

Tabelle.

Vorhydrierung verschiedener

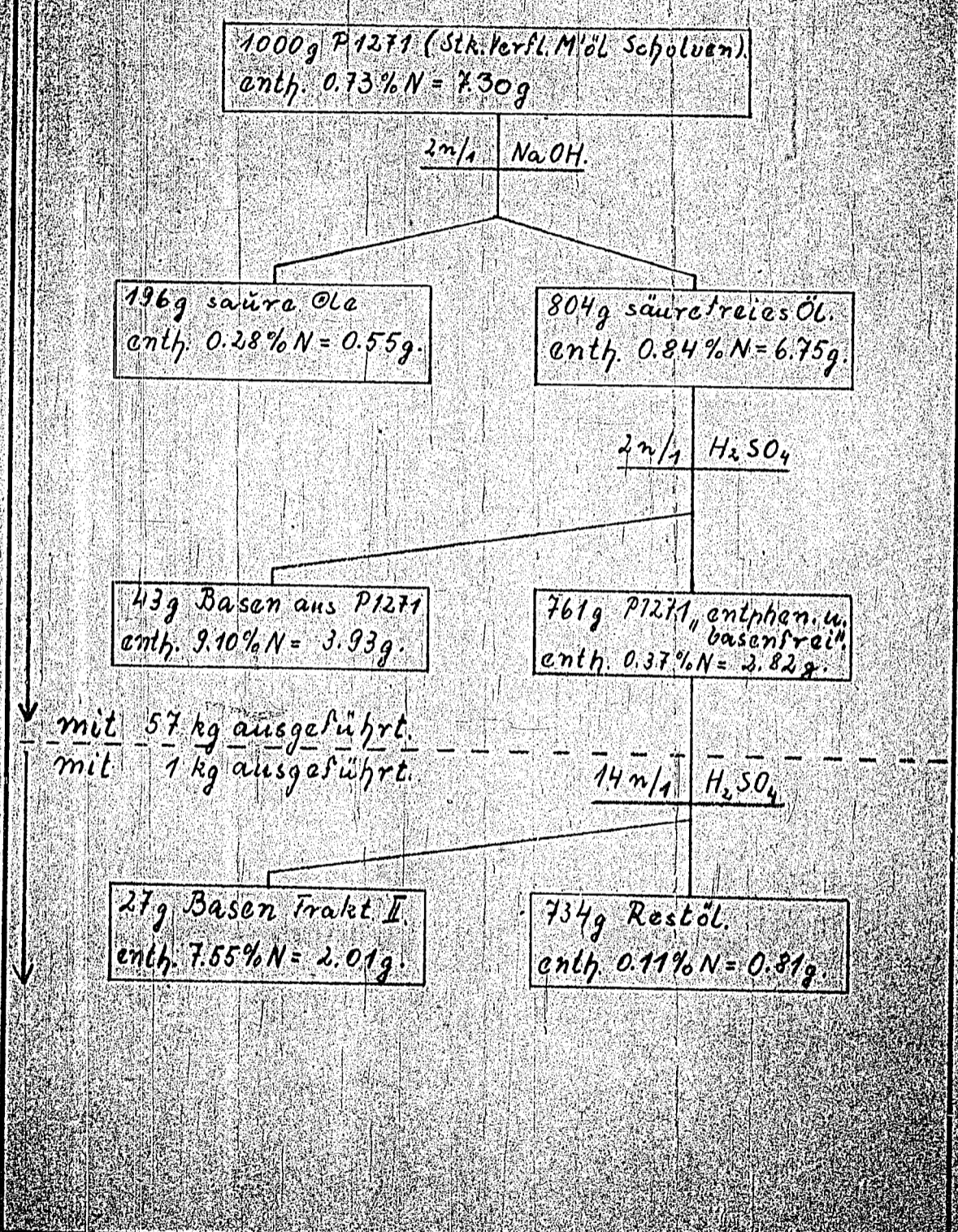
Spalte	1	2	3
Betriebstag	1 - 3.	-	4 - 8
Ausgangsprodukt	P 1271	P 1271	P 1271 entphan. und basenfrei
Spez. Gewicht Anfall	0,848	0,856	0,870
Anilinpunkt	46	42	48
Benzin -150°C : % 1. Anfall	9	14	0
spez. Gewicht	0,775	0,770	-
Anilinpunkt I/II	39/42	37/41	-
Siedebeginn	95	85	-
% -100°C	6	34	-
% -110°C	45	57	-
% -120°C	72	81	-
% -150°C	96	98	-
Siedeende	159/98	156/99	-
% Paraffine	6	3	-
% Naphthene	91	93	-
% Aromaten	3	4	-
% Ungesättigte	0	0	-
OZ Motor	67,0	71,0	-
Motor + 0,09 % Pb	85,0	-	-
Motor + 0,12 % Pb	86,0	-	-
Jodzahl	-	0,5	-
Mittelöl $>150^{\circ}\text{C}$: % 1. Anfall	91	86	100
Anilinpunkt	48	44	48
% Ausgangsprodukt im P 1271	100,0	100,0	0,0
gibt bei P 1271 ... % Bi -150	9,0	14,0	0,0
Bemerkungen	Das verwendete P 1271 ist etwas arm an tiefsiedenden Mittelölanteilen. Deshalb wird nur wenig Benzin erhalten u. dies mit ziemlich schlechter Oktanzahl	Ergebnisse mit einem anderen P 1271 (Ähnliche Zahlen wurden als Kalkulationsunterlagen benutzt)	

Tabelle.

verschiedener Öle aus P 1271.

2	3	4	5	6	7	8	9
-	4 - 8	9 - 13	14 - 20	21 - 22	23 - 27	28 - 29	30 - 32
P 1271	P 1271 entphen. und basenfrei	saure Öle aus P 1271	P 1271 entphen. und basenfrei	Basen aus P 2171	P 1271 entphen. und basenfrei	P 1271 entphen.	P 1271
0,856 42	0,870 48	0,804 44	0,880 39	0,824 28	0,878 40	0,882 39	0,866
14	0	64	0	40	0	1	
0,770 37/41	-	0,774 40/42	-	0,780 30/45	-	-	-
85	-	95	-	94	-	-	-
34	-	6	-	6	-	-	-
57	-	47	-	42	-	-	-
81	-	71	-	68	-	-	-
98	-	94	-	96	-	-	-
56/99	-	161/98	-	160/98	-	-	-
3	-	6	-	15	-	-	-
93	-	92	-	67	-	-	-
-	-	2	-	18	-	-	-
-	-	0	-	0	-	-	-
-	-	66,5	-	66,5	-	-	-
-	-	84,5	-	84,0	-	-	-
-	-	86,0	-	85,5	-	-	-
0,5	-	0,4	-	5,5	-	-	-
86	100	36	100	60	100	99	93
44	48	49	39	25	40	39	42
100,0	0,0	19,6	0,0	4,3	0,0	8,0	7,0
14,0	0,0	12,5	0,0	1,7	0,0	0,8	7,0
Frässe mit anderen Ähn- lichen als relations- anlagen (...)			Kontakt ist durch die Periode 9-13. Betriebs- tag deutlich ge- schädigt (Vgl. Spalte 3).				siehe Spalte 1 u. 2

*Zufabereitung von Stank-Verfl.-M'öl in saure Verbindungen,
Basen und Restöl. 221*



mit 57 kg ausgeführt.
mit 1 kg ausgeführt.

TITLE PAGE

48. Verarbeitung von Vakuumdestillat aus
Abstreifschweröl bei 600 atm über festangeordneten
Kontakt 8376 auf Dieselöl mit tiefem Stockpunkt.
Working of vacuum distillate from stripper
heavy oil at 600 atm. over solid-bed catalyst
for Diesel oil with lowpour point.

Frame Nos. 228 - 232

Hochdruckversuche
La 558

2. C

H. J. Simon f.
Günther
21. Juli 1932. Gr/Pf.
Kotter

228

Verarbeitung von Vakuumdestillat aus Abstreiferschweröl
bei 500 at über festangeordneten Kontakt 8376 auf Dieselöl
mit tiefem Stockpunkt.

48

Zusammenfassung

85%iges Vakuumdestillat läßt sich im Vergleich zu Original-
Abstreiferschweröl mit etwa doppelter Neuleistung spaltend hydria-
ren. In einem ca. 10-wöchigen Versuch konnte Vakuumdestillat aus
Abstreiferschweröl von Ka 804 aus schlesischer Kohle über den Tod-
erde-Wolfram-Nickel-Kontakt 8376 mit Durchsatz 0,6 bis 1,0 auf
Dieselöl mit tiefem Stockpunkt ohne Kontaktabklängen verarbeitet
werden. Im gleichen Durchgang wurden aus dem fast farblosen Anfall-
produkt ca. 60% Dieselöl mit Cetanzahl 45 und Stockpunkt unter -60°
bei ca. 6,2 Vergabung auf Einspritzung erhalten. Bei Durchsatz 0,8
und $434-460^{\circ}$ beträgt die Neuleistung bis 330° ca. 0,50. Eine
10 kg-Probe eines derartigen Dieselöles mit den in der Tabelle ent-
haltenen Eigenschaften ging an das RLM zur Begutachtung.

Durch Rückführung der Anteile $>330^{\circ}$ geht die Leistung und damit
die Dieselblausäure zurück, während die Cetanzahl etwas verbessert
wird. Die Vergabung verringert sich bei Rückführung auf 2,4 %, während der Stockpunkt des Dieselöles praktisch unverändert bleibt.
Erhöhung der Temperatur auf $450-468^{\circ}$ und des Durchsatzes auf 1,0
bringt noch Spaltungsverbesserung, jedoch ist bei dieser Temperatur
das Optimum der Hydrierung bereits überschritten, was sich auch in
der beginnenden Ausscheidung von Gasen bemerkbar macht.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Günther
" Rotter
DCh. Trofimow
Dr. Schiffmann
" Fürst.

gez. Graßl

Versuchsverlauf.

Bei früheren Spaltversuchen mit Abstreiferschweröl von Ka 804 aus K 1242 über festangeordneten Kontakt 8376 bei 600 st wurde günstigstenfalls Mittelölleistung 0,35 erhalten. Im Anfallprodukt schieden sich erhebliche Mengen feste Aromaten (Coronen) aus, wodurch es nötig war, die Ausgangsleistung regelmäßig zu spülen, um sie freizuhalten.

Das Abstreiferschweröl wurde im Vakuum auf ca. 15% Rückstand destilliert und vergleichsweise zu nicht vakuumdestillierten Produkt spaltend hydriert.

Das Einspritzprodukt hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	: 0,2
Pastes	: 0,04
Asche im Ganzen:	0,002 %
s-Asphalt i.G.:	0,7%
spez. Gew.:	1,062/20°
Beginn:	342°
- 325°	: 0
- 350°	: 3,0
BH	: 97,0

Vakuumgledkurve:

12 mm

Beginn	: 189	
-225°	: 30,2%	1,025/40°
-275°	: 87,9%	1,037/60°
-325°	: 98,0%	1,040/90°
		(-318°)

Elementaranalyse:

C	: 88,69
H	: 8,15
O	: 2,39
N	: 0,72
S	: 0,05

G H/100g O : 9,8

Der Versuch wurde in einem 200 cm-Ofen bei 600 stü ausgeführt, der zunächst bei 250 at mit Steinkohlemittelöl auf Vorhydrierung lief. Nach einigen Tagen wurde auf Vakuumdestillat umgestellt und mit Durchsatz 0,6 und 22-23 mV (425 bis 442°) gefahren. Das fast farblose Anfallprodukt hatte ca. 83% bis 350°, was einer Neuleistung bis 330° von 0,36 entspricht. Das Mittelöl bis 350° hatte Anilinpunkt + 53° und ein daraus hergestelltes Dieselöl (Fraktion 190-320°), Cetanzahl 43 und Stockpunkt - 62°C. Die Raffination war gut, denn im Anfallprodukt waren nur noch 0,04% Phenole enthalten.

In weiteren Versuchsverlauf wurde der Durchsatz auf 0,8 und die Temperatur auf 22,5 - 24 mV erhöht, wodurch die Neuleistung bis 330° auf 0,50 anstieg. Bis 330° hatte das Anfallprodukt ca. 62% und die Fraktion 180-330°, Stockpunkt - 50°. Ebenso wie bei der Mittelölvorhydrierung mit diesem Kontakt findet, auch hierbei prak-

tisch keine Aufspaltung zu Benzin statt, denn das Anfallprodukt enthält bis 180° nur ca. 6%. Das Benzin hat nur 2% Aromaten bei Anilinpunkt + 42.

Bei diesen Bedingungen lief der Versuch etwa 3 Wochen ohne Abklingen und gab im Durchschnitt 60% Dieselöl mit Cetanzahl 45 und Stockpunkt unter - 60°. Die Dieselöle zeigen nach kurzem Stehen sehr geringe Ausscheidung eines bräunlichen Körpers, der sich leicht abfiltrieren läßt. Aus einem Sammelprodukt wurden 10 kg eines Dieselöles für das RLM hergestellt, das die in der Tabelle enthaltenen Eigenschaften besitzt. Durch Behandlung mit 1% Terrana bei 100° und 2-maliges Filtrieren wurde ein fast farbloses Dieselöl erhalten, das beim Stehen klar blieb.

Der Ofen wurde dann auf Rückführung über 330° zunächst 3:1 umgestellt. Der Einfluß des Rückführproduktes zeigt sich in einer Spaltungsverminderung; die Neuleistung - 330° sank auf 0,42 und die Dieselölausbeute auf 54,5% ab. Die Dieselölqualität wurde durch Rückführung der Anteile über 330° etwas verbessert und die Vergasung verminderte sich von 6,2 auf 2,0%. Bei Erhöhung der Rückführung auf 1:1 ging die Dieselöl-Ausbeute auf ca. 50% zurück, die Cetanzahl wurde nicht mehr verbessert; der Stockpunkt der Dieselöle wurde mit Rückführung praktisch nicht verändert.

Erhöhung des Durchsatzes auf 1,0 und der Temperatur auf 23,5 - 24,5 mV (= 450 bis 468°C) brachte noch Spaltungsverbesserung (Leistung - 330°: 0,58), doch beginnt bei dieser Temperatur die Hydrierung bereits wieder abzunehmen und es tritt Coronenausscheidung ein. Die Dieselölausbeute betrug nur 42,6% bei Cetanzahl 41. Der Versuch, welcher ca. 10 Wochen ohne Abklingen lief, wurde auf ein anderes Produkt umgestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in anhängender Tabelle zusammengestellt.

Verarbeitung von Vakuumdestillat aus Abstreiferschwaröl auf Diesel 51 mit

Druck 600 atm; Gas x 3; S-Zugabe: 0,4 % CS₂ Ofen 32

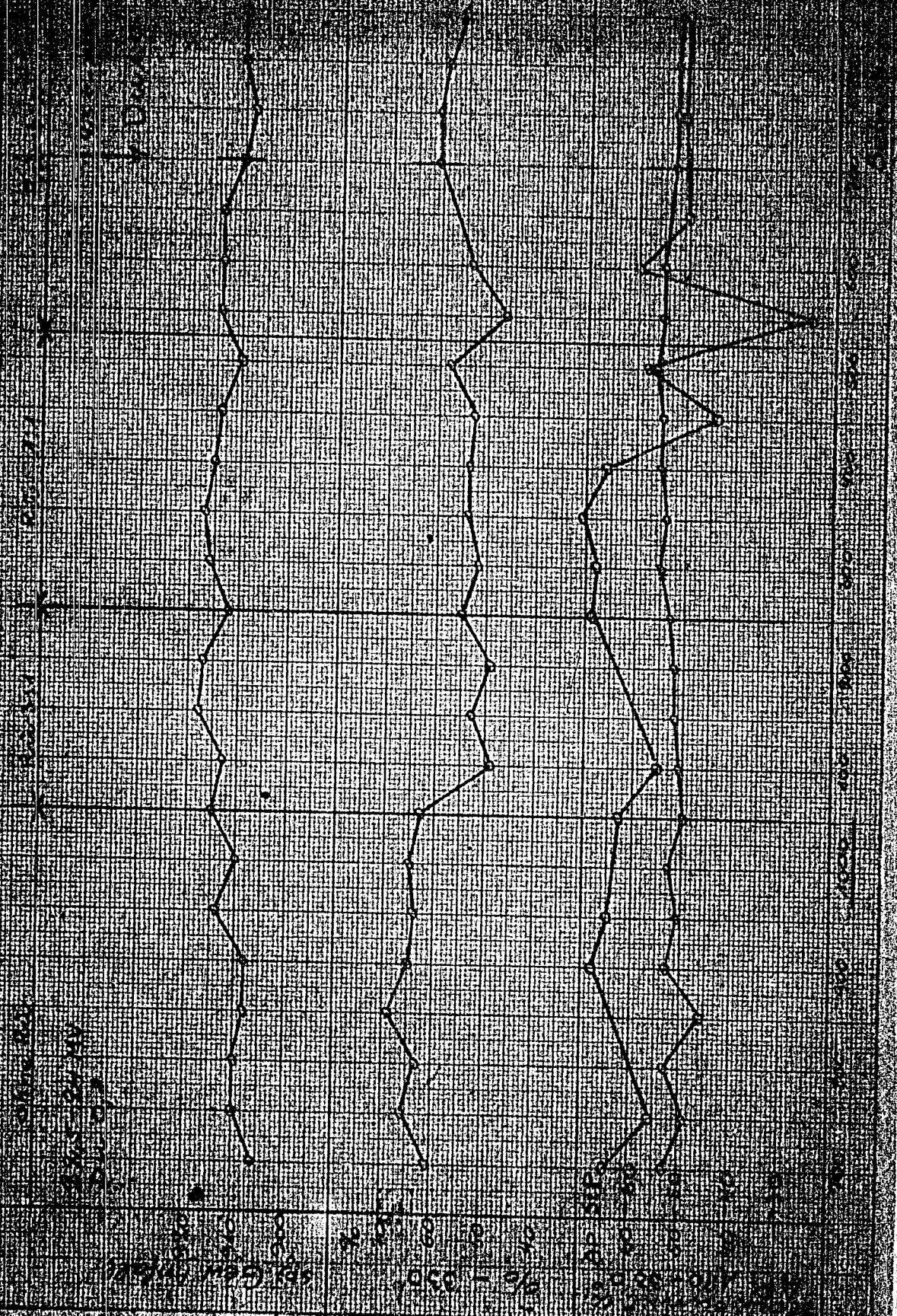
Temperatur °C	425 - 442	434 - 459	434
mV	22,0 - 23,0	22,5 - 24,0	22,5
Durchsatz	0,6	0,8	
Fahrweise	Gerader Durchgang	Gerader Durchgang	Gerade
Spez. Gewicht v. Anfall	0,910	0,908	
% - 180°	10	7	
% - 300°	33	41	
% - 330°	ca. 64	ca. 67	
% - 350°	83	88	
Anilinpunkt v. Mittelöl	55	50	
Neuleistung - 330°	0,36	0,50	
% Vergasung a. Einspritzung	—	6,4	
<u>Zerlegung der Anfallprodukte</u>			Probe
% Vorlauf	—	6,0	
.. Rückstand	—	33,7	
% Dieselöl 150 bis 380°	60,1	60,3	
<u>Eigenschaften d. Dieselöls</u>			b. 100
Farbe	gelb	gelb	Tarran
Spez. Gewicht 20°	0,900	0,900	2 x fl.
Anilinpunkt °C	+ 53	+ 53	fast f.
Jodzahl	9,1	—	0
% C / % H	86,95 / 12,92	—	+
Verbrennungswärme Cal.	10 788	—	87,3
Heizwert Cal.	10 000	—	10
Viskosität / 20°C	1,51°E	1,55°E	10
Stockpunkt °C	-70	-66	u
Cetanzahl	43	45	
<u>Siedekurve Beginn</u>	148	163	
Gew.% - 180°	3,5	1,2	
- 200°	6,4	2,1	
- 225°	11,3	6,9	
- 250°	18,1	16,1	
- 300°	53,7	54,7	
- 325°	79,7	85,6	
- 350°	—	—	
Endpunkt	340°/95%	340°/96%	338°
Datum:	27. 3. 42	4. - 6.4.42	10.

Leiferschweröl auf Dieselöl mit tiefem Stockpunkt über K 8376.

er: 0,4% O₂ Ofen 323 vom 20.2. bis 31.5.42.

434 - 459 22,5 - 24,0 0,8 Gerader Durchgang	434 - 459 22,5 - 24,0 0,8 Gerader Durchgang	434 - 459 22,5 - 24,0 0,8 Rückführung 3:1	434 - 459 22,5 - 24,0 0,8 Rückführung 1:1	450 - 468 23,5 - 24,5 1,0 Rückführung 3:2
0,908 7 41 ca. 67 88 50 0,50 6,4	0,904 5 35 64 85 52 0,48 6,2	0,911 2,8 25,6 ca. 55 76,1 ? 52 0,43 2,0	0,892 3,0 25,4 54,0 ca. 87 55 0,42 2,4	0,908 5,10 28,0 60 -- 53 0,58 3,6
6,0	Probe an RLM 5,6 34,2 60,0 h. 100° mit 1% Terrana beh. u. 2 x filtriert fast farblos	54,5	8,7 41,3 ca. 50	42,6
gelb 0,900 + 53 -- -- -- 1,55°E -66 45 163 1,2 2,1 6,9 16,1 54,7 85,6 340°/96%	0,902 + 53,4 6,9 87,34 / 12,67 10 849 10 165 1,58°E unter -60 45 181 2,8 20,9 72,3 338°/96,3%	gelb 0,904 55 -- -- -- 1,63°E -68 47 191 -- 1,3 4,6 12,6 52,1 85,4 98,3 --	gelb 0,906 56 -- -- -- 1,64°E -60 45 210 -- -- 2,1 11,4 54,1 85,8 348°/97,6%	hellgelb 0,896 54 -- -- -- 1,51°E -60 41 190 -- -- 6,0 -- 60 -- 343°/98
6.4.42	10. - 17.4.42	4.5. - 5.5.42	6.5. - 16.5.42	28.5.42

Verarbeitung von Vakuumdestillat aus Abwasserstrom 100-600 m³



© Fraunhofer IPT / Aktiengesellschaft
Karl-Ludwig-Str. 10, 42699 Solingen

TITLE PAGE

49. Spaltung von Abstreifer-Schwerölen aus Steinkohle
über festangeordnetem Kontakt bei 250 und 600 atm.
Splitting of heavy stripper oil from
bituminous coal over solid-bed catalyst at
250 and at 600 atm.

Frame Nos. 233 - 244

Hochdruckversuche
Lu 558

20

233

24. April 1942 Gra/Kb.

49 Spaltung von Abstreifer-Schwerölen aus Steinkohle über fastungeordnete Kontakt bei 250 und 600 atm.

Zusammenfassung.

Bei früheren Schweröl-Spaltversuchen mit Tonerdekontakten wurde meist schon nach kurzer Betriebszeit der Kontakt weich und beim Spülen der Ausgangsleitung herausgespült. Durch Anwendung von fester gepresstem Kontakt (T-Pillen) und besonders dadurch, daß vor Umstellen auf Abstreiferschweröl einige Tage mit Steinkohlemittelöl gefahren wurde, gelang es bei 8376 den Kontaktverfall ganz zu beseitigen und diesen Kontakt für die Schwerölspaltung brauchbarer zu machen wie 5058. Wie die nachfolgend aufgeführten Versuche zeigen, ist der Kontakt 8376 gegen Betriebsstörungen unempfindlicher und der Ausbau befand günstiger als bei 5058.

Folgende Spaltversuche wurden in 200 ccn-Öfen ausgeführt:

- 1.) Mit Abstreiferschweröl von Scholven:
 - a) über Kontakt 5058 bei 250 atm.
 - b) über Kontakt 8376 bei 250 atm.
- 2.) Mit Abstreiferschweröl von Ka 804 aus schlesischer Kohle:
 - a) über 8376 bei 250 atm.
 - b) " 8376 " 600 atm.

Zu 1a: Bei Durchsatz 0,5 wurde Mittelölleistung bis 350° von ca 0,15 erhalten. Das Mittelöl hatte Anilinpunkt -7° und 0,1-0,2% Phenole.

Zu 1b: Bei gleichen Versuchsbedingungen wie 1a gibt Kontakt 8376 etwas höhere Leistung (0,22-0,24) und besser aussehendes Anfallprodukt. Die Phenole im Mittelöl sind ca 0,05% und der Anilinpunkt +8 bis 10°. 95%iges Destillat gibt keine günstigeren Ergebnisse. Der Coronengehalt ist bei Kontakt 8376 deutlich geringer als bei 5058.

Zu 2a: Abstreiferschweröl von Ka 804 gibt mit Kontakt 8376 etwa die gleichen Ergebnisse wie Scholveners Abstreifer-Schweröl, abgesehen vom Coronengehalt, der bei Abstreifer-Schweröl von Ka 804 etwa 8-10 mal so hoch ist.

