der jetzt in Scholven anfallenden α -Mittelöl insbesondere in der

Stickstoffreduktion nicht durchhält. Seine Produktion musste infolgedessen eingestellt werden, obwohl dadurch die an sich schon wegen zunächst mangelnder Erzeugungsmöglichkeit knapp bemessene Versorgungsdecke sich noch mehr verkürzt.

Versuche, einen Tonerde-Molybdän-Vorhydrierkontakt zu entwickeln, mussten abgebrochen werden, nachdem das OKW auf Befragen erklärte, über die für den Sumpphasekontakt zugesagten Mengen hinaus keinerlei Molybdän bereitstellen zu können.

Ebenso musste die an sich erfolversprechende wesentliche Steigerung des Wolframgehaltes im Eisen-Wolfram-Kontakt als aus Versorgungsgründen nicht durchführbar aufgegeben werden.

Inzwischen ist ein Eisen-Wolfram-Nickel-Aluminium-Kontakt entwickelt worden, der in Bezug auf Stickstoff- und Phenolreduktion genügt, jedoch ein Produkt liefert, das den Benzinierungskontakt aus bisher unbekanntem Gründen trotzdem zum Abklingen bringt, allerdings weniger als das über 6719 hergestellte. Um die Versorgung der Werke mit Vorhydrierkontakt einigermassen zu sichern, wird dieser Kontakt jetzt technisch hergestellt. Die rasche Produktionswiederaufnahme ist um so mehr notwendig, weil die neue Kontaktfabrik, die in Pölitze oder Lu erstellt werden soll, und von der man ab 1.10.40 eine Produktion von zunächst 30 t/mo Vorhydrierkontakt erwartete, nicht termingerecht zum Anfahren kommt.

Nach dem bisherigen Versorgungsplan sollten 1940 540 t (darin 180 t für Betriebsreserven) hergestellt werden. Die Lieferung der Reserven kann notfalls bis 1941 hinausge-

schoben werden. Auch ist es möglich, dass der Bedarf sich dadurch etwas verringert, dass der eingebaute Kontakt 5058 eine längere Lebensdauer als vorgesehen entwickelt. Dem gegenüber steht unter teilweiser Verwendung der für Pölitz bestellten Apparate in Lt folgende Erzeugungsmöglichkeit 1940:

bisher hergestellt: 70 t (Verwendbarkeit fraglich)
noch zu erzeugen:

Juli/August:	60 t
Sept./Dezbr.:	<u>230 t</u>
	360 t.

Damit wäre die Versorgung der Werke gerade noch gesichert.

Der jetzt erzeugte Vorhydrierkontakt benötigt bei etwa gleichem Schüttgewicht 37 % mehr Wolfram und 25 % mehr Nickel als der Kontakt 6719. Auf Grund der hier vorliegenden Unterlagen ist anzunehmen, dass diese Mehrmengen sich beschaffen lassen.

gez. Hupfer.

682
[Handwritten signature]

Vorhydrierung.

Seit 1. Dezember 1939 sind in kleinen Öfen 75 Vorhydrierungsversuche ausgeführt worden. Davon dienten 35 Versuche zur Prüfung von 6719-Kontakten und zwar Partien der technischen 6719-Herstellung, ferner zur Aufklärung der Frage, warum diese Proben weniger gute Ergebnisse lieferten als frühere 6719 und zur Prüfung verschiedenartiger Herstellungsmethoden aus verschiedenen Rohmaterialien u. s. w. und zur Prüfung der Wirkung höherer Wolframsätze sowie Regenerationsmöglichkeiten für gebrauchte Kontakte.

3 Versuche wurden mit Molybdänzusätzen zum 6719 ausgeführt. In 28 Versuchen wurde versucht, den 6719 durch verschiedene andere Zusätze zu verbessern, wobei mit Al_2O_3 -Zusätzen gute Effekte erzielt wurden. Auf Grund dieser Beobachtung wurde der Kontakt 7745 mit 10 % Al_2O_3 entwickelt und geprüft. 1 Versuch: im 6719 Wolfram durch Molybdän zu ersetzen. 5 Versuche wurden mit Tonerde-Molybdän-Kontakte mit verschiedenen Molybdän-Konzentrationen und unter verschiedenen Fahrbedingungen geprüft. Diese Versuche mussten abgebrochen werden auf Grund einer Stellungnahme des O.F.W., wonach Molybdän selbst in den erforderlichen wesentlich kleineren Mengen statt Wolfram für den Vorhydrierungskontakt nicht in Frage kam. 1 Versuch wurde mit einem Tonerde- WO_3 -Kontakt ausgeführt, der schlechte Ergebnisse lieferte.

In 2 Versuchen wurde die Degeneration des 6434-Vorhydrierungskontakt-Ausbaues von Magdeburg geprüft.

vobli

Ausserdem wurden 22 Produktversuche mit 6719 und 5058 ausgeführt, die grösstenteils der Prüfung von Verarbeitungsöglichkeiten verschiedener Rohstoffe dienten (Brüx, Schlesien, Pölitza, Leuna Rohölkrackrückstand, Steinkohlenteer, Mattavaara-Torfteer (Schweden)).

Ferner wurden einige Versuche über aromatisierende Vorhydrierung mit 7019 ausgeführt.

In ca. 35 Versuchen wurden Produkte aus obigen Versuchen über 6434 bensiniert, um die Güte der Vorhydrierung zu prüfen, die durch die analytische Untersuchung der Vorhydrierungsprodukte (Anilinpunkt, Phenole, Stickstoff) nicht eindeutig erfasst wird. Eine grosse Zahl von Versuchen im Laboratorium waren der Nachprüfung und Verbesserung der analytischen Methoden gewidmet (v. Hüner, Fürst).

Die Versuche haben ergeben:

1.) Der Kontakt 5058 kann bei einer ganzen Reihe von Produkten, wie z.B. A-Mittelöl aus Brüxer Teer, aus estnischem Schieferöl, B-Mittelöl aus Rohölkrackrückstand aus Schlesischer Kohle und Ruhrkohle durch 6719 ersetzt werden, wobei bei guter Phenol- und Stickstoffreduktion B-Produkte mit relativ niedrigem Anilinpunkt erhalten werden, sodass die 6434-Benzine daraus bessere Oktanzahlen ergeben als aus 5058-Produkten. Die 6434-Benzinierung geht mit hoher Leistung (0,8 - 1,0/150^c Benzin) ohne Abklingen.

2.) Bei wasserstoffärmeren Produkten wie a-u-Mittelöl aus Teer, oder Steinkohleverflüssigungsmittelölen, wie sie jetzt z.B. in der technischen Hydrieranlage Scholven anfallen, ist die Raffinationswirkung des 6719 bei Durchsatz 0,8 und 250 at Gesamtdruck ungenügend und von Kontaktabklingen begleitet. Bei 200 at liegt die Vorhydrierwirkung auch bei Braunkohleverflüssigungsmittelöl Leuna an der Grenze des tragbaren. Kontakte mit 30 bis 44 % WS_2 statt 22 % dürften

aber diesen Anforderungen genügen.

3.) Tonerde-Zusatz zum 6719-Kontakt (Kontakt 7716 und 7745) gibt eine wesentliche Verbesserung der Raffinationswirkung und Hydrierwirkung des Eisen-Wolfram-Nickel-Kontaktes. Die damit aus Scholvenner Verflüssigungsmittelöl hergestellten Vorhydrierungs-B-Mittelöle lassen sich bei 21,5 MV über 6434 mit 150⁰ Benzol-Leistung 0,6 verarbeiten. Durch Waschen des Vorhydrierungsproduktes mit 50%-iger Schwefelsäure wird diese Leistung verbessert. 6434-Dauerversuche mit solchen Produkten liegen nicht vor.

4.) Bei Eisen-Wolfram-Nickel-Kontakten besteht offenbar eine annähernd lineare Beziehung zwischen Wolframmenge im Reaktionsraum und Aufhydrierung (Anilinpunkt). Eine klare Beziehung zur Raffinationswirkung konnte bisher nicht festgestellt werden.

5.) Bei Verwendung von Molybdän auf Tonerde wird gute Phenolreduktion (bei allerdings nicht vollständig ausreichender Stickstoffreduktion) schon bei wesentlich geringeren Raumkonzentrationen, z.B. 0,05 kg/Ltr. an Molybdän erreicht als bei Eisen-Wolfram-Kontakten, bei denen 0,3 kg/Liter schon die untere Grenze darstellen, auch wenn Al_2O_3 zugesetzt wird, das die Wolfram-Wirkung erheblich aktiviert. Wolframsäure statt MoO_3 auf Tonerde gab bei den bisherigen Versuchen schlechte Vorhydrierwirkung.

6.) Ein verdünnter Kontakt, der bei 200 at schlechtes Steinkohle- oder Braunkohle-Mittelöl bei erträglichen Durchsätzen verarbeitet, ist bisher nicht aufgefunden. Diese Anforderungen dürften von bisher entwickelten Kontakten nur von 5058 erfüllt werden, wenn der Durchsatz niedrig genug (schätzungsweise nicht über 0,5 bis 0,6) gewählt wird.

7.) Für die Entwicklung eines verdünnten Kontaktes, der extremen Anforderungen genügt, erscheint die Verwendung von aktiver Tonerde mit Molybdänsäuresatz (6-10 % MoO₃ mindestens) als Basis nach den bisherigen Erfahrungen aussichtsreich. Möglicherweise könnte auch eine Verdünnung des 6719-Kontaktes mit Tonerde-Molybdän statt mit Tonerde allein eine Verbesserung bringen.

