

- 4) Aus den Versuchen zur Spaltung von n-Heptan bei 24 mV (s. weiter unten) ergibt sich für die Propanspaltung eine Halbwertszeit von etwa 20 Stunden, also ein nur halb so großer Wert wie oben, doch dürfte obiger Wert genauer sein.

Versuche mit Isooktan bei 20 mV = 391°C (Vers. Nr. 17).

Versuchsdauer Stdn.	1	4	9	24
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe				
Vol. % (Gew. % ¹⁾) CH ₄	---	---	---	---
" " C ₂ H ₆	---	---	---	12,0 (6,5)
" " C ₃ H ₈	---	---	---	18,2 (14,8)
" " C ₄ H ₁₀	93,1 (~87)	96,7 (~94)	97,3 (~95)	67,0 (72,5)
" " höhere Kohlenwasserstoffe	6,9 (~13)	3,3 (~6)	2,7 (~5)	2,8 (6,2)
Mittleres C nach technischer Gasanalyse	3,7	4,1	3,7	3,4

Die Zahlen der obigen Tabelle zeigen, daß der Zerfall primär am quartären C-Atom einsetzt und nach $1 - C_8H_{18} + H_2 = 2 \cdot 1 - C_4H_{10}$ erfolgt und nach 1 Stunde schon praktisch beendet. Die Halbwertszeit für diesen Primärschritt dürfte in der Größenordnung von 1/4 Stunde liegen. Das Butan bestand bei der nach 24 Stunden genommenen Probe zu 86 % aus Isobutan. Da das verwendete Isooktan ziemlich rein gewesen sein dürfte, zeigt der geringe n-Butangehalt, daß entweder bei der Spaltung selbst oder nachträglich eine gewisse Umwandlung von Iso- und n-Butan erfolgt, die aber nicht ^{den} thermodynamischen Gleichgewichtswert erreicht, der bei 391°C 32 % Isobutan + 67 % n-Butan beträgt. Dies ist insofern auffallend, als bei niedrigerem H₂-Druck eine Isomerisierung von n-Butan zu Isobutan an K 5058 ohne gleichzeitige Spaltung möglich ist. Zur Erklärung könnte angenommen werden, daß die Erhöhung des H₂-Druckes die Spaltung so stark beschleunigt, während sie die Geschwindigkeit der Isomerisierung nicht beeinflussen kann, daß die Geschwindigkeiten beider Reaktionen bei den hier angewendeten H₂-Drucken mindestens vergleichbar werden. Es bleibt dann aber immer noch die Unstimmigkeit, daß die oben erwähnte Isomerisierung von n-Butan an K 5058 bereits bei niedrigerer

1) Bei der Umrechnung von Vol. % in Gew. % wurde angenommen, daß die höheren Kohlenwasserstoffe praktisch aus unzersetztem Oktan bestehen. Falls sie bereits höhere Spaltstücke mitenthalten, würden sich die Werte für die Gew. % höhere Kohlenwasserstoffe etwas erniedrigen.

Temperatur und geringerer Verweilzeit verläuft, als sie hier angewandt wurden.

Der Weiterzerfall des primär entstandenen Butans erfolgt erheblich langsamer und ließ sich in der Podbianalyse überhaupt erst nach 24 Stunden nachweisen. Die Halbwertszeit für diese Sekundärreaktion dürfte in der Größenordnung von 60 Stunden liegen. Dabei kann Isobutan nur in Propan + Methan zerfallen, während Athan nur aus n-Butan entstehen kann. Bei der Podbianalyse wäre danach das Auftreten von Methan zu erwarten, das vielleicht in dem gefundenen Athan mitenthalten ist.

Vergleicht man die Spaltung des Isooktans mit der von n-Heptan bei gleicher Temperatur (s. weiter unten), so erkennt man, daß die Spaltung des geradkettigen Paraffins erheblich langsamer erfolgt als die des verzweigten, und zwar größenordnungsmäßig 10-mal langsamer, wenn man die Zeiten vergleicht, in denen das mittlere C auf die Hälfte der C-Zahl des Ausgangstoffes gesunken ist.

Versuche mit n-Heptan.

Bei der Auswertung der Gasanalysen mußte bei diesen Versuchen teilweise eine gewisse Korrektur angebracht werden. Der Dampfdruck von n-Heptan beträgt nämlich bei 20° etwa 40 mm gegenüber einem errechneten Partialdruck nach der Entspannung der Bombe von 56 mm, falls kein Heptan umgesetzt ist. In den Fällen eines geringen Umsatzes muß daher ein Teil des Heptans sich auf dem Wasser der Analysenflaschen kondensieren und sich dadurch der Analyse entziehen. Dies äußert sich in einem starken Ansteigen des Wertes von Kohlenwasserstoff + Zunahme von der nullten bis zur 24. Stunde bei den bei tieferer Temperatur durchgeführten Versuchen, während ohne Eintreten einer Kondensation dieser Wert konstant bleiben müßte (wie dies bei den Propan- und Isooktanversuchen auch tatsächlich beobachtet wurde), da ja die Reaktion $C_n H_{2n} + 2 H_2 = C_n' H_{2n}' + 2 + C_n'' H_{2n}'' + 2$ ohne Volumänderung erfolgt. Aus dem erreichten Endwert von Kohlenwasserstoff + Zunahme einerseits oder aus der bekannten Ausgangsmenge an Heptan und dem Versuchsdruck andererseits ließen sich aber die jeweils kondensierten Heptanmengen abschätzen und in Rechnung setzen. Die folgenden Tabellen enthalten die so korrigierten Werte.