Zu 2b: Bei 600 atm und Durchsatz 0,6 wurde Mittelölleistung 0,30 bis 0,35 erhalten. Die Hydrierung war mit Mittelölanilinpunkt +45° wesentlich höher als bei 250 atm, was auch in der Cetanzahl der erhaltenen Gasöle von 12 bzw. 36 zum Ausdruck kommt.

Die Vergasung beträgt etwa 1-2% auf Einspritzung.

Die Öfen konnten ohne Störung gefahren werden, jedoch war es notwendig 1 mal pro Tag die Ausgangsleitung zu spülen, um das sich dort absetzende Coronen zu entfernen.

Die ausgebauten Kontakte waren fest, dabei zeigte sich, daß vom Kontakt 5058 prozentual mehr Pillen gespalten wurden als beim 8376 (Tab. 3). Letzterer scheint stabiler zu sein, besonders wenn er vorher

2021/21

mit Steinkohlenscheidl angefahren wird.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Ein Sammelprodukt bis 360° aus der 600 atm Periode mit Anilinpunkt +40° ließ sich auch nach Waschen mit Schwefelsäure nicht über 6434 benziniieren.

Vom 250 atm Versuch mit Schol-rener Abstreifer-Schwertl wurde ein Produkt mit Anilinpunkt +11° über Kontakt 8376 vorhydriert. In Anfallprodukt waren größere Mengen einer Komplexverbindung von Pyren + Perhydro-pyren enthalten. Die Aufhydrierung ging jedoch nur von Anilinpunkt +11 auf ca +26°, sodaß sich auch dieses Produkt noch nicht mit guter Leistung über 6434 verarbeiten lassen wird.

gez. Grassl

Gemeinsam mit:

Dr. Peters

Dr. Boente

" Günther

" Schiffmann

" Rotter

" Fürst

Drh Trofimow

Versuchsverlauf.

1.) Verarbeitung von Abstreifer-Schweröl von Scholven.

a) Mit Kontakt 5058 bei 250 atm.

Der Ofen lief mit einem Abstreifer-Schweröl von 10 Ltr. Ofen aus schlesischer Kohle bei 600 atm und Durchsatz 0,5 an. Wegen zu geringer Spaltung wurde im Verlauf von 12 Tagen allmählich die Temperatur von 19,0 auf 22,0 MV vorgefahren. Nach Umstellen auf Abstreifer-Schweröl von Scholven wurde der Druck auf 450 atm und nach wenigen Tagen auf 250 atm zurückgenommen. Dabei gingen die Anteile bis 350° von ca 73 % auf 35-40 % und der Anilinpunkt des Mittelöls von +38 auf -7 zurück. Im geraden Durchgang ergab sich anfänglich eine Mittelölleistung bis 350° von 0,20, die sich später auf ca 0,16 einstellte. Umstellen auf Rückführung und geringe Temperaturerhöhung bewirkten vorübergehende Verbesserung. In etwa 8 Tagen war die Mittelölleistung jedoch auf ca 0,12 zurückgegangen. Zurücknahme des Durchsatzes auf 0,3 bewirkte bessere Hydrierung und besseres Aussehen des Produktes. Das Anfallprodukt enthielt bis ca 0,3 % Coronen. Nach Umstellen auf Steinkohlemittelöl wurde bei Vorhydrierbedingungen nur noch Anilinpunkt +15 erhalten.

b.) Mit Kontakt 8376 bei 250 atm.

Nach einer kurzen Anfahrperiode bei 600 atm wurde der Druck allmählich auf 250 atm zurückgefahren. Bei einer mittleren Temperatur von 22,7 MV und Durchsatz 0,5 wurde Mittelölleistung 0,22 bei 43° bis 350° erhalten. Der Anilinpunkt des Mittelöls war -3°. Umstellung auf Rückführung (1:1) hob den Anilinpunkt auf ca +14° und die Leistung stellte sich auf 0,24 ein. Innerhalb von 16 Tagen ging die Konzentration bis 350° von etwa 50 auf 40 % zurück. Umstellung auf redestilliertes Produkt (5% Rückstand), Durchsatzserhöhung auf 0,6 und Erhöhung der Temperatur um 1/2 MV brachte keine Änderung; weitere Erhöhung um 1/2 MV ebenfalls keine Verbesserung. Der Coronengehalt im Anfallprodukt betrug durchschnittlich nur ca 0,05%.

Zwischendurch war der Ofen vom 20. bis 48. Tag mit Abstreifer-Schweröl von Ka 804 gefahren (s.u.). Nach Umstellen auf Vorhydrierbedingungen gab dieser Kontakt noch Anilinpunkt +23. Der ausgebaut Kontakt sah gut aus.

2.) Verarbeitung von Abstreifer-Schweröl aus K 1242 von Ka 804 über Kontakt 8376 bei 250 und 600 atm.

Bei 250 atm wurden praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten wie mit dem Abstreifer-Schweröl von Scholven; Abklingen war in 3 1/2 Wochen nicht zu beobachten. Der Coronengehalt im Anfallprodukt war mit ca 3,6% etwa 10-20 mal so hoch wie beim Abstreifer-Schweröl von Scholven.

Der Ofen, in dem der 600 atm Versuch durchgeführt wurde, lief vorher ca 90 Tage mit verschiedenen Produkten bei 250 atm.

Bei 600 atm, 21⁵ bis 23⁵ MV (ca 434°C) und Durchsatz 0,6 hatte das Anfallprodukt, das gelb aussah, etwa 55-60% bis 350°, was einer Leistung von 0,35 entspricht. Das Mittelöl hatte Anilinpunkt +35 und nur 0,05 % Phenole. Durch Umstellung auf Rückführung (1:1) erhöhte sich der Anilinpunkt auf +46°. Im Verlauf von 1 Monat ging die Konzentration auf ca 50-55% zurück entsprechend ca 0,32 Leistung. Aus dem Anfallprodukt konnten 36 % eines Diesels herausgeschnitten werden.

Das bei ca 45° Anilinpunkt die Cetanzahl 86 hatte. Die Viskosität war mit 2,61 bei 38° noch etwas zu hoch. Temperaturerhöhung auf 425° gab keine nachhaltige Verbesserung. Nach 48 Tagen wurde der Ofen auf 250 atm umgestellt und mit Steinkohlemittelöl auf Vorhydrierbedingungen gefahren, wobei noch Anilinpunkt +31° erhalten wurde. Der Kontakt zeigte also trotz der langen Betriebszeit von 134 Tagen noch gute Aktivität.

Die ausgebauten Kontakte (T-Pillen) waren fest. Die Übersicht in Tabelle 4 zeigt, daß von 5058 prozentual mehr Pillen gespalten wurden als beim Kontakt 8376. Letzterer scheint, wie schon mehrfach beobachtet wurde, bei Schwerölen hinsichtlich Festigkeit stabiler zu sein als 5058, insbesondere, wenn er einige Tage vor Umstellung auf Schweröl mit Mittelöl gefahren wurde.

Die Abstreifer-Schweröle wurden in 200 vom Ofen von oben nach unten gefahren. Um durch das dabei anfallende Coronen Verstopfungen in der Ausgangsleitung zu vermeiden, wurde diese täglich mit je 200 g geschleudertem Rückführprodukt gespült. Sowie im Anfallprodukt als auch im Spülprodukt wurde täglich Festes (Rohkoronen) und Asche bestimmt. Im Spülprodukt waren etwa 30-40 % des insgesamt angefallenen Rohkoronen enthalten. In Tabelle 5 sind die eingebrachten und angefallenen Feste und Aschemengen gegenübergestellt. Daran gab Abstreifer-Schweröl von Scholven im Durchschnitt 0,087 % Rohkoronen im Anfall bzw. ca 0,18 % auf eingesetztes Frischprodukt. Die im Frischprodukt eingebrachte Asche wurde im Anfallprodukt wieder gefunden. Aus dem Abstreifer-Schweröl von der Ka 804 wurde etwa 8-10 mal soviel Coronen erhalten. Ein deutlicher Unterschied zwischen 250 und 600 atm scheint nicht vorhanden zu sein, zumal der bei 600 atm etwas geringere Wert bei Ofen 328 durch Abscheider gefundenes Rohkoronen (ca 16,5 g), das z. Teil auch aus früheren Versuchen stammen kann, erklärbar ist. Das Produkt aus dem Abstreifer war orangefarben gefärbt und ist nach der Untersuchung von Dr. Beente durch Benzokoronen verunreinigt (ca 0,1 - 1%).

Weiterverarbeitung der Sammelprodukte aus Abstreifer-Schweröl.

Ein Sammelprodukt +360° aus der 200 atm Fahrperiode über Kontakt 8376 von Abstreifer-Schweröl K 804, das Anilinpunkt ca +40° hatte, ließ sich auch nach Waschen mit Schwefelsäure nicht mit 6434 benziniieren.

Das Anfallprodukt vom 250 atm Versuch aus Abstreifer-Schweröl von Scholven, das Anilinpunkt +11 und Endpunkt 360° hatte, wurde versucht über K 8376 nochmals vorhydrieren. Bei 250 atm Druck fiel ein Produkt mit viel weißem Niederschlag an, der nach der Untersuchung von Dr. Beente aus einer Komplexverbindung von Pyren und Perhydropyren besteht. Bei +20° betrug der Niederschlag ca 0,1 % und bei -10° ca 1,8% bezogen auf Anfallprodukt. Die Aufhydrierung ging nur von Anilinpunkt +11 auf ca +26 bis 27 und auch dieses Produkt dürfte sich noch nicht über 6434 benziniieren lassen.

gez. Grassl

Tabelle 1.

Spaltung von Abstreifer-Schwerölen aus Steinkohle über feine

Produkt	Abstreifer-Schweröl v. Scholven v. 6.10.41					Dito 95%ige Des
	5058 T-Pillen	5058 -	5058 -	8376 T-Pillen	8376 -	
Kontakt						
Druck atm	250	250	250	250	250	250
Temperatur °C	425° (22,0 MV)	434° (22-23)	434° (22-23)	438° (22-23 ⁵)	438° (22-23 ⁵)	441° (22-24,0)
Durchsatz	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,1
Öl ; Gas	x3	x3	x3	x3	x3	x3
OS ₂ -Zusatz	ohne	ohne	ohne	0,4%	0,4	0,4
Rückführung	ohne	350(1:1)	350(1:1)	ohne	350(1:1)	350(1:1)
Spez. Gew. v. Anfall /20°	1,018	1,030	1,016	1,022	1,012	1,01
Siedebeginn °C	105	137	123	235	138	140
% -325°	17	12	15	18	18	12
% -350°	40	30	35	43	47	36
Anilinpunkt-350°	- 7	- 5	- 1	- 3	+ 12	+ 8
Phenole i. M. Öl -350°	0,24	0,12	-	-	-	0,024
Leistung bis 350°	0,20	0,15	0,11	0,22	0,24	0,22
Coronengehalt i. Anfallprodukt	0,28	< 0,3	< 0,3	0,04	0,03	0,05
Ofen	325	325	325	325	325	325
Betriebsstd.	681	970	1300	190	480	1650

Kohle über festangeordneten Kontakt bei 250 und 600 atm Druck.

16.10.41

Dito 95%iges Destillat Abstreifer-Schweröl v. Ka 804 aus Ka 1242 v. Großversuch

8376 Pillen	8376	8376	8376	8376 T-Pillen	8376	8376	8376	8376	8376
250 438° (22-235)	250 438° (22-235)	250 441° (22-24,0)	250 455 (23-24,5)	600 434 (215-235)	600 434 (215-235)	600 442 22-24	250 438° (22-235 MV)	250 438° (22-235)	250 438° (22-235)
0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,6
x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3	x3
0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
350(1:1)	350(1:1)	350(1:1)	350(1:1)	ohne	350(1:1)	350(1:1)	ohne	Rü 350(1:1)	Rü 350(1:1)
1,012	1,012	1,011	1,018	0,956	0,950	0,950	0,994	0,994	0,998
138	138	140	140	134	138	158	230	138	138
18	18	12	15	30	24	23	21	18	15
43	47	36	37	58	55	50	46	47	39
3	12	+ 8	+ 7	+ 35	+ 45	+ 42	+ 8	+ 16	+ 12
-	0,021	0,021	0,07	0,05	0,05	-	-	-	0,05
-	0,22	0,22	0,22	0,35	0,33	0,30	0,23	0,24	0,23
-	0,05	-	-	ca 0,6	ca 0,5	-	ca 0,4	ca 0,6	ca 0,8
325	325	325	325	322	322	322	325	325	325
480	1630	1920	648	830	1120	600	980	1150	

Eigenschaften der Einfullprodukte.

	Abstr. Schweröl v. Scholven v. 6.10.41	Abstr. Schweröl v. Scholven v. 6.10.41 redest. (25% Destillat)	Abstr. Schweröl v. K 804 aus K 1242 (Großversuch)
Spez. Gew.	1,080/50	1,091/20	1,059/50
Siedebeginn	-	348°	-
% - 325°	0	0	0
% - 350°	2,5	4,1	0
Vakuum Kurve:	10 m/m	10 m/m	-
Beginn	180°	175	-
-225°/Spez. Gew.	47% 1,060/40	39,0 1,055/40	-
-275° " "	84,9 1,078/60	80,8 1,073/60	-
-325° " "	94,8 1,091/90	99,0 1,080/90	-
% Wasser	0,2	0	Spur
% Festes	0,1	0,003	0,03
% Asche 1. Gz.	0,03	0,002	0,007
% s-Asphalt	0,5	0,2	1,4

Tabelle 3.

Eigenschaften der Gasöle.

239

Ofen (Blatt)	325 (4282 a u. b)	325 (4404)	322 (4452b)
Kontakt	5058 T Pillen	8376 (T Pillen)	8376 (T Pillen)
Druck	600	250	600
Einspritzprodukt	Abstr. Schweröl v. Scholven	Abstr.-Schweröl red. Scholven (95% ges. Destillat)	Abstr. Schweröl Ka 804
Spez. Gew. ρ_{20}	0,900	0,957	0,929
Siedebeginn	212°	180°	178
-225°	6,5	2,5	2,8
-250	34,0	6,0	6,8
-275	59,0	14,9	14,8
-300	83,0	33,8	32,8
-325	94,5	63,3	62,5
-350	-	91,5	93,0
Endpunkt	335°	-	-
Anilinpunkt:	+ 37	+ 7	+ 45
Getanzahl	34	12	36
Stoßpunkt	< - 38	< - 38°)	- 53°
Viskosität bei			
bei ρ_{20}	1,37	1,87	2,00
bei ρ_{38}	-	1,45	1,51
Datum:	9.10.41	3.2.42	v. 1.2.42

Tabelle 4.

Kontakt-Ausbau

240

Ofen (Blatt) Kontakt	325 (4282a+b) 5058 T-Pillen		325 (4404) 8376 T-Pillen		322 (4452b) 8376 T-Pillen	
Betriebszeit (Tage)	55		83		41 ¹⁾	
Druck	250		250		600	
Einspritzprodukt	Abstr. Schweröl v. Scholven		Abstr. Schweröl v. Scholven und Abstr. Schweröl v. K 804		Abstr.-Schweröl v. K 804	
Kontakt:						
Einbau	g	%	g	%	g	%
Ausbau	505	100	175	100	186	100
	549	108,5	231	132	194	104,5
Davon: Ganze	415	76	185	80	160	82,5
" halbe	98	18	7	3	20	10,3
Staub	36	6	39	17 ²⁾	14	7,2

- 1) Kontakt war zuvor 90 Tage mit Steinkohle und Braunkohleverflüssigungsmittelöl auf Vorhydrierung und mit Braunkohlenschwelter auf TT-Hydrierung gefahren worden.
- 2) Vermutlich zu hoch, durch zerkleinerte Eisensulfidkrusten aus Ofenwand.

Tabelle 5.
 Feststoff und Aschebilanz. 241

Ofen (Blatt)	325 (4404)		322 (4452b)
Kontakt	8376 (T-Pillen)		8376 (T-Pillen)
Betriebszeit (Tage)	83		41
Druck (atm)	250		600
Einapritzprodukt	Abstreifer-Schweröl v. Scholven	v. K 804	Abstreifer-Schweröl v. Ka 804
Einapritzmenge (kg) (Frischprodukt)	86,9	41,2	82,0
darin Festes (g)	42,3	12,3	24,6
Asche (g)	13,19	2,87	5,7
Anfallmenge (kg)	131,8	170,4	128,5
darin Festes (g) (Rohecoronen)	127,5	554,0	ca 850
Asche (g)	13,25	5,25	11,77
Rohecoronen 1. Anfallpro.	0,087	0,78	0,65
" " a. durchgesetztes Frischprodukt	0,132	1,33	1,02