8.) Der größte Übelstand bei den Tonerde-haltigen Kontakten ist die bei guter Phenolreduktion nicht ganz ausreichende Stickstoffraffination, die zwar zahlenmäßig vielfach nicht schlechter war als bei anderen Vorhydrierungskontakten, sich aber bei der 6434-Benzinierung störend auswirkte. Die Art der nicht abgebauten Stickstoffverbindungen scheint auf die Schädigung des 6434 von Einfluss. Ausserdem besteht offenbar eine Abhängigkeit der Stickstoffempfindlichkeit des 6434 in dem Sinne, dass dieser Kontakt bei stark aufhydrierten Mittelölen wesentlich mehr Stickstoff verträgt als bei schwächer aufhydrierten Produkten.

9.) Neben der Kontaktentwicklung wäre wichtig zu prüfen

- a) ob mit den vorhandenen Kontakten bei etwas geringerer Beanspruchung z.B. Durchsatz 0,6 bis 0,7 statt 0,8 ausreichende Raffination zu erzielen ist und
- b) ob bei Verwendung der jetzigen Kontakte durch zusätzliche chemische Raffination nicht ausreichend saubere Produkte für die 6434-Benzinierung zu erhalten sind.

G.L. Peters

686/ *[Handwritten signature]*

Bemerkungen zur Vorhydrierung.

Ende 1939 oder Anfang 1940 wurde gefordert, 5058 durch einen wolfram- und molybdänfreien Kontakt bzw. möglichst wolframarmen Kontakt zu ersetzen, da Molybdän überhaupt nicht und Wolfram nur in beschränkter Menge für Gasphasenkontakte vorhanden sei.

Bei den Erwägungen über diese Frage habe ich folgenden Standpunkt vertreten: Für Steinkohleverflüssigungsmittelöle, Bräuer-Teer-Mittelöl, Mittelöl aus estnischen Schieferöl und Mittelöl aus Krackrückständen ist 5058 aufgrund der z.Zt. vorhandenen Versuche ¹⁾ durch Kontakt 6719 (0,3 kg W/Ltr.) als Vorhydrierungskontakt ersetzbar. Da dieser Kontakt 250 atm H₂-Partialdruck benötigt, kommt er für Leuna nicht in Frage, es wird aber möglich sein, durch Erhöhung des Wolframgehaltes im 6719 einen Kontakt zu finden, der auch bei den Leunaer Druckverhältnissen 5058 ersetzen kann. Für die Herstellung von Dieselöl aus Braun- und Steinkohle-Produkten genügt 6719 nicht ²⁾. Halbtechnisch ist der Kontakt 6719 etwa 3/4 Jahr lang mit Mittelöl aus Schieferölteer befriedigend gelaufen, die mechanische Festigkeit ist nach diesem Versuch genügend.

In neu aufgenommenen Versuchen wurde zuerst ein Versuch mit Braunkohlemittelöl Me bei 200 atm durchgeführt und zwar mit Kontakt 7525 (0,4 kg W/Ltr.). Dieser Versuch lief mit guten Ergebnissen 1000 Std. ohne Abklingen ³⁾. Der Kontakt wurde zusammen mit vom 14.7.1940

- 1) Versuchsgrundlagen vergl. Zusammenstllg. Peters, Simon, v. Fünser.
- 2) Mit Mittelöl aus rhein. Braunkohle im 6 Ltr.-Ofen trat außerdem Kontaktschädigung ein. Rheinbraun stand damals aber nicht mehr zur Debatte, da der Bau der Anlage eingestellt war.
- 3) Nach einer Störung d. Ofen waren die späteren Zahlen nicht mehr befriedigend.

[Handwritten mark]

Kontakt 7360 (Mo auf Tonerde) nach Mo geschickt. Nach einer kürzlichen Mitteilung aus Leuna ist der Kontakt 7525 in der dortigen Kleinapparatur 6 Wochen lang mit konstanten Resultaten gelaufen.

Die weiteren Versuche mit den technisch hergestellten 6719-Chargen ergaben bei Scholvener Mittelbl Kontaktabklängen, das zunächst auf Mängel in der technischen Herstellung geschoben wurde. Da Scholven außerdem mitteilte, daß z. Bt. für einen 6719-Versuch nur ein Wasserstoffpartialdruck von 210 atm zur Verfügung stünde, wurde in einer Äußerung vom 16.4.40 vorgeschlagen, auch für Steinkohleverflüssigung zunächst den Kontakt 7525 (0,4 kg W/Ltr.) einzusetzen. Dies wurde jedoch abgelehnt, da dafür nicht genug Wolfram vorhanden sei. Überdies fiel ein Klein-Versuch, der in dieser Richtung unternommen wurde, unbefriedigend aus.

Inzwischen wurde durch Zusatz von Aluminiumsulfat vor der FeS-Fällung zum 6719 Verbesserungen derart erzielt, daß der Al-haltige 6719 bei der Vorhydrierung des heutigen Scholvener Mittels 3 - 5 Wochen konstant läuft und dabei Produkte mit höheren Anilinpunkten und besseren Phenolsahlen als der alte 6719-Kontakt liefert¹⁾. Die Weiterbenzinierung der vorhydrierten Produkte mit genügender Leistung in anderen Fällen ging in einzelnen Fällen aber auch schlecht. Eine Ofenfällung des Al-haltigen Kontaktes 7745 (ca. 0,4 kg W/Ltr.) ist nach Scholven geliefert und soll in Kombination mit 5058 zur Vorhydrierung verwendet werden. Durch Herausziehen von Proben nach dem 7745-Ofen soll die Wirkungsweise des Kontaktes laufend verfolgt werden.

1) Versuchsunterlagen vergl. Zusammenstellung v. 14.7.40
Bemerkung zur Vorhydrierung.

20. Juli 1940 Rth/Py.

Handwritten signature

Zum gegenwärtigen Stand der Vorhydrierungs-
kontaktversuche.

Vom Jahre 1937 ab wurden Versuche gemacht, den Wolframkontakt für Vorhydrierung durch einen gleichwertigen verdünnten und damit bei dem hohen Wolframpreis billigeren Kontakt zu ersetzen. Die Versuche führten zur Entwicklung des Eisen-Nickel-Wolfram-Kontaktes (6719) mit 22 % WS_2 , der bei seinem geringeren Schüttgewicht nur 15 % der Wolfram-Menge des konzentrierten Kontaktes enthielt und bei etwa 60° höherer Betriebstemperatur sowie nötigenfalls 20 % niedrigerem Durchsatz im allgemein ein Vorhydrierungsprodukt mit nur wenig niedrigerem Anilinpunkt ergab wie der konzentrierte Kontakt. Bei Braunkohlenverflüssigung schien ein etwas höherer Wolframgehalt des verdünnten Kontaktes günstig (Kontakt 7525).

Bei den erwähnten früheren Versuchen wurden auch eine größere Reihe von Kontakten untersucht, die in ihrer Zusammensetzung dem Eisen-Nickel-Wolfram-Kontakt ähnlich waren, die aber Kobalt, Molybdän, Titan und ähnliche Metalle anstelle von Nickel und Wolfram oder anstelle eines dieser Elemente enthielten. Wie in einer Zusammenstellung in Bericht Nr. 15 7311 vom 8. Januar 1940 gezeigt wurde, war keiner dieser Kontakte dem Eisen-Nickel-Wolfram-Kontakt überlegen. Es schien danach aber möglich, bei eintretendem Mangel an Nickel oder Wolfram das Nickel durch einen etwas kleineren Gehalt an Kobalt oder beide Metalle durch Molybdän bei gleichwertigen Kontakteigenschaften zu ersetzen. Neuere Versuche hierüber wurden nicht angestellt, da die Nickel- und Wolframvorräte für den verdünnten Kontakt ausreichend schienen, auch nachdem nach Kriegsbeginn eine Bewirtschaftung dieser beiden Metalle erforderlich geworden war.

Da infolge dieser Bewirtschaftung mit einer fabrikmässigen Herstellung des verdünnten Kontaktes begonnen wurde, zielten die in den ersten Monaten dieses Jahres angestellten Kleinversuche (vgl. Bericht 16 1221 vom 1. März 1940) in Richtung einer vereinfachten Herstellung des Kontaktes, mit dem Erfolg, dass sich das langwierige Auswaschen des Kontaktes bei geringem Magnesia-Zusatz als unnötig erwies, und dass die Verformbarkeit nötigenfalls durch Graphitzusatz

Ma 1941

ohne Verschlechterung der Kontakteigenschaften verbessert werden konnte.

Durch ledigliche Veränderung der Herstellungsweise konnten die Eigenschaften des verdünnten Kontaktes nicht mehr verbessert werden, ebenso gelang es nicht, den Kontakt befriedigend zu regenerieren. Während frühere Versuche nur ergeben hatten, dass das Eisensulfid im verdünnten Kontakt bis zur Hälfte durch Tonerde gleichwertig ersetzt werden kann (Bericht Nr. 161221), zeigten kürzliche Versuche, dass tonerdehaltige Kontakte bei geeigneter Herstellung (gleichzeitiger Fällung von Eisen und Aluminium) Mittelöle mit höherem und über längere Dauer konstanterem Anilinpunkt lieferten, und somit in ihrer Hydrierwirkung dem 6719 überlegen waren (z.B. Kontakt 7745 mit 10 % Tonerde).

Die Versuche mit tonerdehaltigen Kontakten werden zur Zeit fortgesetzt, da diese Kontakte geeignet erscheinen, gewisse Schwierigkeiten zu überwinden, die sich in letzter Zeit in der Benziniierungsstufe bei Scholvener Verflüssigung ergeben hatten, die auf veränderte Eigenschaften dieses Produktes in seinen höheren Fraktionen (geringerer Wasserstoffgehalt) zurückzuführen sind.

Aussichtsreich erschienen ferner zur Zeit zurückgestellte Versuche zur Entwicklung eines Vorhydrierungskontaktes auf Tonerdebasis. Nach dem bisherigen Stand sind Tonerde-Kontakte mit geringem Molybdängehalt ausgezeichnet in ihrer Raffinierwirkung, wogegen die Hydrierwirkung noch nicht ganz befriedigend war. Die so vorhydrierten Mittelöle machten infolge zu niedrigen Anilinpunktes bisher noch gewisse Schwierigkeiten in der Benziniierungsstufe. Wegen der Regenerierbarkeit dieser robusteren Tonerde-Kontakte und wegen der Möglichkeit, die Vorhydrierung über denselben mit höherem Durchsatz zu fahren, ist eine spätere Wiederaufnahme dieser Versuche wünschenswert.

gen. R e i t z

J. J. J.
69

Über den gegenwärtigen Stand der Vorhydrierungs-
Kontaktversuche.

Zweck der Vorhydrierung ist es, die an sich nicht zur Zufriedenheit benzinerbaren Mittelöle durch Reduktion der Phenole und Stickstoffverbindungen und gleichzeitig mehr oder weniger starke Aufhydrierung der Kohlenwasserstoffe der Benzinerung über 6434 zugänglich zu machen. Die Anforderungen, die an einen guten Vorhydrierungskontakt gestellt werden müssen, sind im Allgemeinen folgende:

- 1.) Herabsetzung des Stickstoffgehaltes auf unter 0,01 %
- 2.) Reduktion der Phenole auf unter 0,1 %
- 3.) Genügende Aufhydrierung des Mittelöles.

Von den bisher untersuchten Kontakten wird nur der 5058 (WS₂) im weiteren Rahmen diesen Anforderungen gerecht. Der hohe Preis des Wolframs und die Wolfranknappheit veranlassten eine Serie von Versuchen zur Herstellung eines guten Vorhydrierungskontaktes mit geringerem Wolfrangehalt. Der hierbei zunächst entwickelte 6719 (Eisen-Nickel-Wolframsulfid) mit 22 % WS₂ ergab mit wasserstoffreicheren Produkten befriedigende Resultate, bewirkte jedoch bei wasserstoffärmeren Mittelölen nicht genügende Phenol- und Stickstoffreduktion und ungenügende Aufhydrierung der Kohlenwasserstoffe. Auch die Erhöhung des WS₂-Gehaltes auf 30 % (7585) führte nicht zum gewünschten Erfolg. Durch teilweisen Ersatz des Eisens im 6719 durch aktive Tonerde wurde eine Reihe von Kontakten erhalten, die die Mängel des 6719 weitgehend nicht mehr aufweisen, deren Mittelöle jedoch bei der Benzinerung über 6434 nicht genügend gespalten werden.

Die Vorhydrierung mit Molybdän-Kontakten (7360) ergab gute Phenol- und Stickstoffreduktion, jedoch ungenügende Aufhydrierung der Kohlenwasserstoffe. Die erhaltenen Mittelöle liessen sich infolgedessen nicht befriedigend benzinieren.

Die Versuche, die zur Zeit gefahren werden, sind dahin gerichtet, durch Kombination von Eisensulfid, aktiver Tonerde und Ferrana möglichst verdünnte Wolfram- bzw. Molybdänkонтakte von etwa der gleichen Güte zu entwickeln wie 5058.

gez. La j u s

M 10704

69

W. W. W.

Vorhydrierung.

Der Zweck des Vorhydrierens ist, ein der Benzinierung zugängliches Mittelöl zu erhalten, welches sich über dem Kontakt 6434 verarbeiten lässt, d.h. Aufhydrierung und Raffination des Mittelöles, wobei der Stickstoff- und Phenolgehalt auf 0,01 bzw. 0,1 % herabgesetzt werden.

Diesen Anforderungen ist zuerst 5058 gerecht geworden. Wegen Wolframangel sind die Eisen-Nickel-Wolfram-Kontakte entwickelt worden. Aus den Versuchen ist ersichtlich, dass man mit 6719 (75% Eisen, 3 % Nickel, 22 % Wolfram) A- und B-Mittelöle aus Steinkohle und Steinkohlenteer, Bräcker Teer, mitteldeutscher und rheinischer Braunkohle, Rohölkrückständen und estnischem Schieferöl aufhydrieren kann und dass sie dann ohne Schwierigkeiten über 6434 benzinisiert werden können. Man kann diese Versuche ohne Abklingen fahren, wenn ein Wasserstoffdruck von mindestens 250 at eingehalten wird und ein Durchsatz von 0,8 kg/ltr.Kontakt/Std. nicht überschritten wird. Bei höherem Durchsatz (1,0) besteht die Gefahr, dass die Phenolreduktion ungenügend wird. Das Einspritzprodukt muss geschwefelt werden.

Aus dem heutigen Echolvenen Sumpphasemittelöl, welches in den höheren Fraktionen wasserstoffärmer ist als das frühere, werden über 6719 bei 250 at nur ungenügend aufhydrierte Mittelöle erhalten. Kontakte mit mehr Nickel- bzw. Wolfram-Gehalt brachten ebenfalls nicht eine genügende Mittelölaufhydrierung. Kontakte, die ausser den Bestandteilen des 6719 (teils mit höherem Nickel-Wolfram-Gehalt) auch aktive Tonerde enthielten, brachten sehr gute Aufhydrierung des wasserstoffärmeren Mittelöles und gute Phenolreduktion (nur bei gemeinsamer Fällung von Aluminium neben Eisen), ohne wesentliches Abklingen des Kontaktes.

Mit verschiedenen dieser Tonerde-Kontakte wurden in der Vorhydrierung sahlenmässig dieselben Ergebnisse erhalten (Anilin-punkt, Phenole, Stickstoff). Die Benzinierung dieser Mittelöle über 6434 verlief jedoch bisher in manchen Fällen wider Erwarten nicht

W. W. W.

ohne Abklingen des Kontaktes und ergab schlechtere Benzinleistung. Ein Grund kann bisher noch nicht angegeben werden.

Mit einem Kontakt, der aus 32 % Al_2O_3 , 34 % FeS , 4 % H_2S , 30 % WS (gemeinsam gefällt) besteht, wurde (der Kontakt war 50 Tage in Betrieb) ein Mittelöl mit Anilinpunkt $+30^\circ$, 0,005 % Phenolen und 0,01 % Stickstoff erhalten. Das Mittelöl liess sich mit Durchsatz 1,5 bei 235 at Wasserstoffpartialdruck gut über 6434 benzinieren, mit Leistung 0,90 wurde diesgerechtes Autobenzin erhalten (Oktanzahl Research-Methode 76, Motormethode 73). Zur Zeit werden Vorhydrierungsversuche mit Ton-Kontakten fortgesetzt. Ein Zusatz von 10 % Terrana zum akt. Tonkontakt bringt keinen Vorteil mit sich. Ein Versuch zur Vorhydrierung von Raschig-Teer ist angefahren worden.

ges. T r o f i m o v

20. Juli 1940/Pr.

693

J. W. W. W.

Über die Vorhydrierung.

Im Herbst 1937 habe ich unter der Leitung von Dr. Simon mit den Versuchen zur Herstellung eines mit FeS verdünnten WS₂-Kontaktes begonnen, der bei gleicher Raffinationswirkung eine geringere Hydrierwirkung als 5058 geben sollte, um bei weiterer Benzinierung des dabei gewonnenen Mittelöles ein Benzin mit höherer Oktanzahl zu bekommen. Ausgehend von dem Kontakt 6525 (80 FeS + 20 WS₂) wurde durch geringe Zusätze einer dritten Komponente und durch Abänderung der Herstellungsweise versucht, zu einem brauchbaren Kontakt zu kommen.

Anfang Januar 1938 ist der Kontakt 6719 als ein den gestellten Anforderungen entsprechender Kontakt erkannt worden. Dabei hatte sich gezeigt, dass die darin enthaltenen geringen Mengen NiS die Aktivität des Kontaktes stark steigerten und zwar nur in dem Fall, wenn das Ni als Ni-Ammoniumoxalat (in Ammonoxalat gelöst) in die Paste von FeS + Gelbsalz eingebracht wird. Zugabe von Ni vor dem Gelbsalz oder als anderes Salz (Carbonat, Acetat) oder eine gemeinsame Fällung mit Eisen führte zu bedeutend schlechteren Kontakten. Dieser Kontakt 6719 wurde von der Kontaktfabrik Lu für den halbertechnischen Versuch mit estnischem Schieferöl hergestellt.