Open 322, Op. 131 44528. Kontard 8376

K. 13149 Absz. Scherof (K. 804)

Scale

1 mV

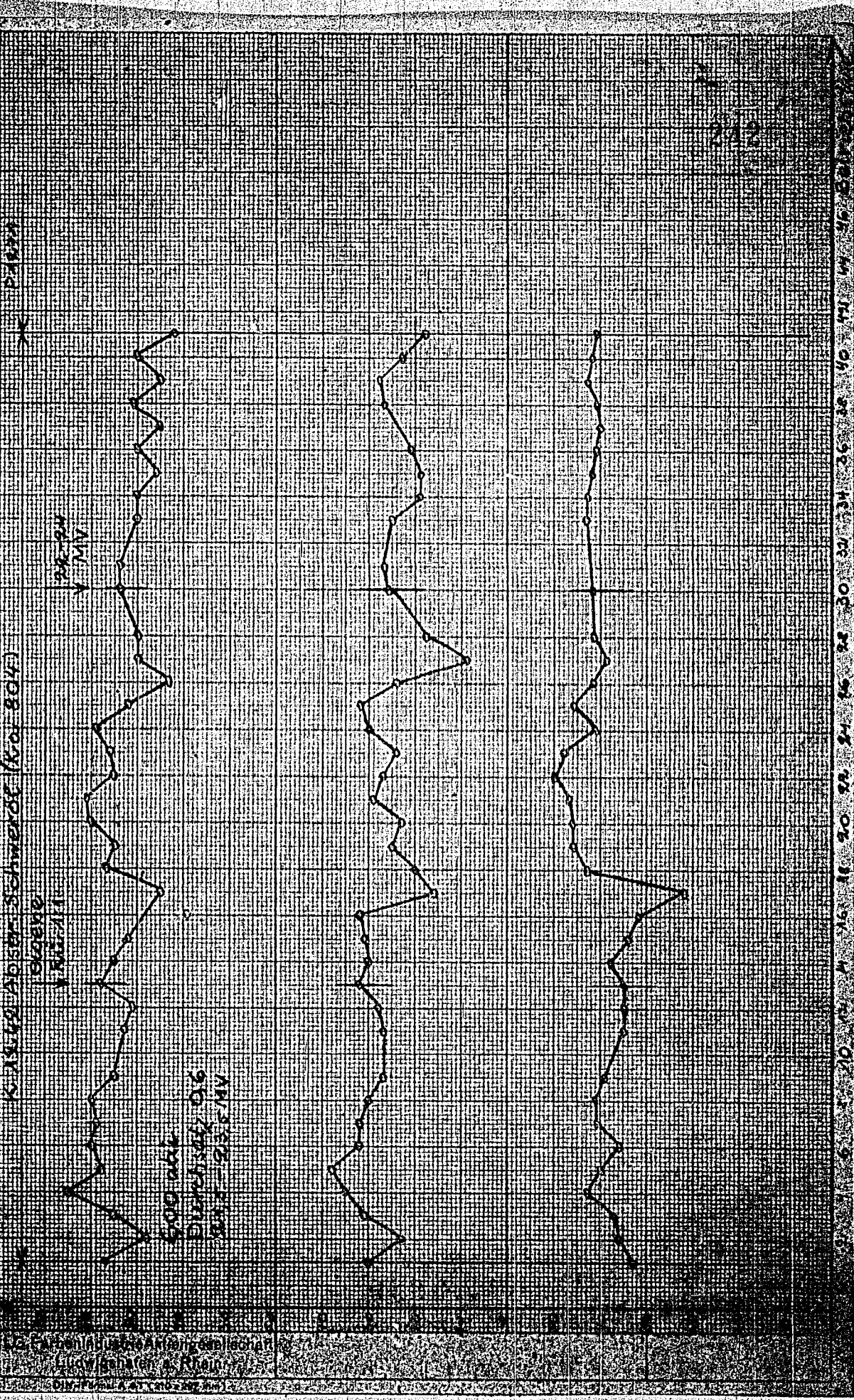
PK-94

1 mV

500 mV

Duration 0.6

23.5 mV

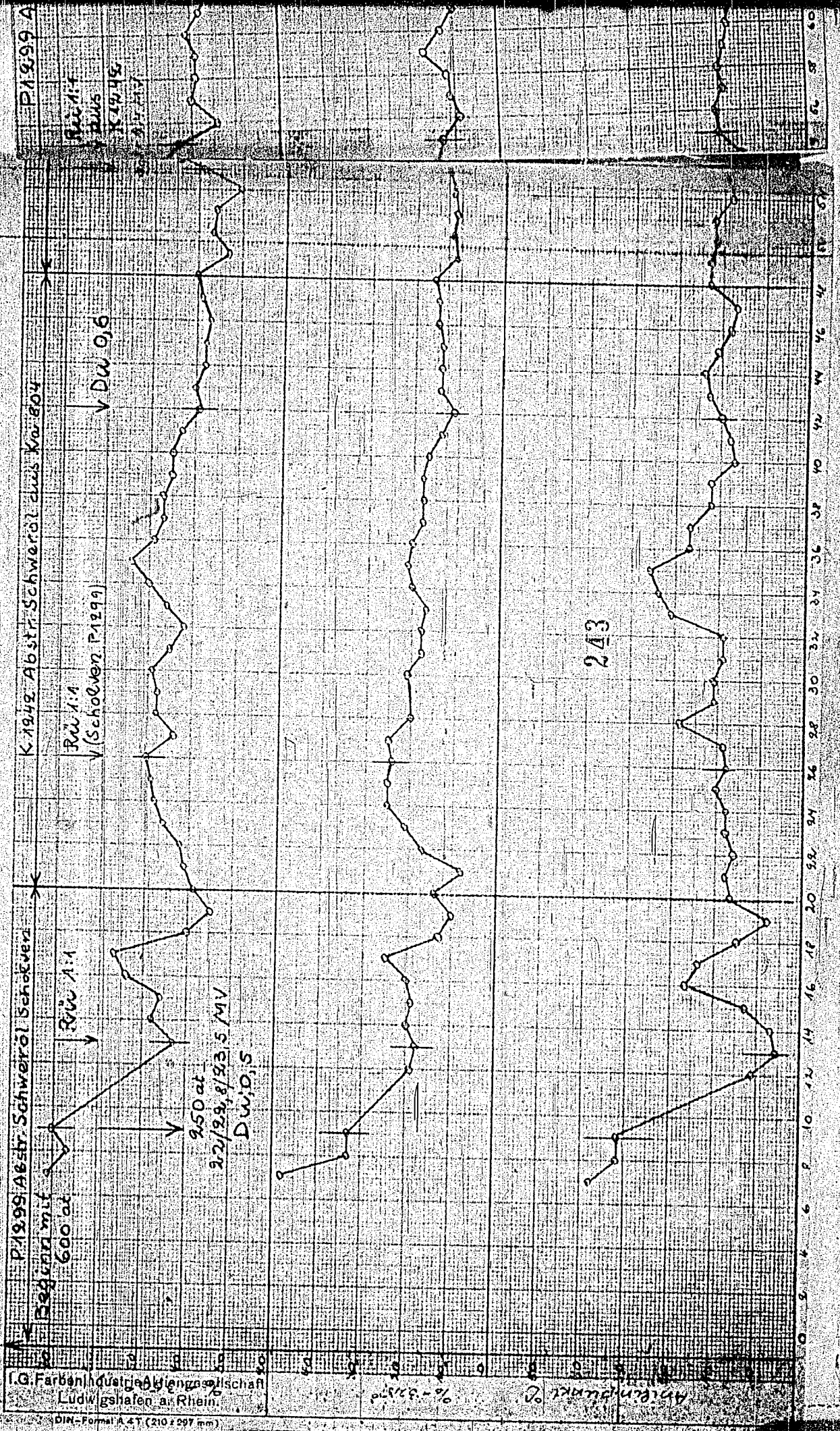


65354

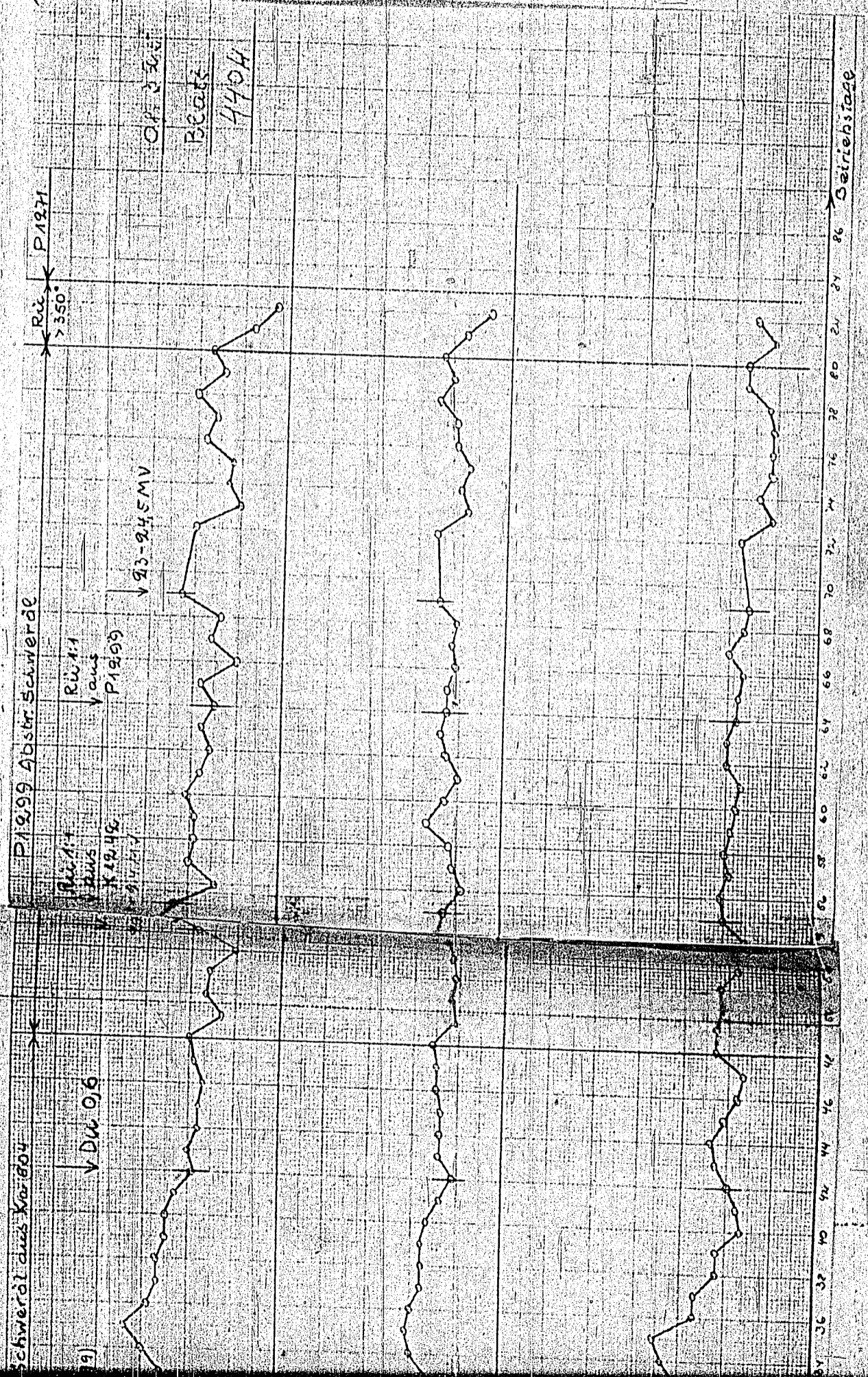
3h

11

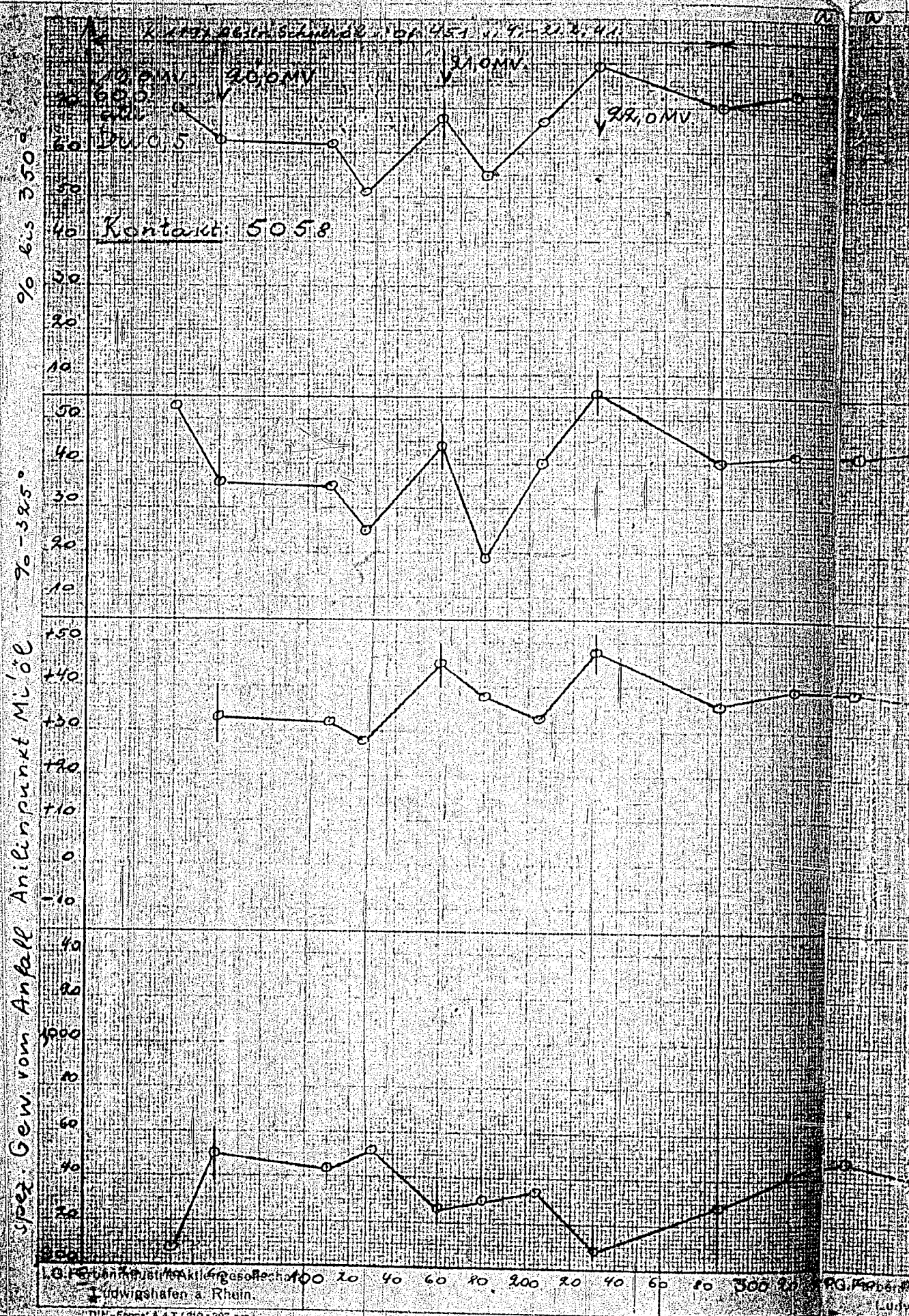




I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen an Rhein
 DIN-Formal A 4 T (210 x 297 mm)

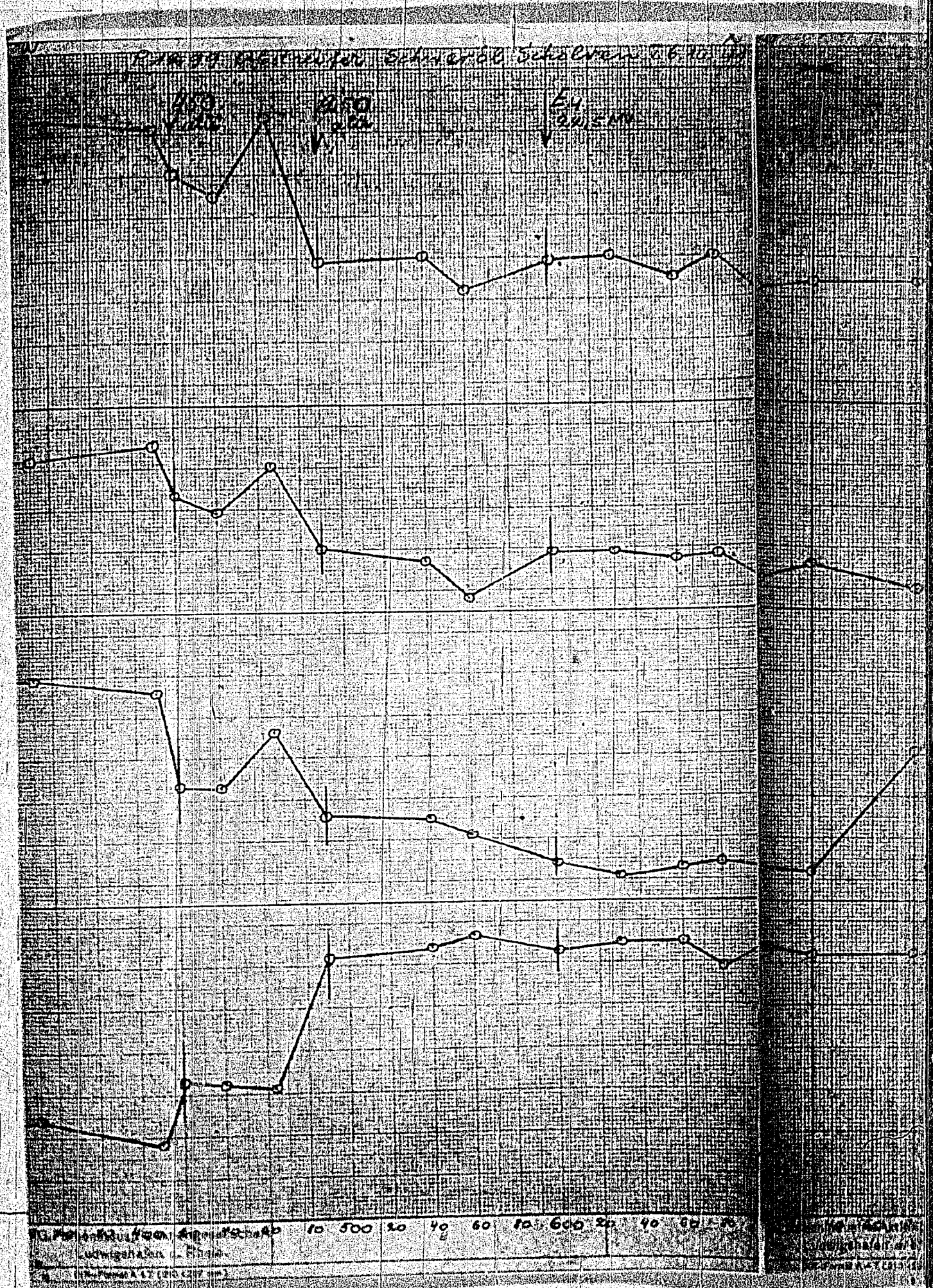


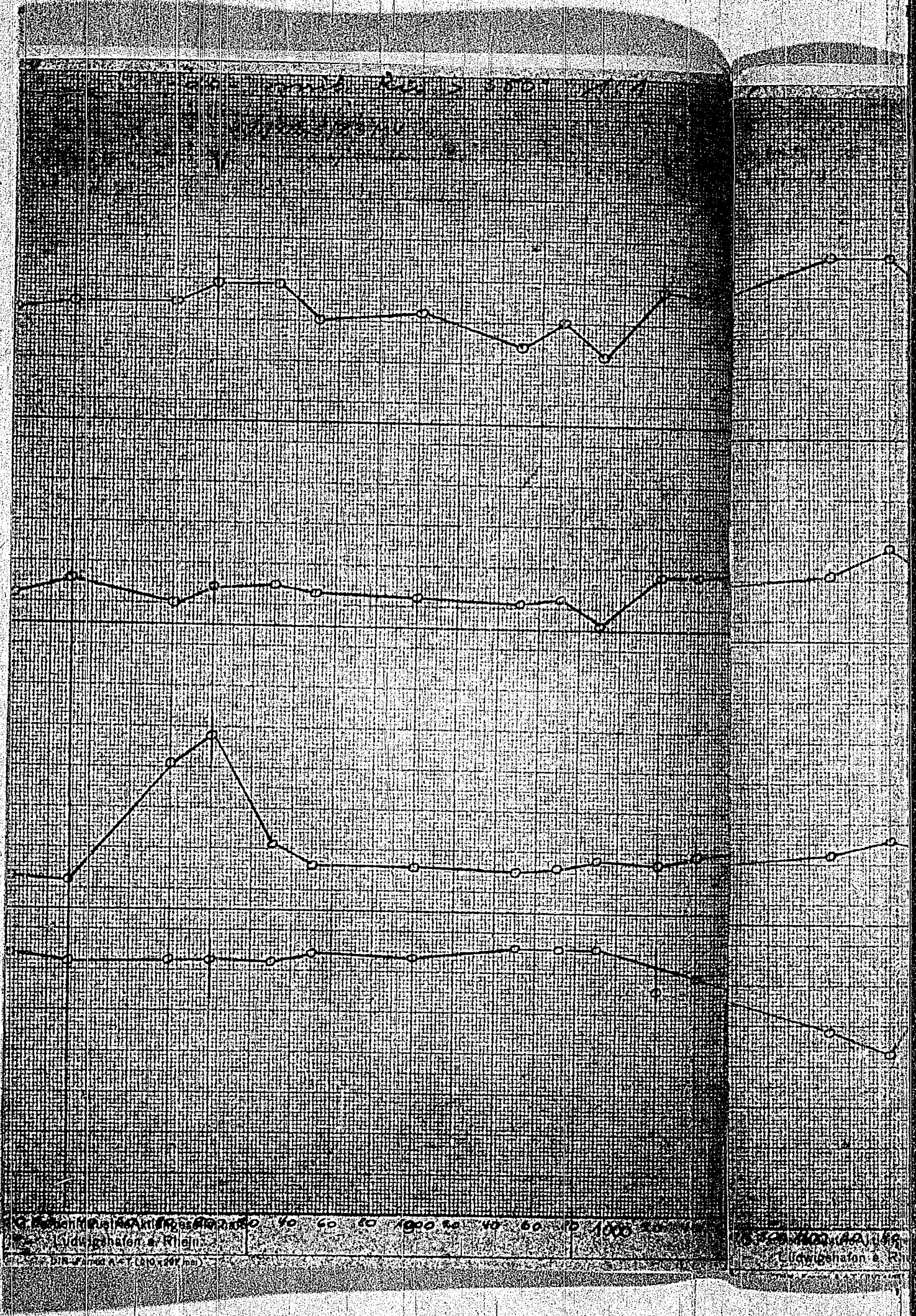
Schwerdt
[9]



L. G. P. ...
Ludwigshafen a. Rhein.

PG ...

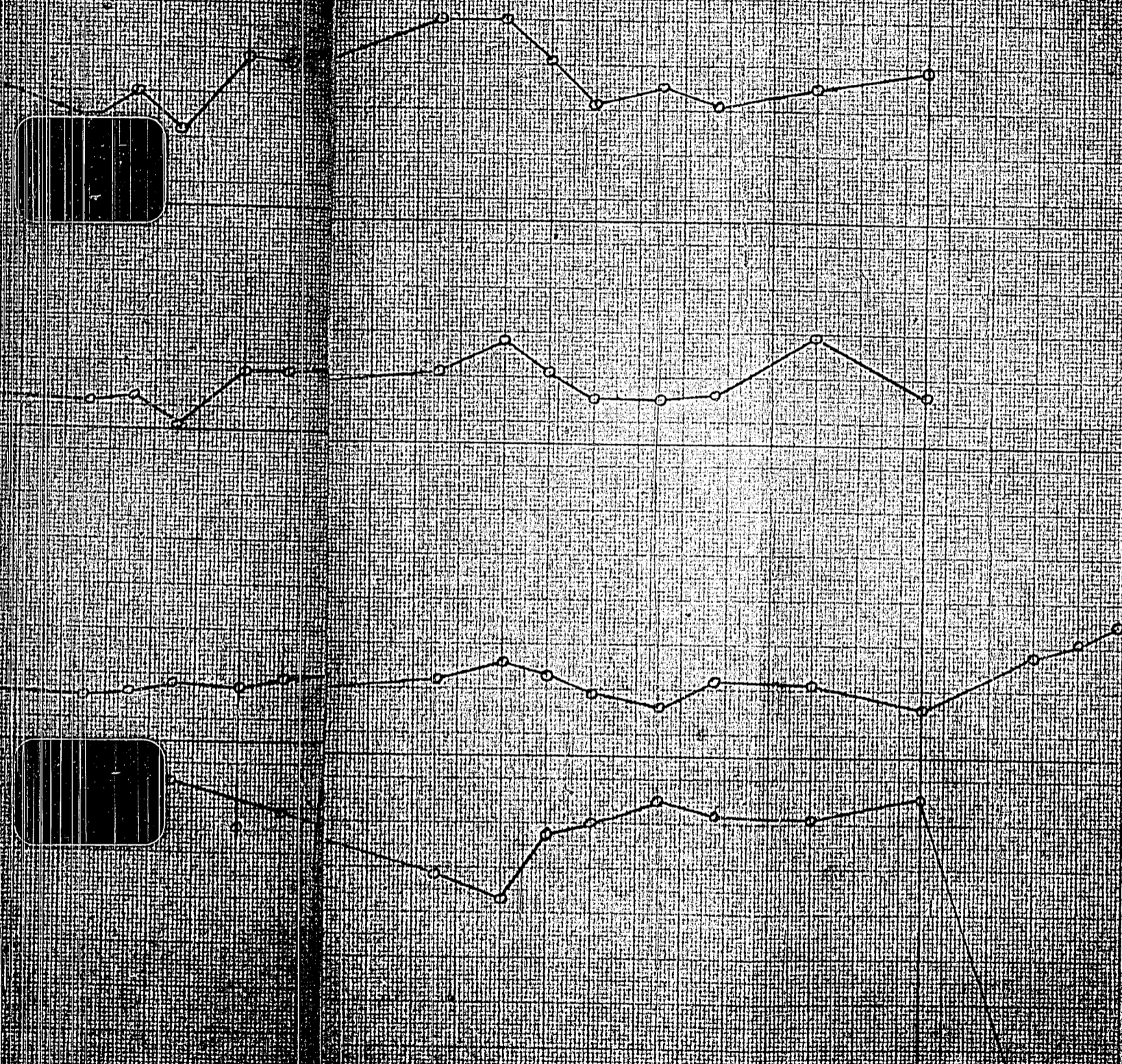




1

1938
Dresden

21



1000

1900 10 40 60 80 1000 15 40 60 80 1000
 Ludwigshafen a. Rhein
 Betriebsstunden

TITLE PAGE

50. Kalkulationen zur Frage 300 bzw. 700 atm.
Calculations bearing on the question
300 vs. 700 atm.

Frame Nos. 245 - 247

50. Kalkulationen zur Frage 300 bzw. 700 atm.

In 3 Tabellen von 4., 5. und 6. ds. Mts. wurden die Ergebnisse bisheriger Aromatisierungsversuche ergänzt durch einige Schätzungen in Form abgekürzter Bilanzen mit H_2 -Verbrauch etc. zusammengestellt.

In der folgenden Tabelle sind für diese verschiedenen Fälle die Benzin-Gestehkosten überschlägig berechnet. Für die Berechnung der Spesen wurden aus einigen neuen Kalkulationen die Spesen¹⁾ der Gasphase herausgezogen und auf den oben Gasphasevolum bezogen. Ebenso wurden die DHD-Spesen je t Durchsatz angegeben. Die Werte enthält Anlage 1, sie wurden in der folgenden Tabelle eingesetzt. Getrennt wurden Rohstoff, Wasserstoff und Hyalogas eingesetzt. Eine genaue Nachrechnung einiger wichtiger Werte dieser Tabelle ist notwendig.

Danach scheint eine milde Aromatisierung (insbesondere bei 700 atm) plus DHD-Verfahren den billigsten und besten Treibstoff mit 50 Vol.-% Aromaten zu liefern.

gez. Donath.

1) Ket., Chemik., Löhne, Energien, Amort. Rep., Verzinsung, Generalia Lizenz.

17463

Anlage 1.

Kat., + Spese + Amort., + Rep. + Verzinsung

Nach Tab. v. 22.3.41.

	cbm Ofenvol/t. Bi	Gesamtspesen.	
		Mk/t Bi	Mk/cbm Kat. u. Std.
Autobenzin	2,35	39,60	17,-
L-Benzin	3,0	46,-	15,30
7846/6434/DHD	2,35	67,-	17,- + DHD
		- 27,- f. DHD	
7019	4,0	40	17,-
		68,50	
Leichtbi	~ 4,0	99,40	25,-

Nach Tab. 21.3.41

7019 (L 0,25)	4,0	74,10	18,50
700 atm Arom. (L 0,25)	4,0	68,72	21,70

Nach Tab. 26.3. nur Aromat. (ohne DHD)

700 atm Arom. (L 0,4)	2,5	55,-	22,-
-----------------------	-----	------	------

Daraus Mittelwerte:

7846/6434			Mk/cbm Kat. u. Std.
			16,15
6434 für 700 atm geschätzt			19,90
7019 (= Aromat. 300 atm)			17,75
700 atm Aromat.			21,85

DHD Mk/t Durchsatz
 (= 0,50 Mk/cbm Kat.)

247

Fahrweise Laufende Nr.	Benzinierung		Steinkohlen-Sumpfpase-Mil- Milde Aromatisierung		
	1 (2 Stufen)	2 (2 Stufen)	4 (2 Stufen)	5	6
Druck atm	300	300/700	300	300	700
Kontakt	7846/6434	7846/6434	6915/6434 VK → AP untero	Typ 7360	6108
Benzin Vol.% Aromaten	10	10	35	ca. 30	ca. 30
Qualität	B 4	B 4	ber. knapp OV ₂ ^b	ber. unter OV ₂ ^b	ber. u. OV ₂ ^b
Vergasung Gasphase	17,2	13	16	16	12
Vergasung DHD	-	-	-	-	-
Benzinausbeute Gew. %	82,7	87,0	81,3	82,5	86,3
cbm H ₂ /t Benzin	935	895	665	625	600
10 ⁶ WE Hygas/t Benzin	2,4	1,85	2,4	2,3	1,75
cbm Ofenvolum/Stunde Benzin	3,0	1,4/1,2	3,8	2,5	2,0
t DHD-Durchsatz/t Benzin	-	-	-	-	-
Spesen					
S-Mittelöl + Benzin à 180.- RM/t	218	207	221	218	208
H ₂ à 4,11 - Hygas à 0,31/1000 Ltr.	31,10	31,10	19,90	18,60	19,30
H ₂ für 700 atm + 0,4 Pf.	-	1,80	-	-	2,40
Gasphase-Spesen	48,50	46,40	67,50	44,40	43,70
DHD-Spesen 28.-RM/t Durchsatz	-	-	-	-	-
RM/t Fertigbenzin ¹⁾	298	286	308	281	273
dito bei 250 RM/t S-M'öl + Benzin	383	366	394	366	355

¹⁾ Zahlen in Klammern gelten für DHD mit neuem, noch nicht technisch herstellbar

247

Tabelle.

Steinkohlen-Sumpfpase-Mittelöl mit 10 % Benzin							Steinkohlen-Sumpfpase-Mittelöl + Benzin vom Heizöl			
Milde Aromatisierung			Aromatisierung				Benzinie-Aromatisierung			
5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
(2 Stufen)						(2 Stufen)			(2 Stufen)	
300	700	300	300	700	700	300	300	700	300	
Typ 7360	6108-Basis	7019	8077	6109-Basis	Welheim-Typ	7846/6454	Al-Silikat-Basis	Typ Welheim	7846	
ca. 30	ca. 30	51	45	50	40	10	40	33	50	
ber. unter OV _{2b}	ber. unter OV _{2b}	CV _{2b}	ber. etwa OV _{2b}	ber. besser als CV _{2b}	ber. knapp OV _{2b}	B 4	ber. knapp OV _{2b}	ber. unter OV _{2b}	DED-Stein	
16	12	22	23	20	19	15	17	15	12	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,5	
82,5	86,3	75,6	74,3	77,8	79,2	84,3	80,7	82,8	75,1	
625	600	815	830	750	680	750	600	575	945	
2,3	1,75	3,7	4,0	3,2	2,9	2,1	2,7	2,3	3,8	
2,5	2,0	4,0	4,0	3,3	2,5	2,7	2,8	2,0	2,9	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,95	
218	208	238	242	232	227	213	223	218	240	
18,60	19,30	22,-	21,70	20,90	18,90	24,30	16,20	16,50	27	
-	2,40	-	-	3,-	2,70	-	-	2,30	-	
44,40	43,70	71,-	71,-	72,20	54,30	43,60	43,70	43,70	46,8	
-	-	-	-	-	-	-	-	-	26,0	
281	273	331	335	328	303	281	289	280	340	
366	355	424	429	418	391	364	376	365	43	

technisch herstellbaren Kontakt

247

Klasse-Mittel 1 sicherung	Steinkohlen-Sumpfphase-Mittelöl + 10 % Benzin + DHD					
	14 (14a) (2 Stufen)	Benzinierung + DHD 15 (15a) (2 Stufen)	16 (16a) (2 Stufen)	Milde Aromatisierung + DHD 17 geschützt!	18 geschützt!	19
700	300	300	300/700	300	300	700
Typ Welheim	7846/6434	7846/6434	7846/6434	Typ 7350	Typ 7360	6109- Basis
33	50	40	50	50	40	50
ber.unter CV ₂	DHD- Steinkohle	ber. O ₃	DHD- Steinkohle	knapp DHD- Steinkohle	ber.etwa O ₃	knapp Steink
15	12	12	9,5	14,5	14,5	11
-	17,5 (12,5)	17,5 (12)	17,5 (12)	14,5	14,5	14,5
82,8	75,1 (78,5)	77,1 (80,0)	77,2 (80,7)	76	78,6	79,2
575	945 (905)	920 (885)	940 (895)	625	605	650
2,3	3,8 (3,2)	3,4 (3,0)	3,25 (3,8)	3,3	2,8	2,8
2,0	2,9 (2,8)	2,9 (2,8)	1,3/0,9 (1,2/0,9)	2,4	2,3	2,0
-	0,93	0,76	0,93	0,68	0,43	0,68
218	240 (229)	233(225)	233 (223)	237	229	227
16,50	27 (27,3)	27,3 (27,1)	28,5 (28,1)	15,4	16,1	18,0
2,30	-	-	1,7 (1,7)	-	-	2,6
43,70	45,3 (45,2)	46,8 (45,2)	38,9 (37,3)	42,6	40,8	43,7
-	26,0 (26)	21,3 (21,3)	26,0 (26,0)	19,0	12,0	19,0
280	340 (327)	328 (319)	328 (316)	314	298	310
365	433 (417)	419 (406)	419 (404)	406	387	398

247

10% Benzin + DHD			Steinkohlen-S-Mittelöl + Benzin vom Heizöl + DHD		
Milde Aromatisierung + DHD			Benzinierung + DHD	Aromatisierung	
17 geschätzt	18 geschätzt	19	20 (20a) (2 Stufen)	21 (21a) (2 Stufen)	22 geschätzt
300	300	700	300	300	700
Typ 7350	Typ 7350	6109-Basis	7845/6434	7846/6434	Welheim-Typ
HD-Lo	ber. etwa 0,3	knapp DHD-Steinkohle	DHD-Steinkohle	ber. etwa 0,3	knapp DHD-Steinkohle
40	50	11	50	40	50
14,5	14,5	14,5	10,5	10,5	13,5
14,5	14,5	14,5	17 (12,5)	17 (12,5)	13,5
76	78,6	79,2	76,5 (79,5)	78,1 (81)	78,2
525	605	550	865 (830)	845 (815)	600
3,3	2,8	2,8	3,4 (2,8)	3,2 (2,75)	3,0
2,4	2,3	2,0	2,7 (2,5)	2,6 (2,5)	1,95
0,68	0,43	0,68	0,93	0,75	0,54
237	229	227	236 (226)	230 (222)	230
15,4	16,1	18,0	25 (25,4)	25,1 (25,0)	15,3
-	-	2,6	-	-	2,4
42,6	40,8	43,7	43,6 (40,4)	42 (40,4)	42,7
19,0	12,0	19,0	26,0 (26,0)	21,3 (21,3)	15,1
314	298	310	331 (318)	318 (309)	305
406	387	398	422 (407)	408 (395)	395

TITLE PAGE

51. Verbesserung der Schwelausbeute durch
Verdünnungszusatz im Abscheider.
Improvement of the low temperature
carbonization yield in the separator.

Frame Nos. 248 - 249

51

Verbesserung der Schwelausbeute durch Verdünnungsölzusatz
im Abscheider.

Versuche in Scholven haben ergeben, daß bei Zusatz von Verdünnungsöl (Abstreiferschweröl) in den Heißabscheider die Abschlammsammensetzung sich dahingehend ändert, daß der Gehalt an Asphalten etwa um ein Drittel kleiner ist, als er nach der Einschönung der Verdünnung sein würde. (s. Aktennotizen vom 9.5.42 und 14.12.42 Scholven). Wenn die Verdünnung des Abschlamms, wie es vor der normalen Schleuderung geschieht, erst außerhalb des Abscheiders vorgenommen wird, tritt eine derartige Erniedrigung des Asphaltgehaltes (nach der Scholvenzerlegungsmethode A + B + C-Asphalte) nicht ein. Scholven erklärt den Einfluß des Verdünnungsölzusatzes im Heißabscheider auf den Asphaltgehalt damit, daß Komponenten des Abschlamms noch in Lösung gehalten werden, die sonst beim unverdünnten Abschlamme im Abscheider ausflocken und dabei so verändert werden, daß sie nachträglich nicht mehr in Lösung zu bringen sind.

Als Folge der Asphaltverringering im Abschlamme wurde in Scholven eine Verbesserung der Schwelausbeute von 62 auf 73 % bezogen auf Öl im Abschlamme beobachtet.

Anlässlich eines Versuches mit K 1242 (Beuthen-Heinitz), die im 10-ltr-Ofen mit Eisenschwefel, Bayermasse und Ammonchlorid bei 600 at und 470 auf Bl + Kl gefahren wurde, wurden die Scholvenenergebnisse nachgeprüft.

Im 10-ltr-Ofen-Versuch wurde der Zusatz des Verdünnungsöles (Abstreifer-Schweröl) zum Abscheider in zweierlei Weise vorgenommen. Einmal wurde das V-Öl in den Druckausgleich des Abscheiders gegeben, das andere Mal in die dem Abscheider vorgeschaltete Neutralisationsbirne.

Die Menge des V-Öles wurde so bemessen, daß ein Abschlamme mit rd. 16 % 1 anfiel, d.h. daß das Verhältnis Abschlamme:Abstreifer-Schweröl das gleiche war wie normalerweise im Schleuderrückstand. Die gewonnenen Abschlämme wurden wie üblich auf Feste- und Asphalt-Gehalt analysiert und außerdem in der Fischerretorte geschwelt. Als Kontrolle wurde auf gleiche Weise ein normaler Abschlamme und ein ebensolcher, der auf 17 % F verdünnt wurde, untersucht. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Abschlamme	V-Ölzusatz in Birne	V-Ölzusatz in Druck- ausgleich	verdünnter Normal- Abschlamme	Normal- Abschlamme
Benzol-Festes %	14,2	17,8	17,0	20,3
Asche im Ganzen %	8,5	9,3	8,7	8,5
s-Asphalt im Ganzen %	6,3	6,4	7,3	8,5
s-Asphalt : Asche	0,74	0,69	0,84	0,84
Schwelausbeute auf Öl im Schwelgas	83,1	82,5	82,0	77,1

A

A

- 2 -

249

Der Effekt der Verringerung der s-Asphalte durch die Zugabe des Verdünnungsöls zu dem heißen Abschlag unter Druck bestätigte sich also, wenn auch die Asphaltverminderung (rd. 17 %) nicht so weit ging, wie in den Versuchen von Scholven. Dagegen wurde nur eine sehr geringe Verbesserung der Schwelausbeute gefunden, die noch innerhalb der Fehlerstreuung liegen dürfte.

gez. Hupfer

gez. Leonhardt

TITLE PAGE

52. Prüfung einiger neuer Vorhydrierungskontakte.
Testing of some new prehydrogenation
catalysts.

Frame Nos. 250

Hochdruckversuche
Lu 558

2 d 250 K HANW 4

24. Febr. 1943 Fst/Bv

12 Prüfungen einiger neuer Vorhydrierungskontakte.

Von Herrn Dr. v. Fünser wurden einige neue Vorhydrierungskontakte hergestellt. Der Kontakt 8806 entspricht dem Kontakt 8376, hergestellt über gemeinsame kalte Al-W-Fällung. Der Kontakt 8807 entspricht dem Kontakt 8376 hergestellt über gemeinsame heiße Al-W-Fällung.

In Tabelle 1 werden diese beiden Kontakte mit dem Kontakt 8376 verglichen. Dabei zeigt Kontakt 8806 mit A.P. 43,0 fast die gleiche Hydrieraktivität wie Kontakt 8376, während Kontakt 8807 mit A.P. 40,0 wesentlich schlechter ist. Dasselbe gilt auch für die Phenol- und Basenraffination. Das B-Mittelöl von 8806 ist ebensogut benziniert wie 8376-B-Mittelöl. Damit kann Kontakt 8376 recht gut durch Kontakt 8806 ersetzt werden, nicht aber durch Kontakt 8807.

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

gez. Füst

Gemeinsam mit:

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

TITLE PAGE

53. Vorhydrierung von P 1271 mit Kontakt 8807/8376
und 8806/8376.
Prehydrogenation of P 1271 with catalyst
8807/8376 and 8806/8376.

Frame Nos. 251 - 253

(53) Vorhydrierung mit verschiedenen Medien Kontakten.

Kontakt Nr.	8376	8806	8807	8829	8829
Kontakt-Zusammensetzung	7346-W-250	8376 über gemeinsame kalte Al-W-Fällung	8376 über gemeinsame heiße Al-W-Fällung	99 Teile 1 "	8376 5058 dito
T / Du	22,5/0,8	22,5/0,8	22,5/0,8	21,0/0,8	19,6/0,8
Anfall:					
Spez. Gew.	0,846	0,844	0,858	0,844	0,856
A.P.	50,0	48,0	40,0	51,0	44,0
% - 150	2	9,0	11,0	8,0	8,0
Phenolgehalt	0,02	0,02	0,02	0,02	0,11
% Vergasung/Einspr.	1,5		0,9	1,7	
Benzin:					
% im Anfall	13,5	9,0	11,0	8,0	8,0
A.P. I/II	38,0/41,0	40,0/43,0	35/43	52/54	45,5/54
% - 100	34,0	18,0	20	51	55
O.Z. Motor 0,12	71	69/68,5	69,5/86,5	70,5/88,0	
Mittelöl:					
% im Anfall	86,5	91,0	89,0	92,0	92,0
A.P.	52,0	49,5	41,0	54,0	39,0
Phenolgehalt	0,02	0,02	0,04	0,04	0,04
Basenzahl	3,5	8,0	30,0	12,6	51,0
Siedende	315°/99	305°/98	313°/98	315°/99	323°/99
Benzindierbare	65	52	33	62,5	43,5
Ofen / Blatt	1/4203a	15/4801	15/4830	19/4800	19/4800

TITLE PAGE

54. Versuche im Laboratorium und Betrieb zur Erhöhung der Ausbeute an Schwelöl bei der Verschwelung von asphalthaltigen Rückständen.
Laboratory and industrial experiments aiming at increase in the yield in low temperature carbonization oil during the low temperature carbonization of asphalt containing residues.

Frame Nos. 254 - 257

Hochdruckversuche
Lu 558

254

19. März 1943. Bcc/Le. *jt*

(54)

Aktennotiz zu

Erfahrungsaustausch, Schwelerei. Bericht Pölitz, Horn und Hinz
"Versuche im Laboratorium und Betrieb zur Erhöhung der Ausbeute
an Schwefel bei der Verschmelzung von asphalthaltigen Rückständen."
(Schreiben v. 2.2.43).

A. Zusammenfassung.

- 1) Bei der Prüfung der Frage, inwieweit die Schwelausbeute eines Schleuderrückstandes durch Zugabe von Schwefel und H₂O-Dampf erhöht wird, ergaben die Versuche in hiesigen Labor folgende Resultate:
 - a) Durch Zugabe von Schwefel allein (ohne H₂O-Dampf) findet keine oder nur höchstens geringe Erhöhung der Schwelausbeute statt.
 - b) Zugabe von Schwefel und H₂O-Dampf: Erhöhung der Schwelausbeute um 1 - 7 % (je nach Menge H₂O-Dampf: 10-200 % bez. auf Einfallprodukt, siehe Kurve)
 - c) Durch Zugabe von H₂O Dampf allein (ohne Schwefel) ist die Erhöhung der Schwelausbeute in der halben Größenordnung wie unter b.

Beispiel:

Einwage: 100 g Schleuderrückstand (Kammer 804) 40 % Festes.

Zugabe:	ohne S ohne H ₂ O- Dampf	1,2 % S (ohne H ₂ O- Dampf)	1,2 % S und H ₂ O-Dampf	H ₂ O-Dampf (ohne S)	
% Schwelausbeute: bez. auf festfreie Schleuderrück- stand	80,0	80,0-80,5	80,8 83,5 85,7 87,3	81,6 83,0	bei 10g KO ₂ " 50g " 100g " 200g

- 2) Diese Versuche bestätigen die im Bericht Pölitz gemachten Angaben, dass bei Zugabe von Schwefel eine Erhöhung der Ausbeute erreicht wird, wenn mit überhitztem Dampf gearbeitet wird.

Die Erhöhung der Ausbeute um 7-10 % (Bericht Pölitz) wurde in unserem Labor nicht erreicht. Diese Erhöhung über 7 % könnte bewirkt sein durch die besondere Arbeitsweise in Pölitz (Zutropfen des Schleuderrückstandes in die bereits auf Schweltemperatur gebrachte Retorte), weil dadurch eine noch intensivere Wirkung des Wasserdampfes eintritt.

Die im Bericht Pölitz angegebenen Schwankungen der Analysenwerte (Ölausbeuten) um 3 - 4 % können dadurch bedingt sein, dass mit verschiedenen Mengen H₂O-Dampf gearbeitet wurde. Zusammenhänge zwischen Ölausbeute und Wasserdampfmenge sind im Bericht Pölitz nicht erwähnt.

B. Versuche.

Apparatur: 200 g Fischer-Retorte, 100 g Einfüllprodukt.
u. Zeit: in 75 Min. auf 530°; 10 Min. Nachschwelung.

Ausführung: normale Fischer-Verschmelzung mit und ohne Wasserdampf

Zusätze:
a) 1,2 % Schwefel. Dieser Prozentsatz Schwefel soll nach Bericht Pölitz am günstigsten sein.
b) eine Mischung von 0,3 % Soda, 0,3 % Sulfigran, 0,3 % Schwefel. Dieser Kontakt soll nach Bericht Pölitz die gleiche Wirkung wie 1,2 % Schwefel haben.

Einfüllprodukt: Schleuderrückstand (Benzin + Mittelöl) K.804 v.
4,8.41.
40,3 % Festes
7,8 % Asphalt im Öl.

Schwelanalysen

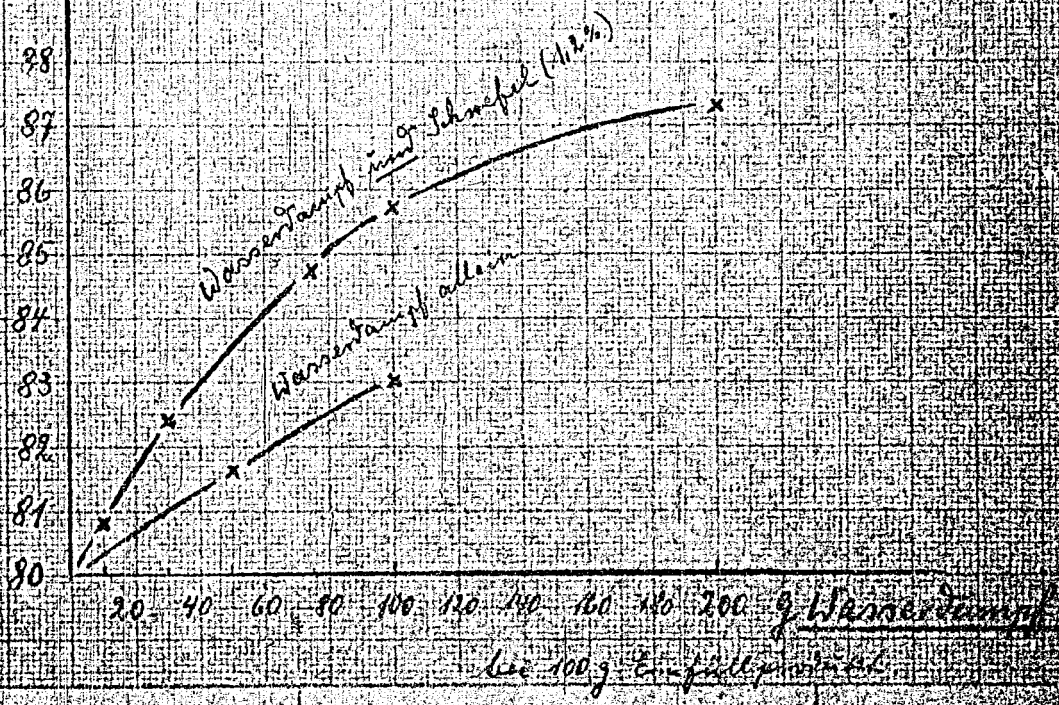
Versuchsbedingungen		Schwelausbeute bez. auf feste-freie Schleuderrückstand		
		Si	Koks	Gas + Verl.
1) Verschwelung <u>ohne</u> Wasserdampf				
ohne Schwefel-Zusatz		80,0	15,8	4,6
mit 1,2 % Schwefel		80,0	16,1	3,9
mit je 0,3 % Soda, Sulfigran, Schwefel		80,5	15,6	3,9
2) Verschwelung <u>mit</u> Wasserdampf				
Zusätze	Wasserdampfmenge			
<u>ohne</u> Schwefelzusatz	50 g	81,6	15,1	3,3
	100 g	83,0	13,8	3,2
<u>mit</u> 1,2 % Schwefel	10 g	80,8	16,2	3,0
	30 g	82,4	15,3	2,5
	75 g	84,7	11,9	3,4
	100 g	85,7	11,4	0,9
	200 g	87,5	11,0	0,7
<u>mit</u> je 0,3 % Schwefel, Soda Sulfigran	100g	85,7	15,6	0,7

3

Einfluss von Wasserdampf und Schwefel auf die Ölansichte bei der Verdunstung von Schweißvernickelstaub

Ölansichte bei Zusatz 1,2% Schwefel
(ohne Wasserdampf) = 80,0%

Öl-
Ansichte
%



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

TITLE PAGE

55. Beziehung zwischen Kohleanalysen und
Hydrierverhalten.
Relation between coal analyses and
behavior during hydrogenation.

Frame Nos. 258 - 262

55

Beziehungen zwischen Kohleanalysen und Hydrier-
verhalten.

Auf der Grundlage der Ergebnisse von Versuchen, die in 10-l-Ofen zur Verarbeitung von Kohlen bei 600 atm mit Eisenkontakten auf Benzol und Mittelöl ausgeführt worden sind, wurden die bei der Kohlehydrierung zu beobachtenden allgemeinen Regelmäßigkeiten erneut untersucht. Insbesondere erschien es notwendig, die Beziehungen zwischen den Analysenwerten und dem Hydrierverhalten einer Prüfung zu unterziehen, um festzustellen, wieweit die Heranziehung von Analysendaten der Kohle als Bewertungsgrundlage berechtigt ist.

Es standen die Hydrierresultate von 12 Steinkohlen zur Verfügung, die nachstehend geordnet nach Revieren und innerhalb dieser nach dem C-Gehalt der Reinkohle aufgeführt sind. Auch zwei Braunkohlen wurden zum Vergleich mit herangezogen.

Kohleart	Revier	lfd. Nr.	Kohle-Nr.	Herkunft	% C in RK
Steinkohle	Oberschlesien	1	1262	Janina	78,26
		2	1118	Gräfin Johanna	79,61
		3	1263	Myslowitzgrube	
		4	1197	Heinitzgrube	81,27
		5	1180	Reuthengrube	81,80
		6	1160	Preußengrube	83,47
		7	1174	Castellengo-Abwehr	83,48
	Ruhr	8	1216	Zweckel	82,11
		9	1090	Gelsenberg jung	83,94
		10	1086	Gelsenberg alt	86,76
Saar	11	1060	Viktoria Püttlingen	82,24	
	12	1152	Luisenthal	84,69	
Braunkohle	Rheinland	13	229	Union Rhein	68,73
	Mittelddeutschland	14	143	Böhlen	71,79

Das Ergebnis der Untersuchung lässt sich dahin zusammenfassen, dass sich die überragende Rolle des C-Gehaltes der Kohle (a.RK) als Kriterium für das Hydrierverhalten auch bei den 600-atm-Versuchen bestätigt hat.

Dies ist mit darauf zurückzuführen, dass sich die meisten Eigenschaften der Kohlen - insbesondere der Steinkohlen - mit dem C-Gehalt verhältnismäßig stetig ändern. Bei den hier untersuchten Kohlen nahe mit dem C-Gehalt im allgemeinen zu: der Wert für den disponiblen Wasserstoff, der Inkohlungsgrad, die Schwelteerausbeute und im oberschlesischen Revier wohl auch der Chlorgehalt. Mit steigendem C-Gehalt nahmen ab: der Sauerstoffgehalt, der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, an Eisen und die Alkalität. Kein Zusammenhang bestand zwischen

1) geschätzt auf Grund der Analysen der am Ofen genommenen Kohleproben

222091

den C-Gehalt einerseits und den Gehalt an Schwefel und verständlicher-
weise an Asche und der Ascheanteile im Benzolextrakt (Bitumen) anderer-

seits.
Im Reaktionsverhalten zeigten sich folgende Regelmäßigkeiten:

- 1) Alle Reaktionen benötigten annähernd die gleiche Reaktionstemperatur von etwa 463 - 474° zur Erreichung einer störungsfreien Fahrweise, worunter das Ingangkommen der Verflüssigungsreaktionen bei genügendem Asphaltabbau und einer ausreichenden Beherrschbarkeit des Ofens zu verstehen ist.
- 2) Der Abbau der Kohle ist offenbar im wesentlichen eine Funktion ihres Fusitgehaltes. Die Unterschiede der Steinkohlen unter sich sind in dieser Beziehung im allgemeinen nicht gross. Daneben macht sich mit steigendem C-Gehalt eine geringe Verschlechterung des Abbaus bemerkbar.
- 3) Die Benzin- + Mittelöl-Leistung wird sowohl bei Steinkohlen wie bei Braunkohlen in erster Linie durch den C-Gehalt der Kohlen bestimmt, wie das anliegende Kurvenblatt 1 zeigt. Niedriger als der Normallinie entspricht, war die Leistung der beiden Saarkohlen, die sich von den übrigen durch ihren besonders hohen Gehalt an Asche (6,8 und 6,7 %) von besonderer Zusammensetzung - viel Mg und wenig Ca - unterscheiden.
- 4) Entgegen mehrfach geäusserten Ansichten sinkt der Asphaltabbau mit steigendem Sauerstoffgehalt bei Steinkohlen, d.h. er verschlechtert sich mit steigendem C-Gehalt (s. anliegendes Bild 2). Das an der Braunkohle gewonnene Erfahrung, dass unabhängig vom C-Gehalt der Asphaltspiegel mit dem C-Gehalt zunimmt, lässt sich also nicht auf Steinkohle übertragen.
Auch hier fallen die Saarkohlen durch besonders ungünstige Werte auf, die wohl, ebenso wie die Leistung, durch ihre Asche verursacht sind. Die junge Gelsenbergkohle nimmt mit ihrem besonders niedrigen Asphaltwert eine Sonderstellung auch innerhalb ihres Reviers ein. Sie ist also nicht als Prototyp der Ruhrkohle anzusehen. Ihr so günstiges Verhalten hängt vermutlich mit ihrer besonders niedrigen Alkalität - sie hat den geringsten Gehalt an CaO und MgO von allen Kohlen - vielleicht in Verbindung mit ihrem hohen Schwefelgehalt zusammen. Die relativ günstigen Asphaltwerte der Kohlen lfd. Nummer 5 und 6 sind durch die verhältnismässig hohe Reaktionstemperatur verursacht.
- 5) Am kompliziertesten liegen die Verhältnisse bezgl. der Vergasung (s. Bild 3). Eine einfache Beziehung zwischen C-Gehalt und Vergasung besteht nicht. Braunkohlen haben dieselbe Vergasung wie junge Steinkohlen mit 8-14 % mehr C. Innerhalb der Steinkohlen nimmt zwar die Vergasung mit steigendem C-Gehalt in starkem Masse zu, aber es zeigen sich erhebliche Unterschiede von Revier zu Revier. Schlesische Steinkohle hat die gleiche Vergasung wie eine Ruhrkohle mit einem um 3-4 % höheren C-Gehalt, oder, anders ausgedrückt, schleische Kohlen unterscheiden sich von Ruhrkohlen gleichen C-Gehaltes durch eine um 5-7 % höhere Vergasung. Die Saarkohlen scheinen zwischen diesen beiden Grenzwerten zu streuen.
Diese Unterschiede der Reviere bezgl. der Vergasung sind, wie die nähere Prüfung vermuten lässt, offenbar auf das Zusammenwirken mehrerer Ursachen zurückzuführen.