Im weiteren Verlauf wurde versucht, durch Abänderung der FeS-Fällung zu aktiveren Kontakten zu kommen. Das gefällte FeS ist amorph und geht erst bei der Behandlung mit H₂S bei 400°C, die zur Zersetzung des Gelbsalzes in WS₂ notwendig ist,

in das kristalline FeS über. In dieser Form ist das Kontaktpulver auch erst in der Pillenpresse zu verarbeiten. Wir versuchten auf verschiedene Weise, zu einem aktiven kristallinen FeS-Kontakt zu kommen, die Versuche verliefen aber negativ. Aus der Literatur ist es bekannt, dass CoS, NiS, MnS, UO_2 in besonderer Form als kristalline Niederschläge in wässrigen Lösungen bei Zusatz von verschiedenen organischen Aminen, also bei einem bestimmten p_H , dargestellt werden können. Auch MoS_3 lässt sich in schönen Kristallen durch Zersetzung von dem Doppelsalz Piperidinsulfid- MoS_3 mit schwacher Salzsäure in der Kälte erhalten, obwohl durch saure Zersetzung des Ammoniumsulfomolybdats nur amorphes MoS_3 erhalten wird. Die Herstellung von FeS auf ähnliche Weise ist bis jetzt aber noch nicht gelungen. Im August 1938 wurde das Hauptgewicht in der Kontaktentwicklung auf die Herstellung eines Aromatisierungskontaktes gelegt und sämtliche anders laufenden Versuche eingestellt. Nach der Entwicklung des 7019 im Oktober 1938 wurde das Interesse für die Vorhydrierung als nicht mehr vorhanden angesehen, da die Aromatisierung die Benzinierung ersetzen sollte. Es wurde hauptsächlich die Herstellung des Trägers für 7019 in Lu entwickelt. Sogar die Werke haben die Bestellungen für 6434 zurückgehalten und auf den kommenden Aromatisierungskontakt gewartet.

Durch den Ausbruch des Krieges wurden die bestehenden Möglichkeiten für die Belieferung der Werke mit Kontakten von den höheren Stellen überprüft und die Notwendigkeit eines verdünnten Vorhydrierungskontaktes erkannt. Am 15. Dezember 1939 wurde, fassend auf den Versuchen von 1938,

aus Berlin der telefonische Befehl zur Herstellung von 6719 für Scholven als Vorhydrierungskontakt gegeben. Bei der Prüfung der hergestellten Sendung für Scholven stellte es sich heraus, dass dieser Kontakt für das jetzige Scholvener Produkt ungenügend ist und in seiner Aktivität stark abnimmt. Es wurde dann versucht, durch Einführung einer weiteren Komponente die Refinationswirkung und die Beständigkeit des $\text{FeS-WS}_2\text{-NiS}$ -Kontaktes zu erhöhen. Gleichzeitig wurde gemeinsam mit Dr. Donath versucht, den für Dehydrierung entwickelten $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ -Kontakt in der Vorhydrierungsstufe zu verwenden. Kontakt 7360 zeigte eine gute Wirkung, war aber noch nicht vollständig befriedigend. Geringe Zusätze an Cr, Ni, Co, Zn, Mg führten auch nicht zu wesentlich besseren Kontakten. Andere Träger für MoO_3 , wie ZnO , MgO , Silicagel, waren auch lange nicht so gut wie aktive Tonerde. So wurde deswegen versucht, durch Zusatz von Al_2O_3 oder MgO zu FeS ein ^{en}beständigeren Kontakt zu erhalten. Kontakt 7745 lieferte dann ein Produkt mit besserer Aufhydrierung, besserer Phenolreduktion und gleicher Stickstoffentfernung als bei 6719. Das erhaltene Produkt lässt sich aber nur mit einer erniedrigten Leistung über 6434 benziniieren. Es wird jetzt versucht, durch weitere Abänderungen, wie Zusatz an Uransulfid, Borphosphat, Terranz, zu einem besseren Kontakt zu kommen.

gez. v. Fünser.

TITLE PAGE

44. Vorhydrierungs-Versuche mit Kontakten auf Tonerdebasis.
Prehydrogenation experiments with contacts on alumina carriers.

Frame Nos. 696 - 697

Hochdruckversuche
Oett/Lu 558

20. Juli 1940/Pr.

696/ *Milner*

(44) Vorhydrierungs-Versuche mit Kontakten auf Tonerdebasis.
=====

Die anhängende Tabelle enthält Werte, die bei der Vorhydrierung mit Steinkohleverflüssigung bei 250 Atm H_2 bei Durchsatz 1,0 kg/Ltr. und Stunde über Tonerde-Kontakt mit je 10 % W_2O_3 , Cr_2O_3 und MoO_3 erhalten wurden.

Es zeigt sich, dass mit Mo, trotz geringerer Raumkonzentration an Schwermetall im Reaktionsraum im b-Mittelöl die stärkste Aufhydrierung, beste Phenol- und Stickstoffentfernung stattfindet.

Es ergibt sich ferner bei allen drei Kontakten, dass oberhalb ca. $450^\circ C$ die Aufhydrierung schwächer wird. Die Phenol- und Stickstoffentfernung ist im Gegensatz zur Aufhydrierung bei $500^\circ C$ besser als unterhalb $450^\circ C$.

Mit Tonerde-Mo-Kontakt erhaltenes b-Mittelöl liess sich über 6434 verarbeiten; das bei $425^\circ C$ erhaltene b-Mittelöl gab gegenüber den bei höheren Temperaturen vorhydrierten etwas schlechtere Leistung. Nach einer praktisch verlustfreien Wäsche mit 50 % H_2SO_4 gab es aber die gleiche Leistung wie die anderen.

gez. Oettinger.

1 Tabelle.

Milner

Kontakt	7515 Al ₂ O ₃ + 10% W ₂ O ₃	g Wo/litr. = 60		
Ausgangsmaterial	Steinkohleverflüssigung			
Druck H ₂ Atm	250	250	250	250
Temperatur °C	425	443	500	500
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0 mit Rück- führung
Benzinkonzentration %	11	14	34	21
Benzin				
Anilinpunkt °C	+ 29	+ 31	+ 19	+ 11
% -100°C	32	43	20	18
Endpunkt °C	150	130	155	161
Oktanzen, Res.-Meth.	--	75	--	81
b-Mittelöl				
Anilinpunkt °C	-18,5	-13	-16	-20
% Phenole	1,99	0,1	0,016	0,005
% Stickstoff	--	0,17	0,04	--

Tabelle.

697

g Mo/Ltr. = 40	6915 Al ₂ O ₃ + 10% Cr ₂ O ₃		g Cr/Ltr. = 50	7424 Al ₂ O ₃ + 10% MoO		g Mo/Ltr. = 47
Abzweigung	Steinkohleverflüssigung			Steinkohleverflüssigung		
250	250	250	250	250	250	250
500	425	443	500	425	443	500
1,0 mit Rück- führung	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
21	8	11,5	33	13	17	40
11	+ 6	+ 8	+ 5	+ 29	+ 24	+ 17
	--	15	26	50	38	32
	155	141	167	125	136	152
	--	70	--	--	72	
-20	-34	-23	-36	+6	+ 7	+ 2
0,005	8	0,8	0,008	0,015	0,005	0,006
--	0,46	0,4	0,029	0,011	0,007	0,009

TITLE PAGE

45. Vorhydrierung mit 5058 und verdünnten
Molybdän- und Wolfram-Kontakten.
Prehydrogenation with 5050 and
diluted molybdenum and tungsten
catalysts.

Frame Nos. 698 - 701

(45) Vorhydrierung

mit 5058 und verdünnten Molybdän- und Wolfram-Kontakten.

In der Tabelle sind nach fallendem Wolfram- bzw. Molybdängehalt geordnet die Ergebnisse von Vorhydrierungsversuchen mit Steinkohleverflüssigungs- und Braunkohleverflüssigungsmitteln¹⁾ aufgetragen. Die entsprechenden Werte enthält auch die Abbildung 1 und 2. Aus diesen Kurvenblättern ist ersichtlich, dass der Hydrierungsgrad (Anilinpunkt) bei den aufgeführten Kontakten¹⁾ von der Molybdänkonzentration an Molybdän bzw. Wolfram abhängt, dass jedoch beim Affinationsgrad (Stickstoff- und Phenolgehalt) der Einfluss des Verdünnungsmittels bzw. Trägers so stark ist, dass manche verdünnten Kontakte bessere Phenolreduktion geben als 5058. Für die Entfernung des Stickstoffs ist die Wirkung des Trägers von grosser Bedeutung, die Wirkung ist aber ebenso wie bei der Phenolreduktion an das Vorhandensein einer Mindestmenge an Molybdän oder Wolfram gebunden.

ges. Peters

ges. Donath

1 Tabelle.

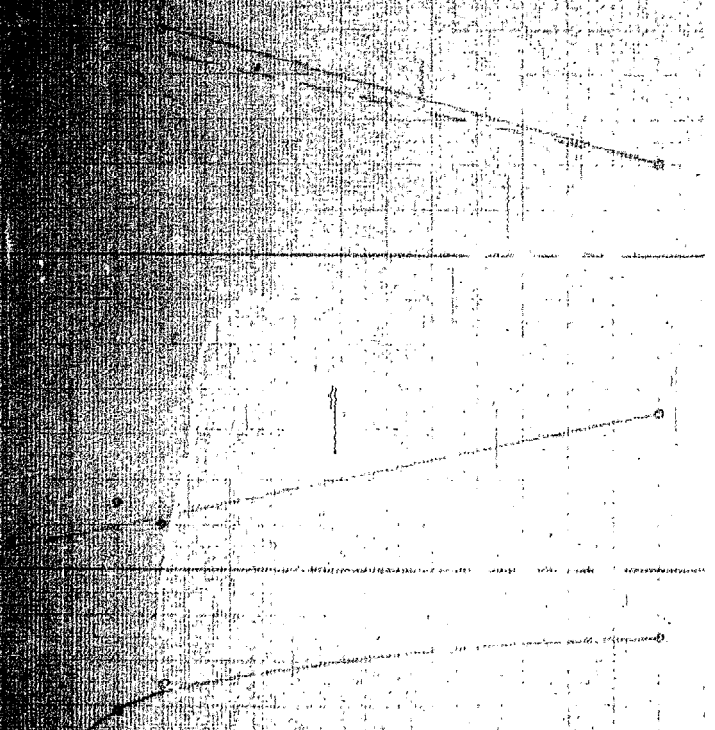
2 Kurvenblätter

1) In der Zusammenstellung Günther 167381 vom 6.6.1940 sind einige Katalysatoren angeführt, die Ausnahmen von dieser Regel bringen.

17039

Kat.-Nr.	Zusammensetzung	kg W bzw. Mo je Liter Vol.	SWINGVOLE, VOL			ZUSAMMENSETZUNG IN		
			A. Pkt. b-M. 01 %	% Phenole	% N	A. Pkt. b-M. 01 %	% Phenole	% N
5058	WS 2	2,0	40-48	0,07	0,004	58	0,03	geseh. 0,002
7025	FeS-WS ₂ -N18	0,4	-	-	-	+ 46	0,1	0,005
7745	FeS-Al ₂ O ₃ -N18 (56-10 - 30 - 4)	0,4	ca. 35	0,02	0,01	-	-	-
6719	FeS-N18 (75-22 - 3)	0,3	29	0,03	0,02	+ 45	0,1	0,01
7424	Al ₂ O ₃ -MoO ₃ (90 - 10)	0,07	+ 6	0,012	0,011	-	-	-
7360	Al ₂ O ₃ -MoO ₃ (94 - 6)	0,04	- 6	0,005	0,01	32	0,005	0,015
7603	Al ₂ O ₃ + MoO ₃ + N1 (92 - 6 - 2)	0,04	-	-	-	32	0,02	0,009
7776	Al ₂ O ₃ + MoO ₃ (99:1)	0,007	-	-	-	25	0,86	0,12
Ausgangs- material		-	-18	15	1,0	+ 18	18	0,4

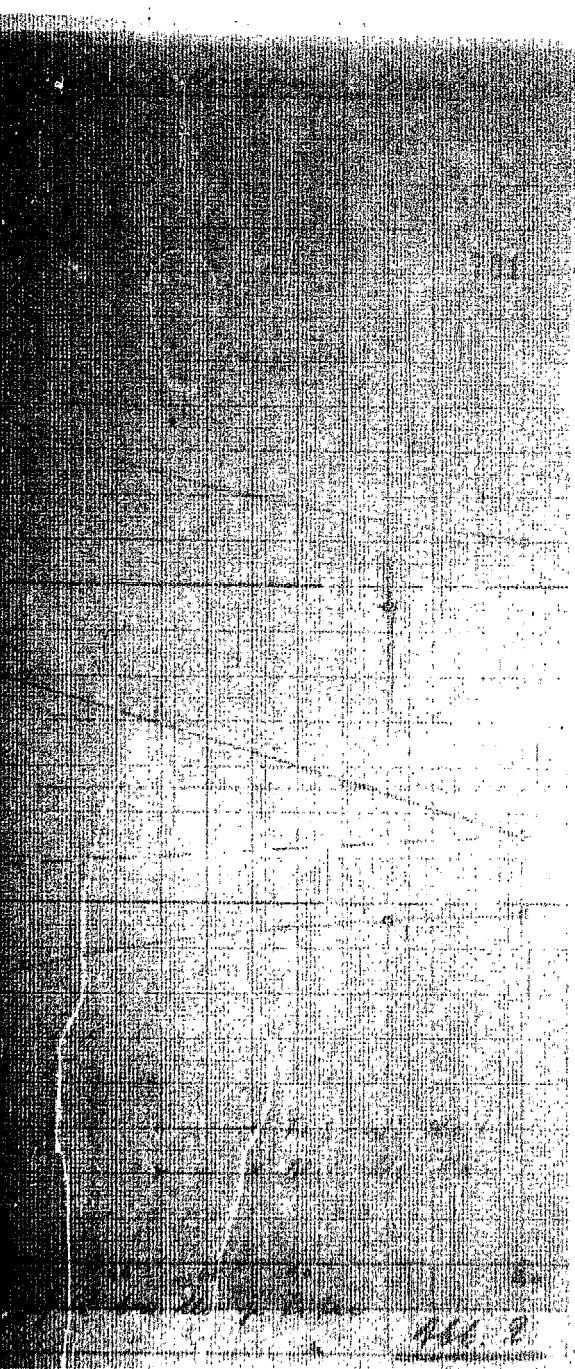
17



○ Fe. S. - 10 - 100 - 1000
 ○ Al. O₃ - 10 - 100 - 1000

Al. O₃ - 10 - 100 - 1000

188.1



1911. 21

TITLE PAGE

46. Bemerkungen zur Vorhydrierung.
Remarks on prehydrogenation.

Frame Nos. 702 - 705

14. Juli 1940/Pr.

46) Bemerkungen zur Vorhydrierung.

702

Aus der Tabelle I ergibt sich, dass sich mit Kontakt 6719 folgende Produkte verarbeiten ließen: ^{x)}

- 1.) A-Mittelöl aus estnischem Schieferöl
- 2.) A-Mittelöl aus Brüxer Teer
- 3.) Suspensions-Mittelöl aus Lagunillas Rohölkrackrückstand
- 4.) Verflüssigungsmittelöl aus Scholven (alt)
- 5.) Verflüssigungsmittelöl aus schlesischer Kohle.

Bei der Vorhydrierung von A + S-Mittelöl aus Steinkohlen^{teer} Auguste Viktoria wurde Abklingen des 6719-Kontaktes beobachtet.

Bei Braunkohle-Verflüssigungsmittelöl (Me) war die Vorhydrierung mit 6719 bei 200 at ungenügend. Ein Versuch mit Kontakt 7525 (30 % WS_2 statt 22 %) ging jedoch 1000 Stunden ohne Abklingen. Der Kontakt wird z.Zt. von Leuna selbst geprüft

Bei Verflüssigungsmittelöl aus rheinischer Braunkohle ging die Vorhydrierung mit 6719 im kleinen Ofen gut, im 6 Ltr.-Ofen wurde bei 10-tägigem Fahren die Kontaktaktivität verschlechtert.

In Tabelle II sind neuere Kontaktversuche zusammengestellt, woraus sich folgendes ergibt:

Mit dem jetzigen Scholvener Mittelöl, das in den oberen Fraktionen gegenüber früher wasserstoffärmer ist, wurde bei der

^{x)} Vgl. Zusammenstellung: Vorhydrierungskontakt 6719/Ps 16 443 i/
16.4.40

6719-Vorhydrierung Kontaktabklängen beobachtet. Konstante Vorhydrierungswerte ergeben jedoch auch mit dem jetzigen Scholvenner Verflüssigungsmittelöl FeWNI-Kontakte mit Al_2O_3 -Zusatz.

Die Aufhydrierung ist gegenüber 6719 besser. Die Phenolreduktion ist gut. Die Stickstoffgehalte der Mittelöle liegen bei 0,01.

Die Benzinierung ging in einzelnen Fällen mit genügender Leistung, in anderen Fällen aber auch schlecht.

Bei Nachschalten von 5058 (oder evtl. auch 6719) bei der Vorhydrierung oder durch geeignete Behandlung des Vorhydrierungsproduktes mit Schwefelsäure dürften die Benzinierungsschwierigkeiten zu beseitigen sein. Diese Fragen müssen jedoch noch durch Versuche geklärt werden. Versuche mit Steinkohlenteermittelöl und Mittelöl aus Brüxer Teer sind angefahren.

gez. Peters

gez. Simon

gez. v. Fünser.

Anlagen:
2 Tabellen

Tabelle 1

Vorhydrierung verschiedener Produkte

Einspritzprodukt	A-Mittelöl aus estnischem Schieferöl	Mittelöl aus Braunkohle-verflüssigg. Merseburg	3-Mittelöl aus rheinischer Braunkohle	4-Mittelöl aus Te...
Apperatur	Groß-App.	250 com-Ofen	250 com-Ofen	250
Siedegrenzen °C	165-360	68-314	-325	215
Anilinpunkt °C	+ 9	+ 17,5	-14	+ 1
Phenole %	20	17,7	26,6	25
Stickstoff %	0,1	0,4	1,1	1,5
Vorhydrierung				
Druck atm	249	200	250	250
Temperatur °C	390-422	408-416	430	425
Durchsatz	0,8	0,8	0,8	0,8
CS ₂ -Zusatz %	-	0,75	1	0,7
Anfall spez. Gew.	0,810			0,8
% -150°C	10			16
-190	20	37	26	16
Anilinpunkt MI	+ 69	+ 43	+ 22	+ 4
% Phenole MI	0,03	<0,1	0,2	0,0
% Stickstoff MI	<0,01	0,01	0,009	0,0
Benzinierung 6434	Groß-App.	50 com-Ofen	50 com-Ofen	50
Druck atm	249	200	250	250
Temperatur °C	365-391	385	415	382
Durchsatz	1,0	1,5	1	2
% Benzin -150°C	69	75	70	63
-180°C				
Leistung -150°C	0,75/180°	>1,0/180°	0,63/180°	1,0
-180°C				
Bemerkungen Vorhydrierung	ca. 250 Tage ohne Abklingen	> 40 Tage	10 Tage. Ein Versuch im 6-Ltr.-Ofen zeigte Kontakt abklingen	28 ohne kl.
Benzi-nierung	ca. 250 Tage ohne Abklingen	8 Tage	20 Tage	200 der Abk.