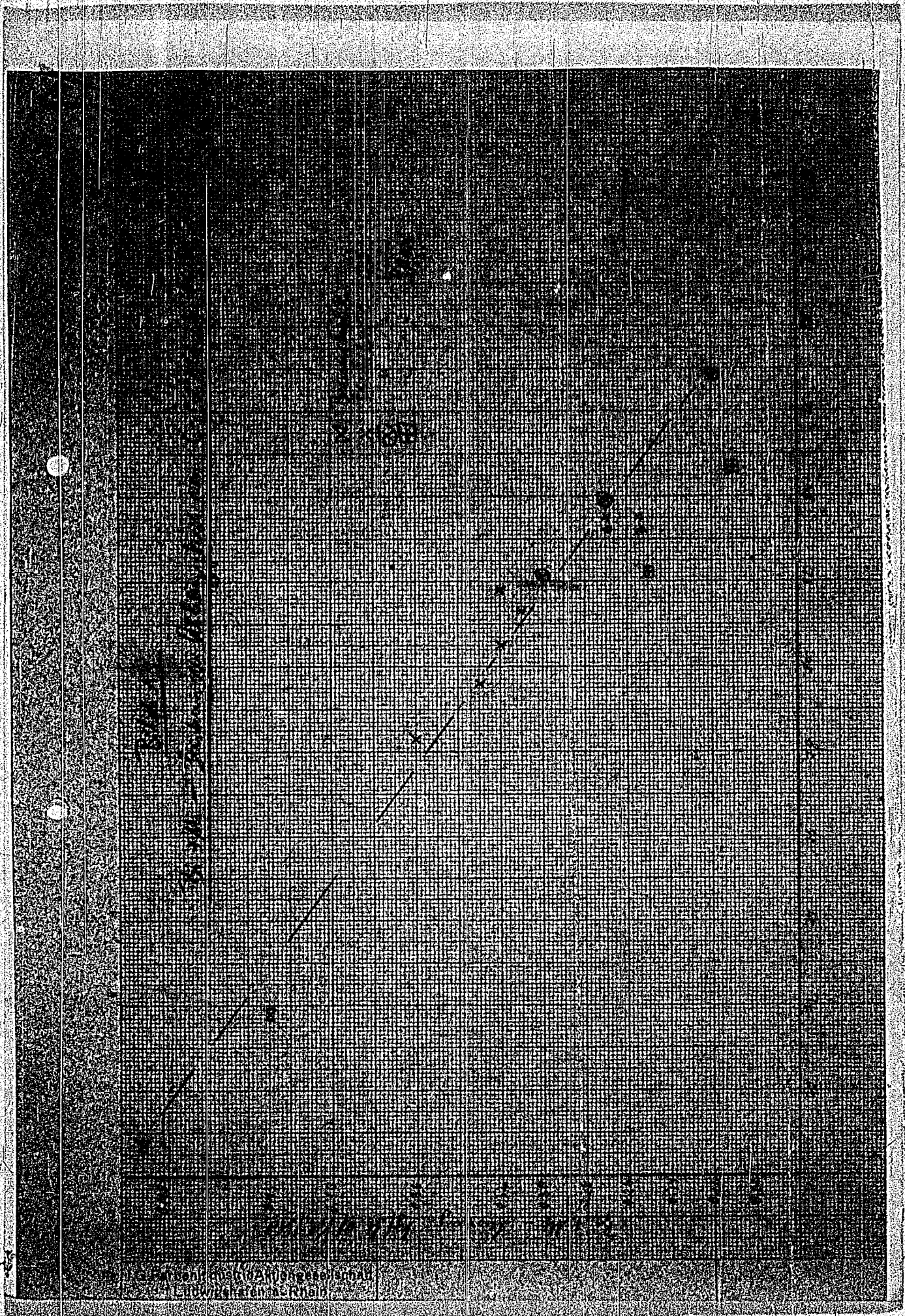
Es wird die Arbeitshypothese gestellt, dass der relativ hohe Gehalt der Kohlen an Sauerstoff und an flüchtigen Bestandteilen, nicht verbunden mit verhältnismäßig geringem Sauerstoffgehalt, auf das Vorhandensein von verhältnismäßig langer paraffinartiger Ketten (Spaltenketten) in der Kohlenstruktur zurückzuführen ist. Die bei der Abmahlung in der Hauptsache Moleküle von einer Größe ergeben, die in das Gebiet der Asche fällt. Bei den anderen Spalten sind die Seitenketten so kurz, dass bei der thermischen Spaltung im Wesentlichen gasförmige Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese Hypothese bestätigt sich auch bei der Betrachtung der Saure Kohlen unter sich, da dort die Abweichungen der Vergasung von der Durchschnittslinie im Wesentlichen durch die Abweichungen des disponiblen H₂ bedingt sind.

Daher dürfte auch eine niedrige Aschezahl bzw. ein relativ geringer Aschegehalt und Sauerstoffgehalt derselben für die Vergasung günstig sein.

die Wirkung

Der Einfluss der Asche ist vermutlich mit der Bestimmung des Glühverlustes und seiner Zusammensetzung nicht genügend erfasst. Es ist wichtig die mineralogische Struktur der anorganischen Bestandteile der Kohle näher kennen zu lernen, da z.B. das Verhalten dieser verschiedenen Stoffe dürfte, je nachdem, ob dieses als Silikat, als Phosphat oder Feldspat oder als Vanadat, wie dies bei der Freisetzung der Asche aus der organischen Bindung bei der Hydrierung zunächst entsteht, in Frage zu kommen wird.

gez. Hupfer.



262

B. G. 8

1/6 A. G. Farbenindustrie Akt. G. m. b. H.

Dr. Oettermann, Kassel

Handwritten notes and symbols



G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein

TITLE PAGE

56. Über den Einfluss des Schwefelzusatzes bei der
Benzinierung über Kontakt 6434.
The influence of the sulfur addition on
the benzinization over catalyst 6434.

Frame Nos. 263 - 265

1. Bei Versuchsreihe
Ia 1

263

263

H. A. Simon
Kupferst
L. K. P.

36

Über die Wirkung des Schwefelwasserstoffs bei der Zersetzung
von Essigsäure

Zur Klärung der Frage, welchen Einfluss der Zusatz von Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung (Veresterung) von Essigsäure hat, wurden 54% ige Essigsäure in drei Versuchsreihen mit Essigsäure- und Essigsäure-esterlösungen bei 25°C. in einem Apparat vor C, 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 50, 100% Glycerinlösung angesetzt. Als Testsubstanz diente ein Essigsäure-esterlösungspräparat. Die Versuche wurden bei 25°C. durchgeführt. Die Essigsäurekonzentration wurde mit Zuzug von 0,75% Glycerinlösung eingestellt. Die Essigsäurekonzentration wurde bei Zusatz von 0,75% Glycerinlösung jeweils mit 100% Glycerinlösung eingestellt. Die Essigsäurekonzentration wurde jeweils mit 100% Glycerinlösung eingestellt. Die Essigsäurekonzentration wurde jeweils mit 100% Glycerinlösung eingestellt.

CS ₂ -Zusatz (Gew.-%)	Versuchsreihe 1	2	3	Mittelwert
	Essigsäure	Essigsäure	Essigsäure	
0,0	85	86	81	84
0,1	92	-	102	97
0,2	95	96	-	96
0,5	100	100	100	100
1,0	-	-	103	103
2,0	91	92	-	92
3,0	111	-	-	111
5,0	107	117	(107?)	112

In Tabelle 1 sind die Mittelwerte (bis auf den herausfallenden Wert bei 0,1% CS₂) eingezeichnet. Die Essigsäurekonzentration wurde dann mit 100% Glycerinlösung eingestellt. Die Essigsäurekonzentration wurde dann mit 100% Glycerinlösung eingestellt.

- 1.) Schwefelwasserstoff hat eine essigsäurefördernde Wirkung.
 - 2.) Die Essigsäurekonzentration liegt beim Maximum der Essigsäurekonzentration (Ausbeutemaximum) nach Vergleichen im Sinne von Vergleichen.
 - 3.) Die Essigsäurekonzentration scheint sich bei größeren Essigsäurekonzentrationen zu nähern.
- Es ist auch nicht wahr, dass bei noch höheren Essigsäurekonzentrationen ein Maximum eintritt, wenn die Versuche einseitig, d.h. z.B. stets bei gleichem CS₂- und Essigsäurekonzentration durchgeführt werden. Hierfür brauchte bei CS₂-Zusatz bis zu 5% noch keine Rücksicht genommen zu werden.
- 4.) Die Versuche zeigen, dass die Essigsäurekonzentration auch praktisch ohne Einfluss auf die Qualität (Aromastoffgehalt) des Essigsäure ist.

Unserlich des Vargapatents sind die aus diesen Versuchs-
ergebnissen folgende Folgerungen:

- 1.) Bei den meisten Werken wird mit Schwefel-Konzentrationen unter 1% gearbeitet. Diese Fahrweise verletzt schon deshalb das Vargapatent nicht, weil dieses den Bereich von 1 - 12% einnimmt.
- 2.) Weiterhin verlangt das Vargapatent ein Arbeiten mit der durch Versuche ermittelten optimalen S-Konzentration. Solart es bei dieser Art von Versuchen überhaupt eine solche gibt, liegt sie über 5-6%. Das Arbeiten mit Schwefelkonzentration bis zu mindestens 2% bei derartigen Reaktionen fällt als weitaus unter das Vargapatent.

Versuchsunterlagen:

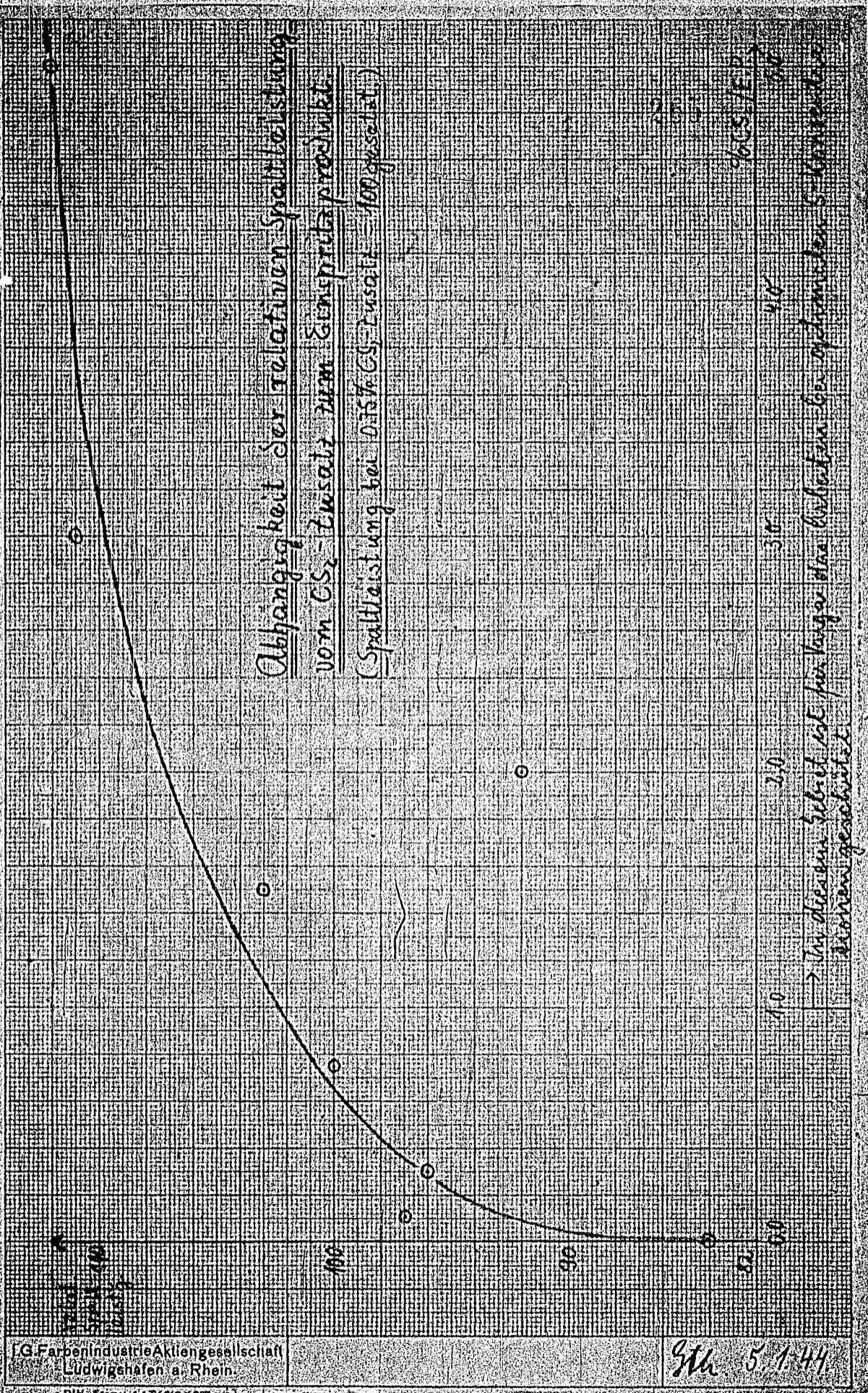
Sfonblätter 5482 (Gut) 5483, 5464, 5465, 5466, 5467, 5468 und 5490 (Dr. D. M. 61)
5489, 5491, 5492, 5493, 5494 und 5501 (St. - S. M. 61)

ges. Günther

Gemeinsam mit:

Dr. Peters
Dr. Meeds
D. Ch. Trojanow

x) Die S-Konzentration ist hier im Sinne des Varga-Patents verstanden als Schwefel im Reaktionsraum in Form dampfflüchtiger Verbindungen, angedrückt in Gemischprozent, bezogen auf den Reaktionsprodukt.



Abhängigkeit der relativen Spaltleistung vom CS₂-Zusatz zum Einzelspaltprodukt
 (Spaltleistung bei 0,5% CS₂-Zusatz = 100 gesetzt)

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

Stk 5.1.44

In diesem Bereich ist für lange die besten bei optimalem S-Gehalte zu erwarten.

TITLE PAGE

57. Kristallographischer Bericht über Ammonium-
sulfowolframat.
Cristallographic report on Ammonium
sulfotungstate.

Frame Nos. 266 - 268

TITLE PAGE

58. Versuche im 1 Ltr.-Ofen mit Schwefel
als Sumpphasekontakt.
Experiments in the 1 ltr. furnace
with sulfur as Sumpphase catalyst.

Frame Nos. 269 - 274

269
Le

23. Oktober
Ritz/Ed
Lokker

Hochdruckversuche
Lu 1

Versuche im 1 Ltr.-Ofen mit Schwefel als Sumpffasekontakt.

58

Zusammenfassung.

Bei der Verarbeitung von gestopptem Schweißteer aus oberschlesischer Kohle auf Schwerflüberschub bei 250 atm wurde die Kontaktwirkung von Schwefelzusatz (5% auf Frischteer bezogen) in Abwesenheit sonstiger Kontakte mit der Wirkung von 1% Leuner Grude-Eisen-Alkalikontakt verglichen. Mit Grudekontakt wurde unter gleichen Fahrbedingungen, insbesondere bei gleicher Temperatur eine etwa 20% bessere Leistung bis 325° und möglicherweise ein etwas besserer Asphaltabbau erreicht als mit Schwefel, während in den Eigenschaften der Benzine, Mittelöle und Schweröle keine deutlichen Unterschiede zu erkennen waren.

Da sich Steinkohlenschweißteer bei 250 atm auch bei hoher Temperatur wie in den vorliegenden Versuchen (25,5 MV) nur mit schlechter Leistung und relativ schlechtem Asphaltabbau verarbeiten läßt, erscheint es nicht ausgeschlossen, dass bei dieser leichter verarbeitbaren Produkt bzw. unter optimalen Verarbeitungsbedingungen grössere Unterschiede zwischen Schwefel als alleinigen Kontakt und Grude-Eisen-Alkali zutage treten.

Im Sumpfofen 302 (Volumen 1445 ccm) wurde in einem etwa 20 tigen Versuch ein -325° gestoppter Steinkohlenschweißteer im geraden Durchgang bei 250 atm verarbeitet, wobei Schwefel als alleiniger Kontakt mit dem Grude-Eisen-Kontakt K 8302 verglichen wurde. Unter sonst gleichen Fahrbedingungen wurden abwechselnd 5% K 4175 (Schwefel) bezogen auf Frischteer und 1% K 8302 (Grude Ob 12 (Jama) nicht aktiviert-Eisen-Alkali) zugeetzt.

Frischteer: P 1511 v. 11.9.42 (R.F.-Teer aus Obere-Nußkohl-Oberschlesien) gestoppt -325° v. 29.7.43 (=45% vom wasserfreien Gesamtteer).

Eigenschaften: Erweichungspunkt 70,0° Krämer-Sarnow.
12,5% Festes
2,4% Asche im Festen
87,7% Öl, spez. Gew. 1,100/120°, 32,7% n-Asphalt, Vakuum-Kurve des Öls steht noch aus.

Fahrbedingungen: 700g Frischteer pro Stunde - Durchsatz 0,485kg/Ltr. Ofenvol. Std.
700g Abschlepprückführung
keine Rückführung von Abstreiferschmelze
2000 Ltr. Gas/Stunde

Temperaturen: Versuchszahlange Ausgang 22 MV
 Ofen eingangs etwa 24,5 MV
 Wärisse Elemente 25,3 MV (zu Anfang des
 Versuches 25 MV, dann zur Erhöhung der Leistung vorgefahren)
 Abgasleiter (420 ocm) anfangs 24 MV, später
 24,5 MV.

Druck: 250 atm bei Gangkreislauf (entsprechend 247 atm in
 der Praxis). Wegen Kompressorunfall wurde
 der Versuch am 24. Tage bei 250 atm gestoppt.
 Der Kompressor wurde nicht aufgearbeitet.

Über die sonstigen Versuchsbedingungen, kleine Produkt- und
 Abschluß-Untersuchungen, Bilanzen, Leistung und Vergasung orientiert
 Tabelle 1. Die Zahlen der Tabelle sind zum Teil nur relative Werte,
 z. B. wurde die Benzinkonzentration im Anfall bis 3250 nach den Pro-
 zentsätzen der Engländerdestillation berechnet ohne Korrektur für den
 Unterschied zwischen Engländerdestillation und Kolonnenzerlegung. Da
 es sich bei den vorliegenden Versuchen in 1. Linie nur um den Ver-
 gleich zwischen Schwefel und dem Grudekontakt handelte, erübrigte
 sich eine solche Korrektur.

In Tabelle 2 sind zur grösseren Übersichtlichkeit noch ein-
 mal Mittelwerte aus den Zahlen der Tabelle 1 für die verschiedenen
 Fahrperioden angegeben und in den beiden letzten Spalten der Tabelle 2
 Mittelwerte aus sämtlichen Fahrperioden mit Schwefel bei 25,3 MV
 einerseits und mit Grudekontakt ebenfalls bei 25,3 MV andererseits.

In Tabelle 3 sind genauere Produktuntersuchungen aus je
 einer Fahrperiode mit Schwefel und mit Grudekontakt wiedergegeben.

Aus den Daten der 3 Tabellen geht hervor, dass die Ergeb-
 nisse mit beiden Kontakten unter den gewählten Versuchsbedingungen
 sehr ähnlich sind. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich nur in der
 Leistung - 3250, die bei dem Grudekontakt um fast 20% höher ist als
 bei Schwefel, d. h. zur Erzielung gleicher Leistung wäre bei Schwefel
 entweder eine höhere Temperatur als beim Grudekontakt oder ein noch
 höherer Zusatz als 5% erforderlich. Möglicherweise ist auch der
 Asphaltabbau beim Grudekontakt etwas besser. In Vergasung, Benzin-
 konzentration und Produktigenschaften sind keine wesentlichen
 Unterschiede festzustellen. (Die beobachteten Unterschiede in Pechol-
 gehalt der Benzine und Mittelöle dürften, wenn man die spezifischen
 Gewichte vor und nach der Entschwefelung zum Vergleich heranzieht
 und immer berücksichtigt, dass die Effekte bei Benzin und Mittelöl
 in umgekehrter Richtung liegen, nicht oder wenigstens nicht im vollen
 Umfang real sein). Ein genauerer Vergleich der Heizeigenschaften
 der Schwefel steht noch aus.

Zu den gefundenen geringen Unterschieden zwischen den Er-
 gebnissen mit Schwefel und mit Grudekontakt ist aber zu bemerken,
 dass die Versuche unter Bedingungen durchgeführt wurden, die für die
 Verarbeitung von Steinkohlenschwefel ungünstig sind (niedriger
 Druck von 250 atm). Dies äußerte sich vor allem in der trotz hoher
 Temperatur sehr geringen Leistung und dem relativ schlechten Asphalt-
 abbau. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass unter günstigeren Ver-
 arbeitsbedingungen (z. B. 600 atm) oder an einem bei 250 atm

leichter verarbeitbaren Produkt wie etwa Braunkohlenteer ein deutlicher Unterschied zwischen Grade und Schwefel zutage treten würde. Versuche in dieser Richtung sollen gelegentlich aufgenommen werden.

Ausbaubefund nach Beendigung des Versuches: Ofen frei, Abscheider unteres Drittel völlig frei, obere Hälfte Absetz, der aber möglicherweise auch aus einem früheren Versuch mit Schiefersteer und Schieferkonzentrat stammen kann.

gez. Reiter

Gesamtamt mit: Dr. Dornik,
Dr. Hübner,
Dr. Ratter.
Untersuchungen: Dr. Schiffmann,
Dr. Meier.

Tabelle 1

Versuchsverlauf und Produkt

Frischteer	P 1511 v. 11.9.42, getropft -325° v. 23.7.43 (Bendung I)		P 1511 v. 11.9.42, getropft			
Druck	250 atm					
Kontakt	5% K 4175			1% K 8802		
Datum 1943	6.8. o	7./8.8. o ab	10.8. b	11.8. be	12.8. ab	12/13.8. ca
Temperatur MV Ofen	25	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3
" " Abscheider	24	-	-	-	24,5	-
Gas Ltr./h	2000	-	-	-	-	-
Frischteer g/h	700	-	-	-	-	-
Abschlammrückführung g/h	700	-	-	-	-	-
Ein Kontakt	35	-	-	-	-	-
H ₂ O-Spülung	75	-	-	-	-	-
Öl "	19	-	-	-	-	-
Gesamt	1529	1529	1501	1501	1501	1501
Produkt g/h	426	488	521	600	453	539
Abschlamm	905	902	836	911	843	917
Aus H ₂ O	87,5	87	37,5	74,5	77,5	74,5
Vergasung	-	63,5	-	-	41,5	58,1
Gesamt g/h	1470	1540,5	1460	1640	1415	1588,6
Produkt						
Spez. Gew./20°	1,020	1,024	1,025	1,032	1,034	1,030
Gew. Engler: Beginn	80	85	110	158	20	80
%-200	5,4	6,7	6,0	4,1	5,2	5,6
325	41,6	48,1	45,8	41,7	37,3	38,0
350	60,6	63,2	65,6	59,8	53,6	56,0
Abschlamm						
%-200	0,5	3,2	0,5	1,3	1,3	
325	2,6	3,5	2,4	3,3	2,6	
350	96,9	93,3	97,1	95,4	95,9	
% Asche i. Festen	21,4	12,2	28,9	21,5	29,9	
Öl: s-Asphalt	13,6	11,5	11,6	12,3	10,0	
Spez. Gew./80°	1,086	1,086	1,084	1,090	1,084	1,101/50
Gew. Engler: Beginn	200	198	235	210	200	
%-200	-	-	-	-	-	
325	7,6	6,0	15,0	8,1	9,2	
350	15,6	19,0	26,4	15,1	17,4	
Neuleistung -325°	0,133	0,170	0,179	0,184	0,125	(0,156)
% Verges./Neuleistung -325°+Verg.	-	18,72/22,7)	-	-	18,6	20,5
% Bi -200° i. Bi+M1)	12,0	13,3	12,2	9,2	13,1	13,2
% Abschlamm herausgezogen auf Frischöl	293	28,9	19,5	30,2	20,5	31,0

- 1) nach Gew. Engler berechnet
- 2) Analyse vom 7.8.ab / Fahrbedingungen wie 7/8.8.oab
- 3) " " 8/9.8.oa?
- 4) Spez. Gew. -325° 0,960/20°; >325° 1,034/80°

Mittelwerte zu Tabelle 1

Durchschnitt

	K 4175	K 8302E 4175	K 8302E 4175	K 8302E 4175	K 8302E 4175	K 8302E 4175	K 8302E 4175	K 8302E 4175	K 8302E 4175	K 8302E 4175
Kontakt	5%	-	1%	5%	-	1%	-	5%	5%	1%
Druck atm	250	-	-	-	230	-	-	-	250	-
Temp. °K	25,0	25,3	-	-	-	-	-	-	25,3	-
Gas ltr./h	2000	-	-	-	-	-	-	-	2000	-
Einlager	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Frischgas	700	-	-	-	-	-	-	-	700	-
Abgasdruck	700	-	-	-	-	-	-	-	700	-
Gen. (t)	1529	-	1501	1529	-	1501	-	1529	1529	1501
Produkt	426	438	520	486	500	627,5	656	574,5	512	604
Abgasdruck	90	90	874	880	852	703	717	828	854,5	769
Vorgasung	33,5	49,8	-	-	59,5	-	86,6	66,6	56,2	65,2
Gen. (t)	1479	1540	1520	1510	592	1440	1487	1516	1517	1484
Brdd.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spez. Ge. / 20°	1,020	1,024	1,020	1,020	1,016	1,024	1,023	1,035	1,026	1,026
Gen. Eng. (t/h)	30	32	110	82	34	96	45	93	139	97
% - 200	5,4	6,7	5,2	7,1	5,2	5,1	5,9	5,4	5,2	5,7
% - 325	41,0	48,1	40,7	42,5	40,3	43,1	46,3	40,1	42,1	43,5
% - 350	50,7	55,2	54,1	50,4	54,9	51,8	60,2	53,2	57,7	59,1
Abgasdruck	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% H ₂ O	0,1	2,2	1,0	1,4	2,3	0,4	1,4	2,9	2,4	1,0
% Fe	3,1	3,3	2,8	3,0	4,8	3,2	7,2	7,2	4,0	3,2
% Ca	15,9	25,2	20,3	21,8	35,1	33,7	31,6	33,9	32,3	33,8
Asche	1,1	1,2	25,8	35,1	33,0	34,3	33,6	32,7	32,3	31,6
Öl	13,9	13,5	11,3	9,0	9,4	15,8	8,3	11,9	10,5	9,2
Gen. (t/60)	1,080	1,011	1,096	1,080	1,079	1,082	1,061	1,075	1,090	1,076
Gen. Eng. (t/h)	200	198	215	205	204	200	207	205	207	207
% - 200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% - 325	7,6	1,0	10,3	13,5	12,7	15,3	18,1	10,8	10,3	14,7
% - 350	22,8	14,0	19,6	20,5	20,2	21,9	27,3	19,3	19,8	22,3
Spezifische	0,133	0,170	0,161	0,169	0,132	0,132	0,213	0,166	0,169	0,166
% Vergasung/Heu-	-	20,5	19,5	-	25,5	-	25,2	20,2	22,1	22,3
Leistung + 325 + Verz.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% H ₂ - 300 im Bld	12,0	13,4	11,9	12,3	11,8	13,4	12,7	12,8	12,7	12,7
% Abgasdruck	29,3	20,5	25,3	20,5	21,7	0,4	2,4	17,4	22,4	9,4
Durchschnitt	1	1	4	1	3	1	3	3	-	1
wieviel Bestände	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

mit Gas für Wassererzeugung im Kontakt
 in Wassererzeugung

Tabelle 3.

Einzelnderer Produktvergleich.

274

Kontakt	1% E 8802	5% E 4175
Druck atm	250	230
Temperatur MV	25,3	25,3
Datum	12./13.8. o+a	15.8. bc
<u>Anfallprodukt</u>		
spez. Gew./20°	1,030	1,025
Gew. Engler		
Beginn	80	87
% - 200	5,6	5,2
250	14,1	14,7
325	38,0	40,1
350	56,0	55,1
<u>Benzin -200° Gew. %</u>		
roh Spez. Gew. 200	0,857	0,865
A.P.	+10,0	+8,5
% Kohole	12,2	23,9
mit Na OH behandelt (entphenolt)		
Spez. Gew./20°	0,810	0,814
A.P. I/Ia	+11,0/15,0	+10,2/13,0
II	51,0	59,0
ASTM Beginn	100	92
% -100	-	1,2
120	13	11,5
150	49	43
170	71	63,5
180	81	72
200	94	88,2
Endpunkt/%	220/99	228/98
<u>Zusammensetzung</u>		
Gew. % Paraffine	34	31,5
Naphthene	15,5	18
Aromaten	42,5	42
Ungesättigte	8	8,5
110-140° Spez. Gew./A.P.	0,786/20 +10,0	0,778/20 +12,8
150-180° " " "	0,816/20 +10,0	0,820/20 +7,0
180-210° " " "	0,835/20 +15,5	0,845/20 +9,2
<u>Mittel 200-325° Gew. %</u>		
roh Spez. Gew./20°	0,955	0,958
A.P. in Mischung	+180	+178
Phenole	51%	21%
Gew. Engler Beginn	185	195
% -200	0,3	-
250	32,3	32,5
300	77,3	82,2
325	92,4	95,2
Endpunkt/%	340/97,3	336/98,2
entphenolt		
spez. Gew./20°	0,962	0,962
A.P. in Mischung	+180	+170
unges. Kohlenwasserst.	14,0%	14,8%
210-230 Spez. Gew./A.P.	0,905/20 +20	-
in Mischung		
240-270 " " "	0,940/20 +18	0,945/20 +17,2
280-310 " " "	0,977/20 +17	0,983/20 +16,8
<u>Schweröl 325° Gew. %</u>		
spez. Gew./50°	57,9	60,6
Vakuumdestillation	1,060	1,060
Beginn (15 mm)	192	(15 mm)
% -225	37,2	177
275	86,2	40,0
325	97,0	86,7
-225 Spez. Gew.	1,040/40	98,0
225-275 " "	1,055/60	1,041/40
275-325 " "	1,075/90	1,058/60
		1,076/90
<u>Heizöluntersuchung</u>	steht noch aus	steht noch aus

222-215 " "
275-325 " "
Heizöluntersuchung

1,055/60
1,075/90
steht noch aus

1,041/40
1,058/60
1,076/90
steht noch aus

TITLE PAGE

59. Notiz über Spaltaktivität von WS.
Notes on the splitting effect of WS.

Frame Nos. 275

K. Schmidt
H. Günther
L. Peters

59

Notiz über die Spaltaktivität von WS_2

In einer Zusammenstellung 21 762 I vom 6.8.1943 wurden die Spaltaktivitäten verschiedener Wolframkontakte angeführt.

	1 Mol WS_2 sind entz. halten in cm^3	Spaltaktivität bezogen auf	
		Ofen Volumen	1 Mol WS_2
5058, technisch	100	37	37
WS_2 aus doppelt gereinigtem WO_3	100	69	69
WS_2 aus Gelbsalz im Hoch- druck zersetzt	224	36	81
6434	3300	84	2800

In vorstehender Tabelle sind die damaligen Zahlen für 4 Kontakte durch die auf gleiche WS_2 -Menge bezogene Spaltaktivität ergänzt.

Das aus Gelbsalz durch Zersetzen bei 250 at H_2 -Druck hergestellte WS_2 zeigt, bezogen auf gleichen Kontaktraum, die kleinste (36), bezogen auf gleiche Wolframmenge die größte (81) Spaltaktivität der unverdünnten WS_2 Kontakte.

Die Frage, ob im Ofen aus Gelbsalz hergestelltes WS_2 tatsächlich aktiver ist, ist aber damit noch nicht bewiesen.

Zur Klärung dieser Frage sind noch Versuche erforderlich, bei denen der Durchsatz (am Mittelstl.) nicht auf Ofenvolumen, sondern auf die WS_2 -Menge bezogen wird. Außerdem ist klarzustellen, wie hoch die Aktivität von WS_2 gefunden wird, wenn man es mechanisch durch indifferente Beimengungen auf vergleichbare Raumkonzentrationen bringt.

Wie groß die Gefahr ist, Trugschlüsse zu ziehen, deuten die zum Vergleich für Kat. 6434 angeführten Zahlen an.

gez. Peters
gez. Günther

TITLE PAGE

60. Ersatzmöglichkeit von Ammoniumchlorid
bei der Hydrierung von Ruhrkohle.
Possible replacement of ammonium
chloride in the hydrogenation of
Ruhr coal.

Frame Nos. 276 - 278

Ersatzmöglichkeit von Ammonchlorid bei der Hydrierung
von Rußkohlen.

(Ältere Versuchsergebnisse)

Zusammenfassung.

Ammonchlorid läßt sich praktisch vollwertig ersetzen durch äquivalente Mengen elementares Chlor, sowohl gasförmig als auch in Form von chloriertem Anreibeöl wie auch als mäßig chlorierte Kohle; ebenso durch Chlorwasserstoff. Ähnliche Ergebnisse erhält man mit organischen Chlorverbindungen, z. B. Tetrachlorkohlenstoff. Als Ersatz für Ammonchlorid kommt ferner Schwefelchlorür in Betracht, während schwefelige Säure oder Ammonfluorid wesentlich ungünstiger ist. Mit Phosphorsäure wurden bei $\frac{1}{2}$ MV höherer Reaktionstemperatur bis auf die Spaltung etwa gleiche Ergebnisse erhalten wie mit Ammonchlorid. Bei Anwendung von Metallpulvern (Silber, Aluminium, Zink, Zinn usw.) konnte die Chlormenge auf die Hälfte bis ein Drittel reduziert werden, doch ist hierbei zur Erzielung einer ebenso günstigen Asphaltreduktion wie bei III, C1 eine geringe Temperaturerhöhung notwendig. Versuche mit chlorhaltiger, wasserlöslicher Tonerde wie auch mit wässrigem bzw. gebrauchtem Aluminiumchlorid erscheinen nach den ersten Ergebnissen nicht aussichtslos und werden weiter verfolgt.

gez. Graßl

Elementares Chlor¹⁾ ist im Vergleich zu Ammonchlorid etwas besser im Abbau und in der Vergasung; die Asphaltreduktion scheint aber etwas ungünstiger zu sein.

Chlor in Form von chloriertem Anreibeöl¹⁾ bringt geringe Vorteile in Asphaltreduktion und Vergasung, während der Reinkohleabbau ein wenig niedriger liegt. Bei der Chlorierung des Anreibeöls wird Chlor organisch gebunden und es tritt dabei deutliche Wärmetönung auf. Der Festgehalt stieg von 4,7 auf 14,2 %, während der Asphaltgehalt sich nur von 6,5 auf 9,5 % erhöhte. Die Chlorierung geschah bei 6000 und das Anreibeöl erreichte einen Chlorgehalt von 14,8 %²⁾. Bei der Behandlung des Anreibeöls mit Chlor wird rund zehnfach soviel Benzolfeste neugebildet wie bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff³⁾; im letzteren Falle wird kein Chlor organisch gebunden. Ammonchlorid zeigte im Gegensatz zu elementarem Chlor und Tetrachlorkohlenstoff bei 20000 noch keine polymerisierende Wirkung auf das Anreibeöl⁴⁾.

- 1) Zusammenstellung Nr. 17 6931 vom 19. 11. 40 Graßl und Nr. 20 7831 vom 10. 10. 42 Kupfer.
- 2) Das für die Hydrierversuche verwendete Anreibeöl wurde durch Verdünnen mit unbehandeltem Öl auf ca. 0,8 % Chlor eingestellt.
- 3) Zusammenstellung Nr. 76721 vom 13. 6. 34 Krönig.
- 4) Zusammenstellung Nr. 7514 I vom 25. 4. 34 Krönig.

27965

Die Anwendung von Chlor in anderer Form als NH_4Cl würde wegen stärkerer Korrosion meist, besondere apparative Schutzvorrichtungen notwendig machen.

Mäßige Chlorierung der Kohle⁵⁾ in wässriger Suspension kommt in der Wirkung etwa Ammonchlorid gleich. Stärker chlorierte Kohle gab geringeren Abbau; die Kohle war vermutlich bei der Behandlung mit Chlor anoxidiert worden. Eine in Tetrachlorkohlenstoff chlorierte Kohle war im Asphaltabbau etwas günstiger.

Tetrachlorkohlenstoff und Chlorwasserstoff⁶⁾ ist in äquivalenter Menge ebenso günstig wie Ammonchlorid.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Schwefelchlorür⁷⁾ erhalten, das bei sulfidbildenden Metallen, wie Eisen, Zinks usw. besonders im Asphaltabbau etwas günstiger ist.

Ersatz von Ammonchlorid durch Ammonfluorid⁸⁾ war vor allem in Abbau und Asphaltgehalt wesentlich schlechter.

Ebenso konnten mit Schwefliger Säure oder mit elementarem Schwefel⁹⁾ nicht annähernd die Zahlen von Chlor erreicht werden.

NaCl + Phosphorsäure¹⁰⁾ war in Asphalt und Abbau ungünstig, gegenüber ohne Chlor zeigte sich jedoch eine deutliche Verbesserung, die in erster Linie auf die Säurewirkung der Phosphorsäure zurückzuführen sein dürfte. Ein Umsatz zu Sn^{2+} scheint demnach nicht stattgefunden zu haben.

Phosphorsäure¹¹⁾ brachte sowohl bei SnO₂ als auch bei Eisenkontakten einen deutlichen Effekt. Bei $\frac{1}{2}$ MV höherer Temperatur konnten mit 0,5 bzw. 1 % Phosphorsäure, die auf die Kohle getränkt war, besonders in Kombination mit geschwefelter Luxmasse, im wesentlichen die Zahlen von SnO₂ + Chlor erreicht werden.

Ebenso wurden mit 2 % gesättigtem Eisensulfid¹²⁾ bei $\frac{1}{2}$ MV höherer Temperatur in Spaltung und Asphaltreduktion nur wenig ungünstigere Zahlen erhalten als bei Chlor. Bei Anwendung von Metallpulvern¹³⁾ wie Eisen-, Aluminium- und Zinkstaub, konnte der Chloreffekt so verstärkt werden, daß es in den meisten Fällen möglich war, die Chlormenge bis auf die Hälfte bis ein Drittel herabzusetzen. In der Asphaltreduktion wurden manchmal die Werte von SnO₂ + Chlor nicht ganz erreicht, doch würde die hierbei erhaltene niedrigere Vergasung eine geringfügige Temperaturerhöhung zulassen.

Versuche, Ammonchlorid durch chlorhaltige wasserlösliche Tonerden (Tonolon, Blankorol) zu ersetzen, erscheinen nach einem früheren Tinnversuch erfolgversprechend; Ergänzungsversuche sind in Angriff

- 5) Zusammenstellung Nr. 7014 I vom 14. 11. 33 Simon-Grabl
- 6) Zusammenstellung Nr. 6649 I vom 23. 8. 33 Simon-Grabl
- 7) Zusammenstellung Nr. 20 7031 vom 20. 10. 42 Grabl
- 8) Zusammenstellung Nr. vom 23. 9. 35 Krönig
- 9) Zusammenstellung Nr. 7378 I vom 2. 3. 34 Schnitt
- 10) Zusammenstellung Nr. 8041 I vom 28. 9. 34 Simon-Grabl
- 11) Zusammenstellung Nr. 13 481 I vom 20. 5. 37 Grabl
- 12) Zusammenstellung Nr. 10 963 I vom 22. 12. 36 Grabl-Simon
- 13) Zusammenstellung Nr. 8041 I vom 28. 9. 34 Simon-Grabl, und
Zusammenstellung Nr. 8410 I vom 8. 1. 35 Donath;
Zusammenstellung Nr. 8411 I vom 8. 1. 35 Krönig.

gewonnen. Klänge soll versucht werden, Ammonchlorid durch brauereis-
haltiges bzw. gebrauchtes Aluminiumchlorid (aus der Alkylierung oder
Sulfonherstellung zu ersetzen. Diese Substanzen haben jedoch gegen
Ammonchlorid den Nachteil, daß sie aschenhaltig sind und die
Stoffaufarbeitung belasten, so daß in etwa 2%iger Konzentration,
auf welche besonnen, angewandt werden müßten.

TITLE PAGE

61. Einfluss der Grösse und Dichte von Kontakt-
tabletten auf die Benzinierung von Vorhydrierung
mit Kontakt 5058.
Influence of the size and density of the
catalyst pills on the benzination and pre-
hydrogenation with catalyst 5058.

Frame Nos. 279 - 289

le 7. Oktober 1943 Htz/Fe

279

(61) Einfluß von Größe und Dichte von Kontakttabletten
auf die Benzinierung und Vorhydrierung mit Kontakt
 5058.

Zusammenfassung:

Aus der gleichen Charge Wolframsulfid wurden 3- und 10 mm-Tabletten und 2 bis 4 mm Körnung aus den 10 mm-Tabletten hergestellt. Die Kontakte wurden bei der Benzinierung von Mittelöl aus Bruchsaler Öl und bei der Vorhydrierung von Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl Scholven unter gleichem Durchsatz, bezogen auf Kontaktgewicht, miteinander verglichen, wobei sich folgende Unterschiede ergaben:

Benzinierung:

Kontaktform Schüttgewicht	10 mm Tabl. 2,29	3 mm Tabl. 2,78	2-4 mm Körnung 2,02
<u>Vergasung/Benzin + Vergasung</u>	---	3 % abnehmend	---
<u>Benzin: Konzentration</u>	---	schwach ansteigend	---
<u>Pentangehalt u. % - 100°C</u>	höher		gleich
<u>Anilinpunkt</u>			gleich
<u>B-Mittelöl:</u>			etwas stärker aufhydriert und tieferer Siedepunkt

Vorhydrierung:

<u>Vergasung</u>	bezogen auf Einspritzung gleich	
<u>Benzin: Konzentration</u>	gleich	kleiner
<u>%-100°, A.P.</u>	---	abnehmend
<u>Mittelöl: A.P.</u>	---	ansteigend

Die kleineren Tabletten und die Körnung haben also vom rein chemischen Standpunkt aus wesentliche Vorteile gegenüber den großen Tabletten, und zwar vor allem bei der Benzinierung den Vorteil geringerer Vergasung und eines leichter spaltbaren B-Mittelöls, bei der Vorhydrierung den Vorteil eines wasserstoffärmeren, d.h. klopfesteren und leichter dehydrierbaren Benzins und gleichzeitig eines wasserstoffreicheren, also leichter benzinierbaren Mittelöls.

Zur Erklärung muß angenommen werden, daß bei den größeren Tabletten die größeren Öl-moleküle nur schwer in die innersten Zonen des Kontaktes hinein diffundieren können, woraus sich eine verringerte Besetzung des Kontaktes mit größeren Molekülen und infolge der dadurch noch zur Verfügung stehenden Aktivitätszentren eine erhöhte Besetzung mit kleineren Molekülen ergibt. Dies bedeutet eine Verschiebung der

Verweilzeiten am Kontakt zu Gunsten der kleinen Moleküle und zu Ungunsten der großen Moleküle, aus der sich die mitgeteilten Beobachtungen ableiten lassen.

Die Versuche wurden zunächst mit den für Vorhydrierung und Dehydrierung wichtigen Tonerdekontakten und mit Benzolierungskontakten fortgesetzt. Sollten diese Versuche die gleichen Vorteile der kleinen Pillengröße wie bei 5058 (und BHD) ergeben, so ist für unsere Großanlagen infolge der Vorteile hinsichtlich Leistung und Versagung ein Übergang zu 6 mm - Pillen schleunigst in Aussicht zu nehmen.

Übersicht über die Versuche:

Die Versuche wurden im 1 ltr.-Ofen 315 durchgeführt, und zwar mit 10mm- 3 mm-Pillen und 2 bis 4 mm Körnung aus den 10 mm-Pillen. Die 3 mm-Pillen waren aus der gleichen Wolframaufschlammcharge hergestellt und werden durch die Zahlen der folgenden Tabelle charakterisiert:

Kontaktform	3 mm-Tabletten	10 mm-Tabletten	2 bis 4 mm Körnung aus 10 mm-Tabletten
<u>Abmessungen:</u>	(Mittelwert von 10 Tabletten)		(Die Körnung hatte blättrige Struktur, d.h. die Dicke der einzelnen Körner war meist erheblich geringer als die Erstreckung in den beiden anderen Dimensionen.)
Höhe h	5,921 mm	9,811 mm	
Durchmesser 2r	3,129 mm	10,183 mm	
Volumen r^2h	0,0302 cm ³	0,798 cm ³	
Gewicht p	(Mittelwert von 100 Tabletten)		
	0,139 g	3,022 g	
scheinbares spez. Gewicht $d' = p/r^2h$	4,60 g/cm ³		3,79 g/cm ³
wahres spez. Gewicht von WS_2 nach Literatur d	7,5		7,5
Leistung im 1 ltr.-Ofen	2,700	2,290	2,015
<u>Erfüllung des Kontaktraumes:</u>			
Tabletten oder Körner s/d^3	60,5 Vol. %	60,5 Vol. %	53,2 Vol. %
von WS_2 s/d	37,1 " "	30,6 " "	26,9 " "
" Poren $\frac{1}{d} - \frac{1}{d}$	23,4 " "	29,9 " "	25,3 " "
Hohlraum zwischen Tabletten bzw. Körnern $1-d/d^3$	39,5 " "	39,5 " "	46,8 " "
WS_2 in d. Tablette bzw. im Korn	61,3 Vol. % 53,7 " "		50,5 Vol. % 49,5 " "

Fortsetzung der Tabelle Seite

Fortsetzung der Tabelle:

Kontaktform	3 mm-Tabletten	10 mm-Tabletten	2 bis 4 mm Körnung aus 20 mm-Tabl.
<u>Kontaktbelastung</u>			
Durchsatz kg/l u. h	0,97	0,80	0,76
" kg/kg Kontakt/h	0,349	0,350	0,348
cbm Gas/l/h	3,0	2,5	2,2
cbm Gas/kg Öl	3,09	3,14	3,13
relative Verweil- zeiten im Ofen 1)	100	130	160

Die Kontakte wurden einmal unter Benzinierungsbedingungen mit Erdöl-
mittelöl im geraden Durchgang und einmal unter Vorhydrierungsbedin-
gungen mit Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl jeweils bei 2 Tempera-
turen verglichen. Wegen der verschiedenen Schüttgewichte der Kontakte
wurden die Durchsätze so gewählt, daß sie auf Kontaktgewicht bezogen
gleich waren (s. obige Tabelle). Eine Untersuchung der Einspritzpro-
dukte enthält Tabelle 1. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind
in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Angaben über Produktuntersuchungen,
Leistungen, Vergasung usw. sind dabei im allgemeinen Mittelwerte aus
2 Bestimmungen. Eine Zerlegung der Vorhydrierungsanfälle in engere
Fraktionen zur AP-Bestimmung enthält Tabelle 3. Die Anilinpunkts-
kurven sind auf den beigegeführten Kurvenblättern gezeichnet. Zu den
Versuchsverläufen sind im einzelnen noch folgende Bemerkungen zu
machen:

1. Einbau:

1 ltr 10 mm-Tabletten K 5058/J.Nr. 1060 = 2 275 g.
Benzinierung 11. - 15. 4. 43.
Vorhydrierung 16. - 20. 4. 43.

Ein Teil der Gasanalysen und Produktproben ging infolge ^{eines} Flieger-
angriffs verloren, sodaß der Versuch wiederholt wurde.

2. Einbau:

1 ltr 10 mm-Tabletten, wie zuvor, = 2 290 g.
Benzinierung 22. - 24. 4. 43.

Dieser Versuch wurde abgebrochen, nachdem durch Undichtwerden einer
Übergangsleitung sich der Ofen sehr rasch entspannt hatte und dem-
zufolge mit einer möglichen Schädigung der Kontakteivität gerech-
net werden mußte.

3. Einbau:

1 ltr 10 mm-Tabletten, wie zuvor, = 2 290 g.
Benzinierung 26. - 30. 4. 43.
Vorhydrierung 1. - 4. 5. 43.

4. Einbau:

1 ltr 3 mm-Tabletten K 5058/J. Nr. 1061 = 2 780 g.
Benzinierung 6. - 10. 5. 43.
Vorhydrierung 11. - 14. 5. 43.

1) d.h. berechnet auf Hohlräume + Poren = Kontaktraum = 100

5. Einbau

1 ltr 2-4 mm Körnung aus 10 mm-Tabletten K 5058/J.Nr. 1060 = 2013g.
Benzinierung 15. - 21. 5. 43.
Vorhydrierung 22. - 26. 5. 43.