Mittelöl aus Lager	B-Mittelöl aus Jagunillas Rehül-Krack- Rückstand	B-Mittelöl aus Steinkohlever- flüssigung Scholven	B-Mittelöl aus schlesischer Kohle, Castel- lengo-Abwehr	A-S-Mittelöl aus Steinkoh- lenteer, au- guste Virto- ria
250 com-Ofen	250 com-Ofen	6 Ltr.-Ofen	250 com-Ofen	250 com-Ofen
204-355 + 27,5 0,1 0,3	204-355 + 27,5 0,1 0,3	-325 -15 15 0,7	161-312 -16,5 17 0,74	140-329 -38 6,7 0,80
250 432-440 0,8 0,75	250 432-440 0,8 0,75	250 429 0,8 0,75	250 432-442 0,8 0,75	250 425-433 0,6 0,75
0,850 5 12 + 33 0,005 ?	0,850 5 12 + 33 0,005 ?	22,5 28,5 0,03 ?	0,862 14,5 37,0 + 26 0,13 0,03	0,894 6,0 17,0 + 15 0,003 0,00
50 com-Ofen	50 com-Ofen	50 com-Ofen	50 com-Ofen	50 com-Ofen
250 392 2	250 392 2	200 400 1,5	250 400 1,5 417 2,0	200 400 1,5
62	62	65	53 67	43
1,1/150°	1,1/150°	1,0/180°	0,86/180° 1,2/180°	0,6/150°
24 Tage ohne Ab- klingen	24 Tage ohne Ab- klingen	27 Tage ohne Ab- klingen	33 Tage ohne Ab- klingen	18 Tage schwaches Abklingen
8 Tage ohne Ab- klingen	8 Tage ohne Ab- klingen	4 Tage	8 Tage 14 Tage	schwaches Abklingen

Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Fe

Kontakt-Nr.	6719		6719		7716		
Zusatz FeS	75		75			34	
WS ₂	22		22			30	
NiS	3		3			4	
Al ₂ O ₃	0		0			32	
kg WS ₂ /m ³	407		407			555	
kg W-Metall/ltr.	0,3		0,3			0,4	
% WS ₂ -Bedarf von 5058	15,1		15,1			20,6	
Verflüss.-Mittelöl	alt	neu redestilliert		neu redestilliert			
Ofen	6 Ltr	200 oom		200 oom			
Vorhydr. nach Tagen	27	1	5	11	2	20	33
Temperatur °C	429	434	434	434	434	434	434
Durchsatz	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
% O ₂ -Zusatz	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,7
Anfall Spez.Gewicht		0,846	0,872	0,872	0,854	0,866	0,8
% -150°C		14	10	12	11	12	11
% -180°C	22,5	28	23	28	28	22	22
Anilinpunkt MI	28,5	30,5	21	21	33	29,3	30
Phenole MI	0,03	0,07	0,04	0,01	0,04	0,04	0,0
Stickstoff MI	?		0,017		0,02		0,0
Benzinierung Druck atm	200				250	250	250
nach Tagen					9	16	25
Temperatur °C	400				391	408	408
Durchsatz	1,5				1,5	1,5	1,5
Anfall Spez.Gewicht					0,780	0,756	0,7
Bi % -150°C							
% -180°C	65				65	66	58
Leistung -150°C					0,90	0,91	0,7
-180°C	1,0/180°						
Bemerkungen Vorhydr.:	27 Tage ohne Abklingen		Abklingen		33 Tage konstant		
Benzi- nierung:	4 Tage				25 Tage schwaches Abklingen. Das Vorhydr.M'öl von 18-33 Tg. gab nur Bi-Leistung 0,4		
Ofen/Blatt		328 /3349			329/3292		8/3352

Fe-W-Ni- und Fe-W-Ni-Al₂O₃-Kontakt, bei 250 sth.

706

		7735			7745			7745 techn. Paß 1-40		7745 techn.	
		32			56			56		56	
		35			30			30		30	
		5			4			4		4	
		28			10			10		10	
		588			516			591		591	
		0,44			0,39			0,43		0,43	
		21,8			19,1			21,9		21,9	
		neu redestilliert			neu redestilliert			neu redest.	neu nicht redest.		
		200 ccn			200 ccn			200 ccn	1 Ltr.		
		8	24	32	2	15	23	1	4	10	
		434	434	434	434	434	434	434	434	434	
		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	
		0,75	0,75	0,75	1	1	1	1	1	1	
		0,846	0,862	0,860	0,854	0,862	0,860	0,838	0,852	0,870	
		16	15	12	14	11	14	33	23	15	
		30	22	27	27	24	26	46	35	---	
		36,5	36	40,5	37	35	41	39,5	30,8	30,8	
		0,004	0,004	0,025	0,022	0,01	0,005			0,013	
		0,013	0,006	0,013	0,011					0,014	
		250	250	250	250	250	250			250 250	
		8	10		2	9	6			2 3	
		406	426		413	413	416			408 425	
		1,5	1,5		1,5	1,5	1,5			1,5 1,5	
		0,790	0,804		0,786	0,786	0,796			0,830 0,840	
		46	37		54	47	41			33 28	
		0,67	0,56		0,69	0,58	0,56			0,5 0,42	
		32 Tage konstant			23 Tage ohne Abklingen			ist a.Zt. konstant			
		10 Tage schwaches Abklingen			6 Tage abklingen					ungeeignet raffiniert	
		15/3322		7/3363	1/3368	5/3400	329/3388	2/3415			

TITLE PAGE

47. Vorhydrierung mit Katalysatoren auf
Basis akt. Tonerde.
Prehydrogenation over
catalysts on activated
alumina carriers.

Frame Nos. 706 - 708

700

J. J. J.

(47)

(46)

Vorhydrierung mit Katalysatoren auf Basis akt. Tonerde.

**Zusammenfassung der bisherigen
Ergebnisse.**

In der anhängenden Tabelle sind die Ergebnisse mit einigen der bisher geprüften Vorhydrierungskatalysatoren auf Basis Tonerde zusammengestellt.

Versuche Nr. 9 und 10 zeigen, dass Al_2O_3 -Katalysator mit 6-10 % MoO_3 in 1 Liter-Ofen bei 230-250 atm H_2 Scholvener Mittelöl bei 425° mit Durchsatz 1,0 auf einen Stickstoffgehalt von 0,01 % bringen. Dabei fallen ca. 15-20 % Benzin -150° am. Das Mittelöl vom Anilinpunkt +6° liess sich mit 6434 direkt bensinieren (bei 20 MV Leistung 0,6 -150°), doch ist der Stickstoffgehalt für den Dauerbetrieb wohl etwas zu hoch, eine Wäsche mit 50%iger Schwefelsäure verbesserte die Bensinierbarkeit wesentlich und wahrscheinlich ausreichend für Dauerbetrieb.

Versuch Nr. 6 zeigt, dass 7360 in 0,5 Liter-Ofen Leuna-Verflüssigungsmittelöl bei Durchsatz 1,0 und 180 atm H_2 28 Tage ohne Abklingen auf β -Mittelöl mit Anilinpunkt 32° und 0,015 % N bringt. Der Stickstoffgehalt des β -Mittelöles von 0,015 % ist für die 6434-Bensinierung etwas zu hoch, er kann mit 5 % Schwefelsäure von 60-70% Konzentration auf 0,009 % erniedrigt werden. Katalysator 7360 mit 2 % Ni-Zusatz gab direkt ein Mittelöl mit 0,009 % Stickstoff.

Die angeführten Tonerde-Katalysatoren geben bei der Vorhydrierung Mittelöle mit weit niedrigerem Anilinpunkt als z.B. 5058 oder auch 6719 bei hervorragend guter Phenolreduktion aber nicht völlig befriedigenden Stickstoffgehalt. Obwohl eine Entfernung des Stickstoffs durch Wasche mit verdünnter Schwefelsäure (50-70%ig) möglich ist, scheint gegenwärtig doch die Entfernung des Stickstoffs in Vorhydrierungsmittelöl von der Grössenordnung 0,01 % auf etwa 0,005 % durch Aufhydrierung vorteilhafter. Man würde so zu Mittelölen kommen, die den jetzt mit 5058 erhaltenen im Wasserstoffgehalt ähnlicher sind. Bei der Bensenierung mit 6434 sind hinsichtlich Wärmetönung etc. dann nur unwesentliche Änderungen gegenüber der 5058-Vorhydrierung zu erwarten.

Eine derartige Aufhydrierung und Verminderung des Stickstoffgehaltes scheint nun durch Zufügung von etwa 10-20 % 5058 (z.B. am Ende oder in der Mitte der Öfen) möglich. Wie die Tippversuche Nr.1-3 in der anliegenden Tabelle zeigen, ist der Stickstoffgehalt des Mittelöles bei Verwendung eines $Al_2O_3 + 1\% MoO_3$ -Kontaktes 0,12 % und sinkt durch Zufügung von 10 bzw. 20 % 5058 Pillen auf 0,05 bzw. 0,02 %, also auf 40 bzw. 17 % seines Wertes. Die Verwendung dieser Katalysatorkombination hätte den weiteren Vorteil, dass kein neuer Katalysator gebraucht wird und kein neues Wolframbückgewinnungsverfahren ausgearbeitet werden müsste.

Nach Versuchen mit
Dr. C. tinger
Dr. Honnenmacher
Dr. v. Müffling

gez. Donath

1 Tabelle

Messung - Verflüssigungen - Mittelöl (P 1251), Durchschnitts 1,5, 3 cbm Gas/kg, 425° (22 MV), 180 atm H₂-Druck

Id. Nr.	Ofen / Ber.	Ofen. Vol.	Kat. Z'stamm G.	Kat. Nr.	Ap. -150	>150	% -150 Phen.	% I	Bemerkungen
1	408/1.17/19.6.40	0,1	Al ₂ O ₃ +1%MoO ₃	7776	37	25	0,96	0,12	Einfluss von zugesetzten 5058
2	408/2.	"	ato.+ 10% 5058	7776/5058	37	31,5	0,024	0,05	
3	408/2.21/23.6.40	"	" + 20% "	"	42	37	0,004	0,02	h-M'Ol über 6434 im 0,1 ltr. Ofen Leistung 0,7 - 150
4	408/5.27.5.-2.6.40	"	Al ₂ O ₃ +6% MoO ₃	7360	35	31	0,05	0,024	
5	308 31.10.-10.11.39	0,5	"	7360	37,5	30	0,004	0,008	
6	(Z'stills. 8.2.40) 315/ 7.2.-4.3.40 (Z'stills. 28.3.40)	0,5	"	7360	38	32	0,005	0,015	28 Tage völlig konstant (N-Gehalt geht mit 5% H ₂ SO ₄ 60%ig auf 0,009 %)
7	Z'stills. 155641 v. 7.5.40	1,5	Al ₂ O ₃ +6 MoO ₃ + 2 % Ni	"	37	32	0,02	0,009	

Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl Scholven (1271) D'stz 1,0, 3 cbm Gas/kg, 425° (22 MV)

8	Z'stills. 155641 v. 7.5.40	1,5	Al ₂ O ₃ + 6 MoO ₃ (+ 22 % Ni)	"	+17,5	-12	11,0	0,015	0,015	200 atm H ₂ 0,8% Vers.
9	"	1,0	Al ₂ O ₃ + 6MoO ₃	7360	+ 6	- 6	22,8	0,005	0,010	230 " " 4 % "
10	"	1,0	" + 10MoO ₃	7424	+ 30	+ 6	15	0,012	0,011	250 " " 1,5% 16 Tage ohne Abklingen

TITLE PAGE

48. Verbesserung des 6719 durch verschiedene Zusätze. Vorläufige Mitteilung.
Improvement of 6719 by various additions.

Frame Nos. 709 - 714

Fit. Dr. Hörtel
1. Juni 1940

④ Verbesserung des 6719 durch verschiedene Zusätze.

Vorläufige Mitteilung.¹⁾

Aus dem heutigen Scholvener Sumpphasemittelöl werden über den Eisen-Ni-W-Kontakt (6719) bei 250 Atm. nur ungenügend aufhydrierte Mittelöle erhalten (vgl. Tabelle I). Es zeigte sich, daß auch älterer (labormässig hergestellter) 6719 nicht besser hydrierte. Auch durch verschiedene Methoden des Auswaschens bzw. Verwendung reiner Reagenzien von Merck wurde kein genügend hydrierender Kontakt erhalten (vgl. Tabelle I).

Kontakte mit mehr Ni- bzw. W-Gehalt brachten ebenfalls nicht eine genügende Mittelöl-Aufhydrierung²⁾. (Vgl. Tabelle II).

Kontakte, die ausser den Bestandteilen des 6719 (teils mit höherem Ni-W-Gehalt) auch noch Al_2O_3 enthielten, brachten sehr gute Aufhydrierung des Mittelöls und gute Phenolreduktion, aber nur, wenn das Al_2O_3 gemeinsam mit dem Fe gefüllt war. Zusatz von Al_2O_3 in Form von käuflicher Tonerde (Siulini) bzw. von reaktionsfähiger Tonerde (von Stöwener) war bei den bisherigen Versuchen ungenügend. (Vgl. Tabelle III).

Aus dem Diagramm geht hervor, dass die Aufhydrierung, gemessen am Anilinpunkt des gesamten Anfallproduktes (der des B-Mittelöls über $180^{\circ}C$ ist im allgemeinen um ca. $2^{\circ}C$ höher) innerhalb des untersuchten Bereiches nicht in erkennbarem Ausmass eine Funktion der Wolfram-Konzentration im Kontakt ist. Klar zu ersehen ist an Hand des Diagramms nur der starke Einfluss des Zusatzes von Aluminium in Form von Al-Salz zur Fe-Lösung. (Gemeinsame Fällung).

1) Die Versuche werden fortgesetzt.

2) Der Kontakt 7525 mit 30 W und 5 Ni hat sich inzwischen für Braunkohle-Verflüssigungsmittelöl bei 200 Atm. als brauchbar erwiesen.

16738

nen ist anhand des Diagramms nur der starke Einfluss des Zusatzes von Aluminium in Form von Al-Sala zur Fe-Lösung. (Gemeinsame Fällung).

- 1) Die Versuche werden fortgesetzt.
- 2) Der Kontakt 7525 mit 30 W und 5 Ni hat sich inzwischen für Braunkohle-Verflüssigungsmittelöl bei 200 Atm. als brauchbar erwiesen.

-2-

16738

710

- 2 -

Der Phenolgehalt im Mittelöl ist, entsprechend den Anilinpunkten, bei den 6719-Kontakten schlecht, bei dem Kontakt mit gefälltem Ton gut bis sehr gut.

Bei den Stickstoffgehalten im Mittelöl erfüllten jedoch die mit gefälltem Ton hergestellten Kontakte nicht ganz die auf Grund von Anilinpunkt und Phenolreduktion gestellten Erwartungen¹⁾. Mit der Weiterverarbeitung der Anfallprodukte von diesen Kontakten über 6434 wurde erst jetzt begonnen. Das Produkt von Kontakt 7697 (Tab.III) liess sich nicht ohne Abklingen benziniieren. Das Produkt von Kontakt 7716 (Tab.III) hingegen lässt sich vorläufig (48 Stunden) sehr gut benziniieren. Ein abschliessendes Urteil hierüber kann erst später gegeben werden.

gez. Günther.

Gemeinsam mit:
Dr. Peters
Dr. Grasel
H. Trofimow
Dr. v. Fünser
Dr. Anthes
Dr. Scheiner
Dr. Fürst

1) Eine Parallele hierzu bildet der Kontakt 7360 (akt. Toner 6% MoO₃).

Phenole

6719-Kontakte

Kontakt	kg WS ₂ cha Kat.	Ofenblatt	zu Beginn		nach 3 Tagen		nach 7 Tagen		nach 21 Tagen		M ₂ /Tag
			AP ⁰	Phenole	AP	Phenole	n	A.F.	Phenole		
6719		3349	27	0,07	17,0	0,03			(2418)	2	
"		3064	30,5	0,04	21,0	0,14	11	18,5	0,03	4	0,017
	360	3252	29,0	0,00	19,0	0,02	11	16,0	0,50	11	0,011
	399	3236	27,5	0,07	20,0	0,10	16	17,0	0,17	15	0,007
	403	3338	30,0	0,03	23,0	0,07	7	21,0	0,03	15	(2586)
	404	3237	26,0	0,03	12,0	0,13	5	12,0	0,13	7	-
	403	3256	19,0	0,10	12,5	0,48	5	12,5	0,48	-	-
	404	3305	27,0	0,10	17,0	0,18	5	17,0	0,18	-	-
	405	3258	9,0	0,31	-	-	2	12,0	0,20	-	-
7709		3260	20,0	0,14	-	-	3	15,0	0,26	-	-
7706		3259	29,0	0,012	23,5	0,01	14	20,0	0,23	-	-
7707		3274	-1,0	0,69	-	-	-	-	-	-	-
7712		3287	24,0	0,008	22,5	0,264	8	18,0	0,40	-	-
7724		3298	29,0	0,03	22,5	0,07	10	20,0	-	-	-
7730		3323	18,0	0,15	-	-	2	15,0	-	-	-
7696		3252	2,5	0,006	-	-	-	-	-	-	-

Kontakte der Zusammensetzung des 7525 und 7675:

Kontakt	Kg WS ₂ / ohm Kkt.	Ofen- blatt	Zu Beginn		nach 5 Tagen		nach 11 Tagen		N ₂ /Max		
			A.P.	Phenole	A.P.	Phenole	A.P.	Phenole			
7525	510	3223	35,0	0,03	24,0	0,28	30	22,0	0,10	0,026	30
7701	506	3276	25,0	0,14	19,5	0,27	8	19,0	0,19	-	-
	561	3317	27,0	0,19	17,0	0,50	5	17,0	0,50	-	-
	611	3326	30,0	0,13	25,0	0,06	11	22,0	0,24	-	-
	590	3284	15,5	0,21	-	-	2	10,0	0,33	-	-
	534	3299	18,0	0,07	-	-	2	19,0	-	-	-
	486	3295	20,0	0,08	-	-	3	7,5	-	-	-
7730	514	3307	21,0	0,20	20,0	0,29	5	20,0	0,29	-	-
7675	940	3243	} nur mit Braunkohle geprüft; geht gut.								
7675	940	3296	}								