Während des Benzinierungsversuchs wurde in der 19,5 MV-Periode nach störungsfrei durchgeführter 18 MV-Periode der Ofen undicht und entspannte sich. Nach Behebung der Störung wurde der Versuch fortgesetzt, da der Kontakt offenbar keine Aktivitätseinbuße erlitten hatte (Anfall vor der Störung: spezifisches Gewicht 0,733; 14%-100°; 45%-150° nach der Störung: spezifisches Gewicht 0,735; 14%-100°; 49%-150°).

Die Benzinierung wurde ohne Schwefelzusatz, die Vorhydrierung mit 0,5 % CS_2 -Zusatz gefahren.

Versuchsergebnisse: 1. Benzinierung.

Bei der Benzinierung ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kontaktformen unter den gewählten Versuchsbedingungen (gleicher Durchsatz bei gleichem Kontaktgewicht). Bei 18 MV ist die Benzinkonzentration für die drei Kontakte praktisch gleich, während sie bei 19,5 MV in der Reihenfolge 10 mm-Pillen \rightarrow 3 mm-Pillen \rightarrow Körnung etwas ansteigt. Ein eindeutiger Schluß ist aus den Versuchsdaten bisher nicht zu ziehen. Die Benzingleistung im üblichen Sinne (d.h. bezogen auf Kontaktgewicht und Stunde) geht im wesentlichen parallel mit den verschiedenen gewählten Durchsätzen. Bezieht man dagegen die Leistung, wie dies in Tabelle 2 in den in Klammern gesetzten Werten geschehen ist, auf Kontaktgewicht, z.B. auf 1 kg Kontakt und Stunde, so zeigt sich naturgemäß das Verhalten wie die Benzinkonzentration.

/ gleiche /

Die Vergasungswerte sind zwar mit gewissen Unsicherheiten behaftet, doch lassen sie folgendes erkennen: Die Vergasung ist bei den 10 mm-Pillen am höchsten und bei den Körnung am kleinsten, wobei die Unterschiede bei beiden Versuchstemperaturen etwa 5 % betragen. Nimmt man die Butanbestimmungen hinzu, so scheint die Verringerung der Vergasung hauptsächlich durch Verringerung der C_4 - C_3 -Anteile unter Beibehaltung der C_4 -Menge bewirkt zu sein, wobei allerdings die C_4 -Werte für die 3 mm-Pillen etwas herausfallen. Die Bestimmungen des Isobutananteiles schwanken so stark, daß sie nicht in Tabelle 2 aufgenommen wurden.

Auch in den Siedekurven der Benzine sind Unterschiede zu erkennen. Mit 10 mm-Pillen werden deutlich mehr Procente bis 100° und parallel damit offenbar auch ein etwas höherer Pentananteil erzielt als mit 3 mm-Pillen oder Körnung. Die beiden letzteren ergeben etwa gleich große Anteile bis 100°, während die gefundenen C_5 -Werte bei beiden Versuchstemperaturen in verschiedener Richtung liegen, wahrscheinlich aber auch nicht sehr verschieden voneinander sein dürften. Die Zunahme der leichten Anteile im Benzin bei 10 mm-Pillen geht parallel mit der Zunahme der Vergasung, wozu allerdings im Widerspruch zu dem oben über die Butanmengen Gesagten eine Erhöhung auch der absoluten Butanmenge und aus mindestens ein Gleichbleiben der relativen Butanmenge zu erwarten wäre. Die gefundenen Butananteile sind danach wohl vorerst noch mit Fragezeichen zu versehen.

In den Paraffinanteilen der Benzine sind keine Unterschiede festzustellen, der Klopffehlerunterschiede läßt sich nichts aussagen, da die Mehrzahl der Klopfwertbestimmungen infolge der Explosion zu 29 - 7 verloren gingen.

Bei den Mittelölen ist eine etwas stärkere Aufhydrierung bei 3 mm-Pillen und Körnung gegenüber 10 mm-Pillen festzustellen. Der Unterschied ist zwar nur gering, aber insofern bemerkenswert, als er sich bei der Vorhydrierung (s. unten) in verstärktem Maße zeigt. Gleichzeitig liegt der Siedeendpunkt bei 3 mm-Pillen und in noch stärkerem Maße bei Körnung erheblich tiefer als bei 10 mm-Pillen.

2. Vorhydrierung.

Noch stärkere und interessantere Unterschiede als bei der Benzinierung liefern die verschiedenen Kontaktformen bei der Vorhydrierung. Auch hier stimmen die bei 2 verschiedenen Versuchstemperaturen gewonnenen Ergebnisse überein. Die Vergasung scheint, auf Einspritzung bezogen, in allen Fällen praktisch gleich zu sein. Bei der Körnung ist der Anfall an Vorhydrierungsbenzin deutlich niedriger als bei 3- und 10-mm-Pillen. Wasserstoffgehalt und % - 100° im Vorhydrierungsbenzin nehmen in der Reihenfolge 10 mm-Pillen — 3 mm-Pillen — Körnung deutlich ab; der Anfall an leichten Anteilen zeigt danach ein ähnliches Verhalten wie bei der Benzinierung. Das Vorhydrierungsmittelöl ist umgekehrt bei 10 mm-Pillen am wasserstoffärmsten (der Versuch mit 2-4 mm Körnung bei der niedrigeren Versuchstemperatur wurde offenbar gegenüber den Versuchen mit Pillen bei etwas zu niedriger effektiver Temperatur gefahren). Ingesamt verschiebt sich also beim Übergang zu kleineren Kontaktstückgrößen die Aufhydrierung von den unteren zu den oberen Fraktionen, wie am deutlichsten bei Betrachtung der Anilinpunktkurven auf Kurvenblatt 1 und 2 wird, die bei 3 mm-Pillen und Körnung wesentlich steiler verlaufen und die Kurven für 10 mm-Pillen bei einer mittleren Temperatur schneiden.

Diskussion der Ergebnisse.

Bei gleicher Kontaktbelastung, d.h. gleichem Durchsatz bezogen auf gleiches Kontaktgewicht wie in den vorliegenden Versuchen, haben die kleineren Kontaktformen deutlich Vorteile gegenüber den 10 mm-Pillen.

Bei der Benzinierung hat man vor allem den Vorteil niedrigerer Vergasung und günstigerer B-Mittelöl-Eigenschaften, dem nur der Nachteil eines etwas niedrigeren Pentan- und % - 100°-Gehaltes des Benzins gegenübertritt. Bei Rückführung des B-Mittelöls, die hier nicht durchgeführt wurde, müßte sich voraussichtlich die etwas höhere Benzinkonzentration bei den kleineren Kontaktgrößen noch stärker ausprägen, da das B-Mittelöl bereits einen niedrigeren Siedeendpunkt hat und etwas, wenn auch nur wenig, stärker aufhydriert ist. Sieht man von der Körnung mit ihrem niedrigeren Schüttgewicht ab, da sie technisch sicher nicht in Frage kommt, so zeigen die 3 mm-Pillen gegenüber den 10er Pillen noch einen weiteren Vorteil. Die vorliegenden Ergebnisse wurden nämlich trotz einer stärkeren Pressung der 3er Pillen entsprechend einer etwa 20 % höheren Dichte erhalten. Bei gleicher Kontaktbelastung erlaubte daher die stärkere Füllung des Kontaktraumes mit aktivem Material einen höheren Durchsatz und damit höhere Leistung. Man könnte aber auch eine schwächere Pressung anwenden, wobei die Festigkeit der Tabletten sicher noch bei weitem ausreichend wäre, und müßte dann noch eine Verstärkung der zuerst angeführten Vorteile (niedrigere Vergasung und günstigeres B-Mittelöl) erwarten.

Bei der Vorhydrierung hat man mit den kleineren Kontaktformen den Vorteil schwächerer Aufhydrierung des Benzins, wodurch es klopfester sowie als Ausgangsmaterial für DHD günstiger wird, sowie stärkerer Aufhydrierung und damit besserer Benzinierbarkeit des Mittelöls. Man könnte auch bei gleichem Anilinpunkt des Mittelöls oder der oberen Fraktion des Mittelöls fahren und würde dann bei niedrigerer Temperatur oder erhöhtem Durchsatz ein noch wasserstoffärmeres Benzin erhalten.

Zur Erklärung der Ergebnisse kann man sich die Vorstellung bilden, daß bei den größeren Pillen gegenüber kleineren oder Körnung die größeren Ölmoleküle bereits Schwierigkeiten haben, in die innersten Zonen des Kontaktes hinein zu diffundieren. Es ergibt sich dann im Mittel eine erhöhte Besetzung des Kontaktes mit den rascher diffundierenden kleineren Molekülen, die noch ungehindert ins Innere gelangen, und eine verringerte Besetzung mit größeren Molekülen, oder auch, anders ausgedrückt, eine längere mittlere Verweilzeit der kleineren und eine kürzere Verweilzeit der großen Moleküle. Hieraus lassen sich die Befunde dann fast zwangsläufig ableiten.

Die veränderten Verweilzeiten müssen nämlich bei der Vorhydrierung mit großen Pillen zu einer schwächeren Aufhydrierung der großen Moleküle und gleichzeitig einer stärkeren Aufhydrierung der kleineren Moleküle führen, wie dies beobachtet wird. Die höhere Benzinsmenge könnte vielleicht durch eine ebenfalls noch etwas höhere Verweilzeit der nur wenig über dem Benzinsiedebereich liegenden Ölanteile, z.B. derjenigen, die noch im ersten Drittel der Siedekurve des Öls liegen, zu erklären sein.

Bei der Benzinierung ist entsprechend bei den kleinen Pillen (oder Körnung) durch die erhöhte Verweilzeit eine etwas stärkere Aufhydrierung des Mittelöls und eine stärkere Herabspaltung der höhersiedenden Anteile und damit eine Herabsetzung des Siedepunktes (x) zu erwarten. Umgekehrt führt die erhöhte Verweilzeit der Benzinanteile bei großen Pillen zu einer verstärkten Herabspaltung der Schwerebenzinanteile zu Leichtbenzin und des letzteren zu Gas.

Daß die Vorteile bei der Körnung im allgemeinen deutlicher zum Vorschein kommen als bei den 3 mm-Pillen, liegt wohl einerseits daran, daß bei der Körnung infolge ihrer etwas blättrigen Struktur die Abstände der inneren Zonen von der Oberfläche noch kleiner sind als bei den 3 mm-Pillen, andererseits aber auch daran, daß die 3er Pillen stärker gepreßt und dichter waren als die 10er Pillen und damit auch dichter als die 10er Pillen. Die dichtere Pressung muß aber ebenfalls die inneren Zonen schwerer zugänglich machen und muß ferner dazu führen, daß in der gleichen Gewichtsmenge Katalysator weniger aktive Stellen vorliegen. Beide Effekte sind natürlich ungünstig.

Vergleich mit früheren Versuchen.

In Versuchen aus dem Jahre 1931 (Bericht 39171 Dr. Krönig vom 5.3.31) waren 10er und 4er Pillen (K 5058) miteinander verglichen. In diesem Falle zeigt sich aber offenbar hauptsächlich der Effekt der stärkeren Pressung der 4 mm-Pillen, die eine um 32 % höhere Dichte hatten, während hier der Unterschied der Dichten nur etwa 20 % betrug und gleichzeitig der Größenunterschied der Pillen (10 — 3 mm) x) und andererseits eine Erhöhung der Benzinkonzentration.

größer war. Im Gegensatz zu den jetzigen Versuchen ergaben damals die stärker gepressten Ton-Pillen bei der Benzindierung von Erdöl-mittelöl mehr $\approx 100\%$ im Binnin als die 10er Pillen; im übrigen wurde damals nur die Benzindleistung verglichen, die, bezogen auf Kontaktgewicht bei dem stärker gepressten Kontakt geringer, bezogen auf gleiches Kontaktvolumen bei dem stärker gepressten Kontakt größer war. Weitere Versuche aus dem Jahre 1931 (Bericht Dr. Simon vom 12. 2. 31) mit Kontakten verschiedener Dichte hatten das gleiche Ergebnis wie die vorerwähnten Versuche.

In gleichzeitigen Versuchen von Dr. Peters (Bericht Nr. 21 5271 vom 27. 5. 1943, Trofimow) wurden mit abnehmender Pillengröße bei der Benzindierung von Bruchsaure Gasöl ebenfalls zunehmende Benzindkonzentrationen und etwas ansteigende Mittelölanilinpunkts erhalten. Weitere Angaben, insbesondere über die Dichte der verwendeten Pillen, die einen genaueren Vergleich mit den vorliegenden Versuchen gestatten, sind in dem erwähnten vorläufigen Bericht noch nicht enthalten.

Folgerungen.

Nach den mitgeteilten Ergebnissen scheint eine Verkleinerung des Einflusses der Pillengröße auf Kontaktaktivität und Produktqualität auch bei anderen Kontakttypen wünschenswert, da eine Verkleinerung der Ergebnisse auf dieselben ja nicht ohne weiteres möglich ist. Derartige Versuche mit Tonerdekontakten sind im Gange, falls bei der Voraydrierung mit denselben eine ähnliche Veränderung der Anilinpunktskurve bei Verkleinerung der Pillen vorliegt. Vorteile der bisherigen Nachteile des K 3376 gegenüber K 5058, nämlich höherer Benzolanilinpunkt und niedrigerer Mittelöl-Anilinpunkt (vor allem in den oberen Fraktionen) bei gleichem Anilinpunkt des Gesamtprodukts, durch Übergang zu kleineren Pillen überwunden werden. Bei dem gepillten DHD-Kontakt K 7935 haben die Versuche bereits zu dem Erfolg geführt, daß bei Verkleinerung der Pillen sich das Abklingen des Kontaktes erheblich verlangsamt, die Zykluslänge also erhöht werden kann, womit der bisher noch bestehende Nachteil des gepillten DHD-Kontaktes gegenüber dem atokigen auf Oppauer Tonerde (K 7360) beseitigt sein dürfte. Der Übergang zu kleineren Pillen ist in der Kontaktfabrik bereits vorbereitet.

gez. Reitz.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath,
" Hohenbacher,
" Retter,
" v. Finck.

Untersuchungen:

Dr. Peters,
" Gier,

Versuchsbedingungen und

	Benzinierung (P 1203 Mittel181)				
Druck atm	250				
Temperatur MV	18				
" " °C	357				
Durchsatz kg/kg Kont. Std.	0,35				
Durchsatz kg/ltr. Std.	0,80	0,97	0,70	0,80	0,97
Kontakt	10 mm Pillen	3 mm Pillen	2-4 mm Körnung	10 mm Pillen	3 mm Pillen
Benzinkonzentration %-180°	39,8	36,4	38,4	58,7	62,3
Benzinleistung ¹⁾	0,305 (0,13)	0,55 (0,125)	0,255 (0,125)	0,43 (0,19)	0,565 (0,20)
Vergasung/Bi-Vergasung	10,4	8,0	7,5	13,7	12,5
% C ₁ in Gas	29	28,5	~40	~48	44,5
% C ₂ in Benzin	5,1	4,9	3,6	10,0	6,8
Gesamtprodukt					
Spez. Gewicht/20°	0,771	0,777	0,771	0,745	0,745
Anilinpunkt °C	70,3	71,3	71,3	67,5	67,5
ASTM: % - 150°	22,9	17,8	15,5	42,3	43,0
% - 180°	39,4	34,8	35,5	61,0	64,0
% - 250°	77,8	76,8	78,5	89,8	93,5
Endpunkt °C	306/97,6	300/97,8	298/97,8	289/97,5	274/97,8
Benzin -180°: Gew.-%	40,0	35,9	38,2	58,8	61,8
Spez. Gewicht/20°	0,734	0,740	0,739	0,777	0,786
Anilinpunkt I/II °C	61/52,4	60,5/61,3	60,8/61	62,5/63,0	62,5/62,8
ASTM: Beginn °C	56	62	68	47	51
% - 70°	3,1	1,0	0,8	8,3	3,8
% - 100°	15,1	10,3	11,3	28,8	21,0
% - 120°	31,3	26,0	24,8	47,3	39,5
% - 150°	72,1	70	68,5	81,2	77,0
Oktanahlen: Research-Meth.	49,8			54,2	
Mot.Meth./M.M.+0,12 % Pb	51,6/79,8			55,1/83,2	
Mittel181 > 180°: Gew.-%	59,7	61,7	61,7	41,3	37,7
Spez. Gewicht/20°	0,797	0,795	0,792	0,785	0,783
Anilinpunkt °C	77	77,3	78	76	76,5
ASTM: % - 225°	35,6	37,8	39,5	54,3	67,0
% - 275°	82,1	84,8	88	90,7	95,5
Endpunkt °C	311/98,5	304/98,5	300/98,8	295/98,3	284/98,5
Phenole	-	-	-	-	-
Benzin -150°: Gew.-%	25,3	20,5	24,9	39,8	44,0
Spez. Gewicht/20°	0,772	0,724	0,725	0,700	0,707
Anilinpunkt I/II °C	60/61	58,5/59	60/59,5	62/62,5	62/62
ASTM: Beginn °C	43	53	59	41	51
% - 70°	10	3	3	16	8
100	38	25	25	50	37
120	66	57	53	76	66
Oktanahlen: Res.-Methode				60,4	
Mot.Meth./M.M.+0,12 Pb	61/86			62,5/86,5	
Mittel181 > 150°: Gew.-%	74,3	79,0	74,9	59,5	55,0
Spez. Gewicht/20°	0,790	0,792	0,785	0,780	0,774
Anilinpunkt °C	74,5	74,8	73	72,5	74,5
ASTM: % - 200°	30	30	34	51	60
% - 250°	70	72	78	84	94
Endpunkt °C	308/98	304/98,5	296/98,5	292/98	271/98,5

1) In () Leistungen bezogen auf 1 kg Kontakt.

1205 Mittelöl)		Vorhydrierung (P 1271)							
		250 (18-) 19,5 (357-) 382 0,35				250 (19-) 20,5 (374-) 400 0,3			
	0,97	0,70	0,80	0,97	0,70	0,80	0,97	0,70	
mm	3 mm Pillen	2-4 mm Körnung	10 mm Pillen	3 mm Pillen	2-4 mm Körnung	10 mm Pillen	3 mm Pillen	2-4 mm Körnung	
2,0	62,3	67,1	25,8	25,5	20,5	37,1	37,8	20,0	
19,5	0,566	0,43	0,205	0,25	0,145	0,29	0,365	0,20	
382	(0,20)	(0,21)	(0,09)	(0,09)	(0,07)	(0,125)	(0,13)	(0,10)	
0,35	12,5	10,7	7,2	7,1	-	7,8	9,3	12,8	
	44,5	57,5	V/E=2,0	V/E=2,0	-	V/E=3,1	V/E=4,1	V/E=4,2	
	6,8	9,8	-	-	-	-	-	-	
0,771	0,745	0,745	0,740	0,853	0,847	0,868	0,821	0,822	0,829
11,3	67,5	67,5	66,8	36,1	40,7	31,5	43,5	46,5	47
15,3	42,3	43,0	43,3	15,3	12,5	8	25,0	21,5	19
35,5	61,0	64,0	67,0	23,8	24,5	18,8	39,0	35,0	29
78,5	89,8	93,5	96	70,3	69,5	59	82,0	81,0	59
98/97,8	289/97,5	274/97,8	253/96,8	309/98,3	315/98	325/97,8	299/98	294/97,5	296/97,5
32,3	58,8	61,8	67,2	25,3	25,2	20,3	37,5	37,6	28,9
50,3/61	0,777	0,726	0,725	0,788	0,791	0,804	0,766	0,777	0,784
68,8	62,5/63,0	62,5/62,8	62,5/63	28,3/47	24,8/45,8	11,5/44	37/50	34/48	29,5/46
0,8	47	51	47	74	86	90	72	73	78
11,3	8,3	3,8	4	-	-	-	-	-	-
24,3	28,8	21,0	21	9,3	6	3	18,5	14	12,5
68,5	47,3	39,5	37,8	43,5	40,8	44	50	41	44
	81,2	77,0	75,3	78,8	78,8	82	82	74	78,5
	54,2	-	-	70,8	-	-	67,8	-	-
	55,1/83,2	-	-	68,3/84	-	-	66/86	-	-
61,7	41,3	37,7	32,4	74,3	74,5	79,5	62,3	62,2	71,0
79,2	0,785	0,783	0,776	0,875	0,870	0,887	0,858	0,851	0,851
99,5	76	76,3	77	40	47	37	48,5	54,5	55
88	54,3	67,0	77,8	30,3	30,8	19,5	44,0	41,0	39
	90,7	95,3	-	84,5	85,8	81	90,5	92,0	89,5
	284/98,3	284/98,5	265/98,8	312/98,5	310/98,8	322/98,5	306/98,5	301/99	305/99
	-	-	-	-	0,055	0,067	-	0,008	-
	44,0	42,5	42,5	Anilinpunktsfraktionen siehe Tabelle 3					
	0,707	0,718	0,718						
	62/62	61,5/62	61,5/62						
	41	51	49						
	16	8	9						
	50	37	41						
	76	66	62,5						
	60,4	-	-						
	62,5/86,5	-	-						
74,9	59,5	55,0	57						
78,5	0,780	0,774	0,767						
75	72,5	74,5	73						
74	51	60	71						
78	84	94	96						
96/98,5	292/98	271/98,5	261/99						

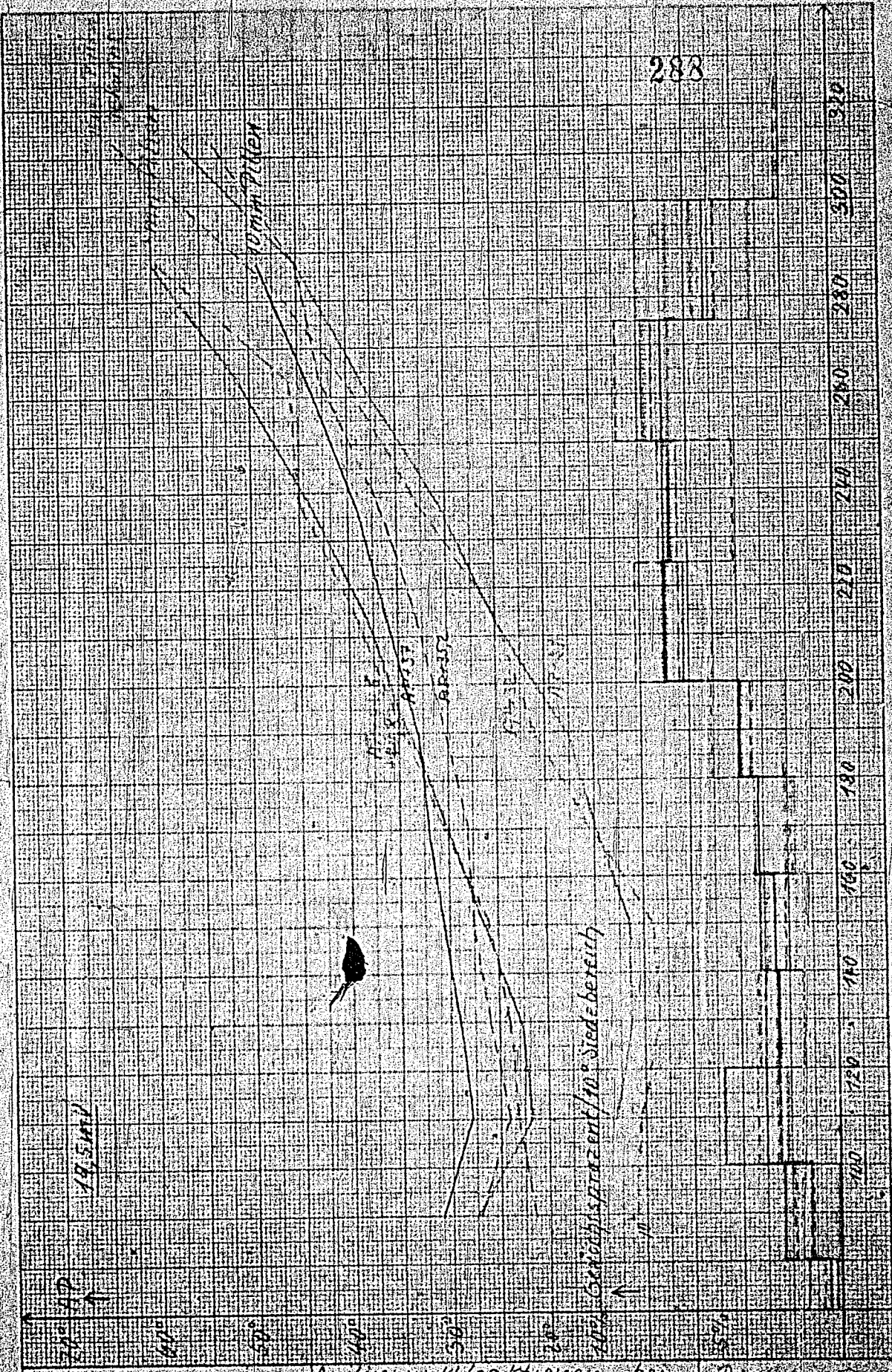
Tabelle 3.