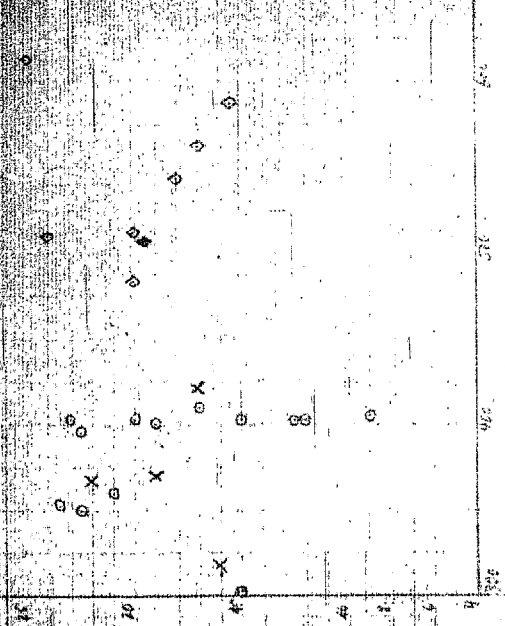
Fe-Ni Kontakte unter Einsatz von Ton

Tabelle III

Kontakt No.	kg WS ₂ / cm ² Kontaktblatt	Zu Beginn		nach 5 Tagen		nach n Tagen		M ₂ /Tag
		A.P.	Phenole	A.P.	Phenole	n	A.P.	
7705	318	3281	0,43	-	-	4	16,0	-
7757	368	3327	0,02	26,5	0,004	8	22,0	0,008
7758	557	3355	-	-	-	-	-	-
7744	369	3336	-	-	-	2	18,5	Druckdifferenz
7752	420	3344	0,02	17,0	0,04	-	-	-
7760	552	3356	-	-	-	-	-	-
7697	578	3270	0,05	35,5	0,037	22	32,5	0,023
7716	445	3292	0,11	32	0,023	31	32,0	0,003
7738	640	3324	0,001	-	-	4	36,0	0,000
7739	588	3322	0,02	38,0	0,003	15	36,0	0,014
7745	590	3348	0,014	36,0	-	-	-	-
7750	406	3343	0,10	-	-	2	15,0	0,06
7743	368	3334	0,009	24,0	0,07	9	22,0	0,43

abgestellt
weger Druck-
differenz
0,013
- 14

10 - CIV. RIGHTS
11 - CIV. RIGHTS
12 - CIV. RIGHTS
13 - CIV. RIGHTS
14 - CIV. RIGHTS
15 - CIV. RIGHTS
16 - CIV. RIGHTS
17 - CIV. RIGHTS
18 - CIV. RIGHTS
19 - CIV. RIGHTS
20 - CIV. RIGHTS



Deutsche Forschungsgemeinschaft
Postfach 101553, D-50001 Köln

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

TITLE PAGE

49. Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittel über Eisen-Wolfram-Kontakt.
Prehydrogenation of coal liquefaction middle oils over iron-tungsten catalysts.

Frame Nos. 715 - 718.

49 Vorhydrierung
=====

von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Eisen-Wolfram-Kontakt.
=====

In beiliegender Tabelle sind die Ergebnisse der Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven über 5058, Eisen-Wolfram-Kontakt, und Ferrerde-Eisen-Wolfram-Kontakt 7716 und anschließender Benzinierung und zum Vergleich die Verarbeitung von Sumpffase-Mittelöl aus schlesischer Kohle über 6719/6434 gegenübergestellt.

Aus diesen Zahlen ist folgendes zu erssehen:

1.) Mit Kontakt 6719 wurde bei früheren Versuchen bei guter Phenolreduktion ein B-Mittelöl mit Anilinpunkt 28,5 erhalten (gegenüber Anilinpunkt 40 bei 5058), das sich über 6435 mit Durchsatz 1,5 gut benzinieren liess. Die erzielte 180°-Benzinleistung war dabei, bei einer um 8° höheren Temperatur, nur 10 % kleiner als bei der Benzinierung von 5058-B-Mittelöl (Leistung 1,0 gegenüber 1,1).

2.) Inzwischen haben sich die Eigenschaften des Scholvenverflüssigungsmittelöls insofern verändert, als die höher siedenden Fraktionen wesentlich wasserstoffärmer sind. Die Fraktion 280-310° hat jetzt Anilinpunkt -42° gegenüber -25° im Jahre 1938. Das neue Produkt konnte über Kontakt 6719 nicht ohne Abklingen gefahren werden (Spalte 3). Der Anilinpunkt des B-Mittelöles sank innerhalb von 8 Tagen von + 28 auf + 19°. Der Phenolgehalt stieg dabei von 0,01 auf 0,13 %.

3.) In der Kleinapparatur (10 ltr.-Ofen) aus schlesischer Kohle hergestelltes Verflüssigungsmittelöl konnte über

6719/6434 ohne Schwierigkeit mit guter Leistung verarbeitet werden (Spalte 5).

4.) Durch Zusatz von aktiver Tonerde zum Kontakt 6719 sind nun Kontakte entwickelt worden (z. t. Dr. v. Fünser), die auch das wasserstoffärmere Produkt ohne wesentliches Abklingen verarbeiten. Mit dem Kontakt 7716 (32 Al_2O_3 , 34 FeS, 30 WS_2 , 4 NiS) wurde aus dem jetzigen Scholvenner Mittelöl über sechs Wochen ein B-Mittelöl, 180°C vom Anilinpunkt ca. + 30°C erhalten. Die Benziniierung dieses Produktes verlief mit Leistung 0,80 4 Wochen ohne Abklingen.

5.) Die Herstellung des Kontaktes 7716 stieß in der Kontaktfabrik auf Schwierigkeiten (lange Filtrations- und Waschkdauer). Es wurde deshalb versucht, Kontakt mit geringeres Tonerdegehalt herzustellen.

6.) Mit verschiedenen dieser Tonerdekontakts wurden in der Vorhydrierung z. B. nachfolgend dieselben Ergebnisse erhalten (Anilinpunkt, Phenole, Stickstoff). Die Benziniierung dieser Mittelöle über 6434 verlief jedoch bisher in manchen Fällen wider Erwarten nicht ohne Kontaktabklingen und ergab z. B. Vorhydrier- schlechtere Benzolleistung (Kontakt 7749). Mit diesem Kontakt ist auch ein größerer Ofen mit 1 ltr. Kontakt angefahren worden. Der Versuch gab bei Durchsatz 0,8 bisher zehn Tage konstant ein Mittelöl mit Anilinpunkt 32°C. Der Stickstoffgehalt des B-Mittelöles von anfänglich 0,005 % (gut) ist inzwischen auf 0,014 % gestiegen.

7.) Für Scholven ist auf Grund dieser Versuchsergebnisse zu empfehlen, in der für den 6719-Versuch vorgesehenen

Kammer nur einen Ofen mit 6719 zu füllen und vorläufig in dem zweiten Ofen 5058 zu belassen, um die Produktion nicht zu stören. Die Wirkung des 6719-Ofens wäre durch Herausziehen von Proben zwischen den beiden Öfen ständig zu prüfen.

gez. Peters.

gez. Günther

gez. Simon

gez. Donath

Anlage:

1 Tabelle.

Tabellen

718

Benzinherstellung in zwei Stufen aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl					Zum Vergleich schles. Kohle
Kontakt Einspr. Produkt	5058/6434 alt	6719/6434 alt	6719/6434 neu	7716/6434 neu	6719/6434 K 1174 S'W-öl vom Ofen 451 red. auf 3 % Ru
AP/spez. Gew.	8/856	8/856	+1/872	+ 1/872	-4,5/-
180/210	0/888	0/888	-6/898	-6/898	-7/-
210/230	-17/940	-17/940	-22/950	-22/950	-32,5/940
240/270	-25/978	-25/978	-42/984	-42/984	-25,5/972
280/310	325	325	330	330	312
Endpunkt °C					
Vorhydrierung	(Scholv.)	(Donath)	(Peters)	(Peters)	(Peters)
	6 Ltr. Of.	250 ccm-Of.	250 ccm-Of.	250 ccm-Of.	250 ccm-Ofen
Druck at	250	250	250	250	250
Temp. °C	392	429	432	432	433/442
Durchsatz	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
AP Mi	+ 40	28,5	28	15	31
Phenole Mi	ca. 0,03	0,03	0,01	0,13	ca. 0,02
N Mi	ca. 0,009	?	0,013	0,011	0,011
% Bi -180° im Anfall	ca. 35	ca. 22,5	26	24	22
Benzinierung	(Simon)	(Simon)	(Peters)	(Peters)	(Peters)
Druck at	200	200	250	250	250
Temp. °C	392	400	408	408	400/417
Durchsatz	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5/2,0
AP B-M'öl °C	42	33	38	38	38/35
Bi-Leistung	1,10	1,00	0,80	0,80	0,86/1,21
Gesamt-Leistg.	0,56	0,47	0,43	0,43	0,43/0,49
Ges.-Vergsg.	ca. 8%	ca. 8%	ca. 7%	ca. 7%	10,4/11,7
Bemerkungen		Benzinie- rung nur 4 Tage ge- fahren, dann mit Durch- satz 2,0 irrever- sibel ab- gerutscht	Das Pro- dukt wur- de nicht benzi- niert	Benzinie- rung kon- stant. Versuch ist 4 Wo- chen ge- laufen	1) N nur nach Dunes be- stimmt. Benzinierung konstant.