Anilinpunktsfraktionen

Kontaktform	10 mm - Pillen		3 mm - Pillen		2-4 mm Körnung			
Datum 1943	2./3.5.aa	3.5.bIIC	4.5.de	13.5. 10-18	14.5. e	24.5. aI	25.5. b aIb 19/20,5	26.5. 19/20,5
Temperatur MV	18/19,5	18/19,5	19/20,5	18/19,5	19/20,5	18/19,5	18/19,5	19/20,5
Durchsatz kg/ltr/Std.	0,80	0,80	0,80	0,97	0,97	0,70	0,70	0,70
Benzinkonzentration % 180°	27,7	23,8	37,7	26,0	37,8	20,5	20,5	29,0
Gesamtprodukt:								
Spez. Gewicht/20°	0,845	0,860	0,821	0,845	0,849	0,865	0,870	0,829
Anilinpunkt °C	37,0	35,2	43,5	40,5	40,8	+32	+31	+47
A.P. = 180°	31,5	27,5	38,0	28,0	26,5	-	16	30
> 180°	40,0	38,5	40,0	43,5	44,2	-	33	52
ASTM: Beginn °C	93	100	89	107	103	105	110	82
% - 100°	1,0	-	3,0	-	-	-	-	2
150	18,0	12,5	25,0	13	12	9	7	19
180	28,0	19,5	59,0	25	24	18,5	19	29
250	73,0	67,5	82,0	70	69	58,0	60	59
Endpunkt °C	302/98,0	315/98,5	299/98,0	312/98	318/98	322/97,5	325/98	296/97,5
A.P.-Fraktionen:								
-100° Gew.-%	5,7	2,4	7,9	2,5	3,8	3,1	6,3	6,3
Sp.Gew./20°	0,750	0,761	0,725	0,747	0,767	0,780	0,786	0,756
A.P.	31,0	27,0	39,5	27,5	21,5	11,0	27	27
100-120°								
Gew.-%	6,0	5,1	9,0	9,5	6,8	5,0	-120	6,1
Sp.Gew./20°	0,775	0,778	0,765	0,780	0,788	0,792	0,786	0,775
A.P.	28,0	24,0	34,0	22,0	23,5	10,5	13	25
120-140°								
Gew.-%	4,9	6,1	5,3	2,8	5,9	4,5	5,0	4,0
Sp.Gew./20°	0,785	0,788	0,776	0,791	0,780	0,802	0,804	0,798
A.P.	29,0	26,0	36,0	23,0	24,0	8,5	11,5	33
140-160°								
Gew.-%	5,2	4,2	5,9	6,3	4,0	3,4	5,8	10,7
Sp.Gew./20°	0,806	0,802	0,788	0,806	0,812	0,815	0,818	0,800
A.P.	30,5	27,5	38,0	26,5	26,0	9,0	11,5	33
160-180°								
Gew.-%	6,3	4,0	7,6	3,4	3,8	4,1	6,7	2,8
Sp.Gew./20°	0,821	0,822	0,805	0,824	0,830	0,829	0,833	0,815
A.P.	32,0	28,0	40,0	30,0	30,5	15,5	15	43

120-140°	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	5,7 0,1 0	2,4 0,761 21,0	7,9 0,725 39,5	3,8 0,767 21,5	6,7 0,734 35,0	3,1 0,780 11,0	6,5 0,756 27
140-160°	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	6,0 0,775 28,0	5,1 0,778 24,0	9,0 0,765 34,0	6,8 0,788 23,5	9,5 0,768 29,5	5,0 0,792 10,5	6,1 0,775 25
160-180°	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	4,9 0,785 29,0	6,1 0,788 26,0	5,3 0,776 36,0	6,6 0,800 24,0	5,9 0,760 31,5	4,5 0,802 8,5	4,0 0,798 33
180-200°	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	5,2 0,806 30,5	4,2 0,802 27,5	5,9 0,788 38,0	4,0 0,812 26,0	4,4 0,795 35,5	3,4 0,815 9,0	10,7 0,800 33
200-225°	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	6,3 0,821 32,0	4,0 0,822 28,0	7,6 0,805 40,0	3,8 0,830 30,5	7,5 0,808 39,0	4,1 0,829 15,5	8,0 0,815 43
225-250°	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	7,8 0,840 33,0	7,3 0,843 30,5	12,8 0,826 41,5	10,2 0,846 34,5	10,5 0,824 43,0	7,1 0,849 21,0	9,0 0,825 44
250-275°	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	17,2 0,860 36,0	20,5 0,859 33,0	14,7 0,842 44,0	16,0 0,859 38,5	18,5 0,836 47,5	12,3 0,867 24,5	19,3 0,840 48
> 275° (275-300)	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	16,8 0,870 39,0	10,3 0,873 31,0	13,6 0,858 48,0	16,0 0,868 45,0	13,7 0,850 54,0	18,0 0,879 33	18,1 0,852 55
> 300°	Gew.-% Sp. Gew./20° A.P.	17,5 0,885 44,0	22,1 0,886 42,5	14,3 0,872 52,0	18,5 0,884 50,8	17,5 0,861 59,5	16,2 0,889 40,0	17,1 0,865 60
Verlust		13,0 0,900 49,0	11,9 0,900 45,0	7,3 0,895 57,0	14,2 0,890 56,5	5,0 0,865 67,0	19,7 0,900 48,5	6,0 0,860 71
		0,5	0,7	1,4	0,1	0,8	1,1	0,6

288



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Anlinpunktfraktionen bei
Vorhydrierung mit K5058

Blatt 1
19

TITLE PAGE

62. Abschläm-Filtration durch Zusatz von
höheren Alkoholen aus der Isobutyl-
alkoholherstellung.

Filtration of sludge with the
addition of higher alcohols from the
iso-butylalcohol production.

Frame Nos. 290 - 291

Hochdruckversuche
Ta 558

26.9.1941. Boentz

Zum Bericht v. 12.9.41 betr. „Abschlamm-Filtration
durch Zusatz von höheren Alkoholen aus der Isobutyl-
alkoholherstellung (P 1460).

(P 1460 diene als Einspritzprodukt für Großversuch Kammer 803
für Benzinherstellung).

Es wurden Filtrationszeiten bestimmt und die Filtrerrückstände
untersucht, die bei verschiedenen Zusatzmengen von P 1460 anfallen.
Laborfiltrator 100 g Produkt, Temp. = 100°.

Angew.: Abschlamm-Kammer 804 v. 15.9.41 mit
22,0% Festen, 13,3% Bzl.unlöslich
s-Asphalt
löslich
bez. auf Abschlamm

Vers No.	Zusatz: Art u. Menge	Filtrations- zeit Min.	% Filtrerrückstand bez. auf Abschlamm			Im Fil- trerrück- stand sind % Asphalt vom Ges.Asph.
			Gesamt	Bzl. unlöslich	„Asphalt	
1	Abschlamm + Abstr. MI-Öl 1:2	15,03				
2	" + P 1460 1 : 0,5	3,18	22,0	20,0	2,0	0-15
3	" + " 1 : 0,75	0,50	24,6	19,8	4,8	
4	" + " 1 : 1	0,25	25,4	20,8	4,6	35
5	" + " 1 : 1,5	0,07	28,0	21,4	6,6	
6	" + " 1 : 2	0,05	28,0	20,6	7,4	55
7	" + P 1460 + Teer MI-Öl 1 : 0,75 : 0,25	0,38	20,8	18,4		0

Je mehr Alkoholausatz, umso bessere Filtrationszeiten (bis 5 Sec),
umso mehr Asphalt im Filtrerrückstand.

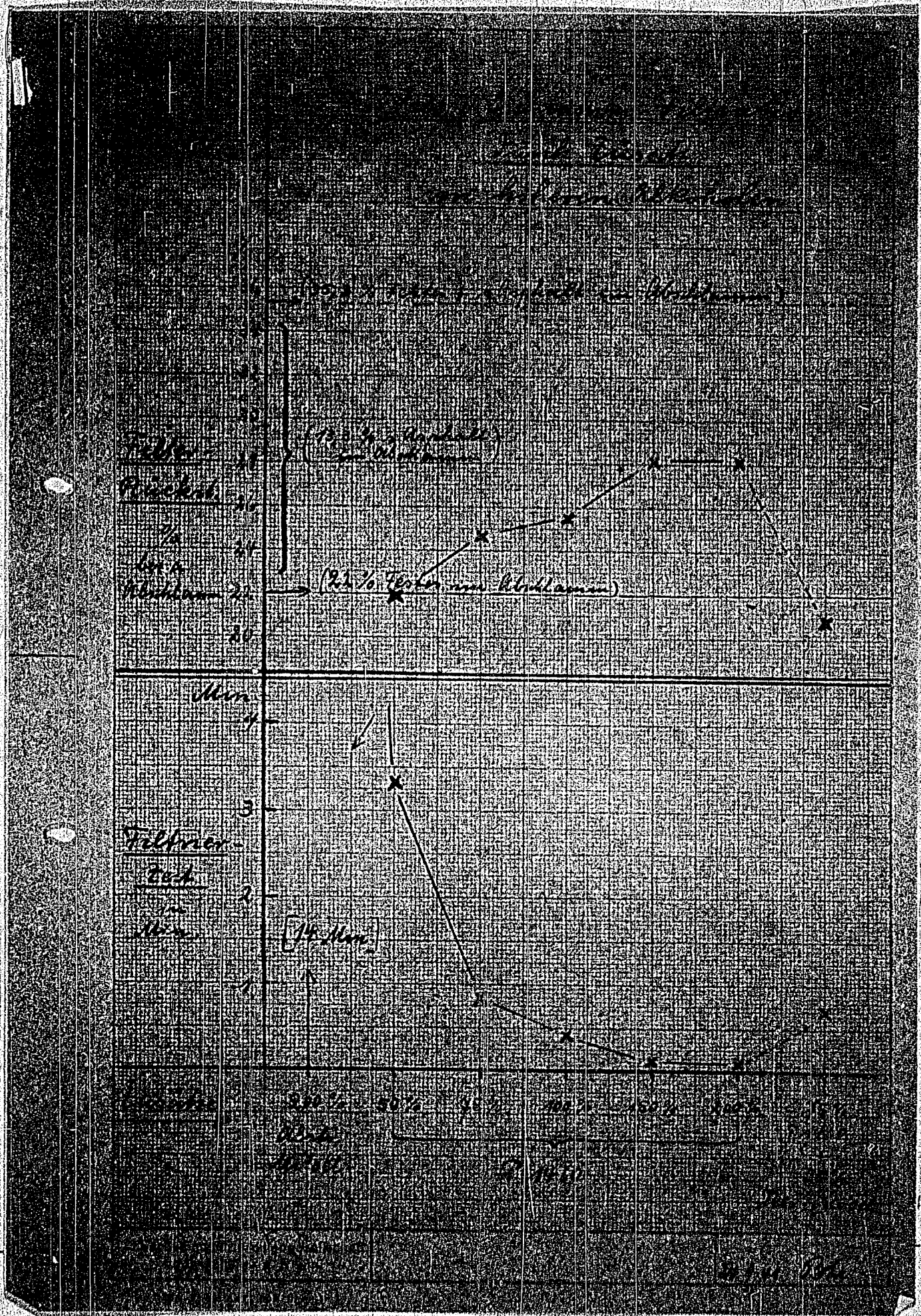
Siehe Kurven-Tabelle.

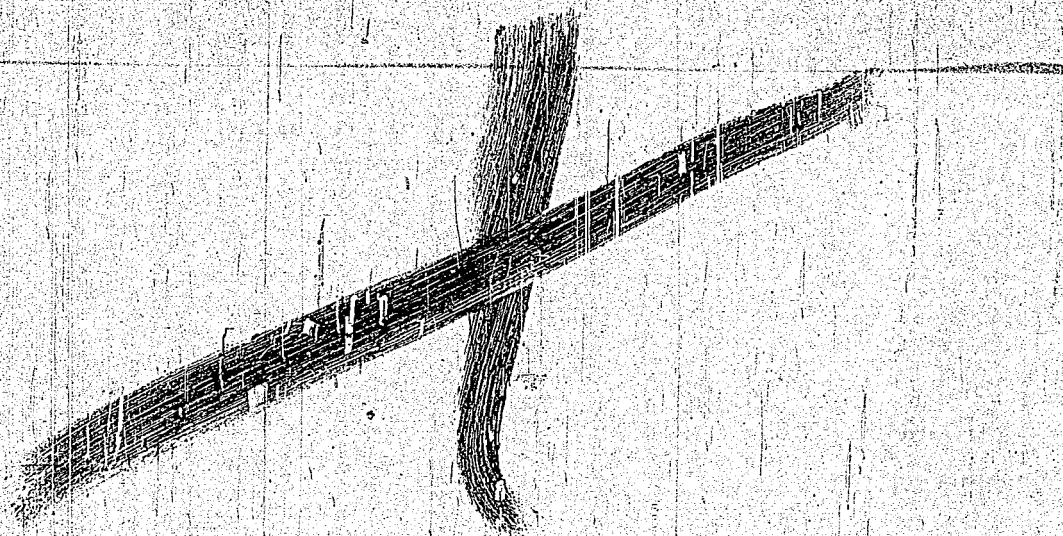
Durch Zumischung von Lösungsmitteln läßt sich das Verhältnis von
Asphalt im Filtrerrückstand zur Filtrationszeit variieren.

B.B. Vers. 7 (im Vergleich zu Vers. 3): Zumischung von etwas
Teermittelöl ergibt: keine Ausfällung von Asphalt und Verbesserung der
Filtrationszeit.

1. Kurvenblatt.

gez. Boentz





TITLE PAGE

63. Autoklavenversuche zur hydrierenden
Spaltung von Paraffinen an Wolframsulfid.
Autoclave experiments aiming at the
splitting of paraffines with tungsten
sulfide by means of hydrogenation.

Frame Nos. 292 - 310

Hochdruckversuche
Lu 1

2e

15. 9. 1943.

Rtz/Hf.

292

Autoklavenversuche zur hydrierenden Spaltung von Paraffinen an Wolframsulfid.

63

Handwritten notes:
P. W. W. W.
L. W. W. W.
L. W. W. W.

Zusammenfassung.

Statisch und unter einem Wasserstoffdruck von 200 bis 250 atm mit K 5058 durchgeführte Versuche haben folgende Ergebnisse:

Die Geschwindigkeit der Spaltung hängt sehr stark von der Kettenlänge ab. Während Athan bei 24 mV noch vollkommen beständig ist, zerfällt Propan bei dieser Temperatur bereits mit einer Halbwertszeit von 20 bis 40 Stunden. Bei 22 mV ist Propan ebenfalls noch beständig, während Butan mit einer Halbwertszeit von 5-10 Stunden zerfällt und n-Heptan innerhalb von 1 Stunde bereits in durchschnittlich 2, Cetan in durchschnittlich 4 Bruchstücke gespalten ist (Halbwertszeiten siehe Kurvenblatt 5).

Verzweigte Paraffine werden erheblich schneller gespalten als Normalparaffine, Isoktan z. Bsp. etwa 20 mal schneller als n-Heptan bei gleicher Temperatur. Aus Isoktan entsteht dabei zunächst fast reines Isobutan, während n-Heptan bei niedrigerer Temperatur hauptsächlich Butan mit einem Isogehalt von rund 50 % und Propan, bei höheren Temperaturen in zunehmendem Maße Athan und schließlich Methan liefert (s. Kurvenblatt 4).

Die scheinbare Aktivierungswärme für die Spaltung der Paraffine dürfte in der Größenordnung von 20 kcal liegen.

Für den Mechanismus der hydrierenden Spaltung von Paraffinkohlenwasserstoffen an Wolframsulfid (und wahrscheinlich auch an anderen isomerisierenden Kontakten) ergibt sich folgendes wahrscheinliche Bild:

Isoparaffine können direkt gespalten werden, wobei die Spaltung am wasserstoffärmsten C-Atom einsetzt, d.h. beim Vorliegen eines wasserstofffreien C-Atoms wie im Isoktan an diesem. In der Regel wird dabei die längste Kette an dem betreffenden C-Atom abgespalten, bei hohen Temperaturen wird aber auch die Abspaltung sogar von Methan merklich.

Der Spaltung von Normalparaffinen, vielleicht mit Ausnahme des n-Butans, geht ihre Isomerisierung voraus, wobei vermutlich in der Regel eine Methylgruppe in 2-Stellung, seltener in 3-Stellung (oder einer anderen Stellung) entsteht. Diese Isomerisierung erfordert eine höhere Temperatur als die Spaltung des entstehenden Isoparaffins, die nach den obigen Regeln erfolgt, woraus sich die Erfahrungsregeln ergeben, daß Normalparaffine gegen die Spaltung beständiger sind als Isoparaffine und daß eine Isomerisierung der höheren Paraffine ohne gleichzeitige merkliche Spaltung nicht möglich ist. Längere Ketten werden durch eine Aufeinanderfolge von Isomerisierungen und Spaltreaktionen abgebaut.

Als Folge der Isomerisierung vor der Spaltung kann das bei der Spaltung entstandene Eutan einen höheren Isogehalt aufweisen, als nach der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen n- und iso-Butan bei der Spalttemperatur zu erwarten wäre.

Ausführung der Versuche.

Die vorliegenden Versuche zur hydrierenden Spaltung reiner Paraffinkohlenwasserstoffe an K 5058 unter einem Wasserstoffdruck von etwa 200 bis 250 atm wurden statisch durchgeführt. Der verwendete Autoklav 415 hatte bei den ersten 4 Versuchen ein Volumen von 2,86 Ltr., bei den folgenden Versuchen ein Volumen von 3,54 Ltr., da ein anfangs vorhandenes Aluminiumfutter entfernt wurde. Der Autoklav enthielt in einer Hülse aus V₂A-Drahtnetz 1 Ltr. Kontakt 5058 (Pas 2112 - 51, 10 mm Pillen, 2320 g); mit der gleichen Kontaktfüllung wurden jeweils mehrere Versuche durchgeführt, mit frischem Kontakt wurden nur die Versuche 1,5 und 10 (vgl. Übersicht über die Versuche weiter unten) gefahren. Es wurden jeweils 100 g Kohlenwasserstoff verwendet und zwar bei den höheren Kohlenwasserstoffen direkt in flüssiger Form, während das Propan gasförmig aus einer auf etwa 50° geheizten Flasche entsprechend einem Druck von etwa 15 atm in den auf etwa 80° geheizten Autoklaven eingefüllt wurde. Der Autoklav wurde dann mit etwa 124 atm Wasserstoff aufgefüllt und hochgeheizt, wobei die Schauzevorrichtung solange betätigt wurde, bis mit Sicherheit keine flüssigen Anteile mehr vorlagen. Die Aufheizgeschwindigkeiten in dem Gebiet vor Erreichung der Solltemperatur (s. Versuchsübersicht) waren teilweise recht langsam, sodaß eine genaue zeitliche Festlegung des Reaktionsbeginnes nicht möglich ist. In verschiedenen Zeitabständen nach Erreichen der Solltemperatur bis zur Beendigung des Versuches nach 24 oder bisweilen 32 Stunden wurden Gasproben entnommen, von denen technische Analysen und meist auch Poddianalysen ausgeführt wurden. Bei einem Teil der Versuche wurden außerdem auch bei Erreichen der Solltemperatur Analysen genommen. Nach Beendigung der Versuche wurde der Autoklaveninhalt bei einer Temperatur von 30 bis 130° (je nach dem Ausgangsstoff) langsam über 2 hintereinandergeschaltete Tiefkühler entspannt und der Tiefkühleranfall ebenfalls analysiert.

Übersicht über die durchgeführten Versuche.

Nr.	Datum	Produkt	Vers.-Temperatur (Aufheizgeschwindigkeit der letzten Stunde)	Erreichter Maxialdruck und End- druck	Tiefkühler- anfall in g beim Ent- spannen	Bemer- kung
1	16/17.4.43	Propan	22 mV (1,5mV)	308 at/210 at	ohne T.K.	frischer Kontakt
2	22/23.4.	n-Heptan	" (1,0")	250/140	--	
3	26/28.4.	Propan	24 " (2,0")	305/148	--	
4	29/30.4.	"	--	Autoklav undicht	--	Versuch un- brauchbar
5	1/2.5.	n-Heptan	22 " (4,0mV in 1/2Std.)	885/246	(35 g H ₂ O aus Kont.)	
6	4/5.5.	"	24 " (0,8)	276/242	(6g " ")	
7	5/6.5.	"	22 " (1,0)	250/198	21	
8	7/8.5.	Oktan	22 " (2,0)	242/62 (etwas un- dicht)	10	
9	8/9.5.	n-Heptan	(22)	Autoklav undicht	--	Versuch un- brauchbar
10	13/14.5.	"	22 " (3,0in 1/2Std.)	245/212	24	frischer Kontakt mit Hg unter Druck
11	16/17.5.	Propan	24 (2,8)	300/252	12	3 Std. bei 22 mV redu- ziert
12	19/20.5.	n-Heptan	20 (0,5)	242/200	89	
13	21/22.5.	"	13 (2,5)	215/162	15	
14	23/24.5.	"	21 (1,6)	236/214	83	
15	26/27.5.	Propan	20 (3,2)	278/240	(10, nicht untersucht)	
16	28/29.5.	"	24 (3,4)	300/255	(7, ")	
17	30.5./1.6.	Isoktan	20 (3,0)	170/165	66	

Versuche mit Propan.

1) 20 mV = 391°C (Vers.Nr. 15).

Innerhalb von 24 Stunden findet offenbar noch kein merklicher Umsatz statt, denn bei der technischen Gasanalyse ergab sich das mittlere C von der 1. bis 24. Stunde konstant zu 2,9. (Die Ergebnisse der Podbianalysen weichen allerdings hiervon ab. Hier wurden nämlich nach der 1. Stunde neben C₂H₆ noch 22 % C₄H₁₀ gefunden, dagegen bei den späteren Analysen nach der 4., 8. und 24. Stunde 25 - 30 % C₂H₆ und nur noch 2,5 % C₄H₁₀ neben C₃H₈. Dabei fällt aber auf, daß die C₂H₆-Menge von der 4. bis zur 24. Stunde praktisch gleich bleibt und jedenfalls keinen Gang zeigt. Unter Berücksichtigung des oben mitgeteilten Ergebnisses der technischen Analyse dürfte es sich daher um Fehler bei der Podbianalyse handeln.)

2) 22 mV = 425°C (Vers.Nr. 1).

Zum Unterschied von den übrigen Propanversuchen wurde dieser Versuch mit frischem Kontakt durchgeführt. Innerhalb von 16 Stunden zeigte sich auch bei dieser Temperatur noch kein meßbarer Umsatz. Die Podbianalyse ergab: C₄ und C₅ nicht nachweisbar, C₁ + C₂ in nicht meßbaren Spuren, sonst alles C₃. Die technische Analyse ergab zwar für das mittlere C etwas niedrigere Werte als 3, nämlich nach der 1., 2., 4. und 16. Stunde die Werte 2,4-2,7-2,6-2,5-2,5, jedenfalls aber ebenfalls keine Änderung des mittleren C innerhalb der Versuchszeit.

3) 24 mV = 459°C (s. Tabelle 1 und Kurvenblatt 1; Versuche Nr. 3, 11, 16).

Bei dieser Temperatur ist die Spaltung des Propans bereits deutlich. Aus dem 24-Stunden-Wert läßt sich die Halbwertszeit für den Zerfall unter den vorliegenden Versuchsbedingungen zu etwa 40 Stunden extrapolieren. Der Zerfall dürfte nach C₃H₈ + H₂ = C₂H₆ + CH₄ erfolgen, wenn auch bei der Untersuchung der KW-Zusammensetzung die CH₄-Menge molmäßig anfangs stärker, später weniger hinter der C₂H₆-Menge zurückbleibt. Jedenfalls liegt kein Anzeichen dafür vor, daß das primär gebildete C₂H₆ unter den vorliegenden Bedingungen bereits weiter zu CH₄ zerfällt, da in diesem Falle die Anzahl der Mole CH₄ größer sein müßte. Die bei der Podbianalyse gefundenen geringen Mengen an C₄H₁₀ und höheren Kohlenwasserstoffen dürften nicht reell sein, da bei dem vorliegenden hohen H₂-Partialdruck eine merkliche Polymerisation der primären Spaltstücke sehr unwahrscheinlich ist. Nach dem Ergebnis der Podbianalyse nach der 4. Stunde scheint die Spaltung bei dem Versuch 3 mit dem höheren Produktpartialdruck bereits weiter fortgeschritten zu sein als bei den Versuchen 11 und 16. Ob diese Partialdruckabhängigkeit allerdings reell ist, muß dahingestellt bleiben.