1) 18 mV = 357°C (Vers.-Nr. 13).

Bis zur 8. Stunde war bei dieser Temperatur nach dem Ergebnis der technischen Gasanalyse noch kein merklicher Umsatz festzustellen (mittleres C nach 0, 1, 4, 8 Stunden 7,4 - 7,9 - 6,5 - 6,8). Nach 24 Stunden ist die Spaltung aber bereits deutlich (mittleres C = 4,4). Eine Untersuchung des beim Entspannen des Autoklaven erhaltenen Tiefkühleranfalles zeigt ebenfalls, daß Spaltung eingetreten ist, es wurden nämlich 1 Gew.-% C_3H_8 und 27 Gew.-% C_4H_{10} gefunden. Von den niedrigeren Kohlenwasserstoffen ist beim Entspannen offenbar ein großer Teil verloren gegangen, da man eine der C_4 -Menge mindestens äquivalente C_3 -Menge erwarten sollte. (Der Maximaldruck des Autoklaven hatte 215 atm betragen, der Druck nach 24 Stunden 162 atm; von den eingebauten 100 g Heptan hätten demnach noch insgesamt 75 g Kohlenwasserstoffe vorhanden sein müssen. Es wurden aber nur 30 g Kondensat erhalten.)

Bemerkenswert ist die starke Isomerisierung des Butans. Im Butan des Kondensates wurden nämlich 65,5 % Isobutan gefunden, während nach der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes nur 35 % Isobutan zu erwarten wären. Teilweise Butanverluste beim Entspannen können wegen des tieferen Siedepunktes des Isobutans den gefundenen Isogehalt höchstens herabsetzen. Man muß daher wohl wohl annehmen, daß sich das Heptan selbst an dem Kontakt zunächst isomerisiert (hierfür liegt das Gleichgewicht stärker auf der Iso-Seite als für Butan) und daß dann erst die Spaltung einsetzt. Die isomerisierende Wirkung des K 5058 ist ja bekannt. Ferner werden Isoparaffine leichter gespalten als Normalparaffine (vgl. die Bemerkung am Schlusse des Abschnittes über den Isooktanversuch).

2) 20 mV = 391°C (vgl. Tabelle 2 und Kurvenblatt 4; Vers.-Nr. 12).

Bei dieser Temperatur ist bereits in weniger als 8 Stunden das Heptan zu 50 % gespalten. Genaue Angaben über die Halbwertszeiten lassen sich bei den Heptanversuchen nicht machen, da die höheren Kohlenwasserstoffe über C_4 nicht getrennt werden. Die in ihnen enthaltenen C_5 - und C_6 -Mengen sind aber offenbar anfangs nur gering, da im Anfangsteil der Reaktion nur wenig C_1 und C_2 auftritt. Die Spaltung erfolgt anscheinend im wesentlichen in der Mitte der Kette. Am Ende des Versuches bestanden die höheren Kohlenwasserstoffe allerdings hauptsächlich aus C_5 . Im einzelnen sind die Ergebnisse nicht ganz widerspruchsfrei, z.B. ist nach den Versuchen mit Propan bei 20 mV noch kein Zerfall des Propanes, also noch keine Abnahme der Propanmenge mit fortschreitender Spaltung des Heptans zu erwarten; ferner dürfte der Iso-Gehalt des Butans mit nur 33 % zu niedrig gefunden sein, da bei den höheren Temperaturen (s.o.) wieder höhere Isobutangehalte

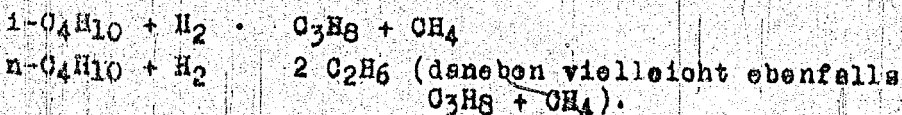
gefunden werden 1).

3) 21 mV = 408°C (vgl. Tabelle 2 und Kurvenblätter 2 u. 4; Vers. Nr. 14).

In diesem Falle macht sich schon deutlich eine Reaktion während der Anheizperiode bemerkbar. Die Halbwertszeit der Heptanspaltung dürfte bei etwa 3 Stunden oder etwas darunter liegen. Eine merkliche Spaltung des primär entstandenen Butans scheint innerhalb von 24 Stunden noch nicht einzutreten. Auch in diesem Falle ergeben sich einige Widersprüche (geringe Abnahme der C₃-Menge, Fehlen von C₁). Die hohe O₂-Menge erklärt sich wahrscheinlich aus einer Reaktionsfolge C₇H₁₆ + H₂ C₅H₁₂ + C₂H₆; C₅H₁₂ + H₂ C₃H₈ + C₂H₆.

4) 22 mV = 425°C (vgl. Tabelle 3 und Kurvenblätter 2 u. 4; Versuche Nr. 2, 5, 7, 10).

Bei dieser Temperatur wurden 4 Versuche durchgeführt, von denen 3 genauer untersucht wurden (Podbielanalysen). 2 Versuche (7 und 10) stimmen gut überein, sodass sie zur Zeichnung der Kurven gemittelt wurden. Versuch 5 stimmt qualitativ mit Versuch 7 und 10 überein, zeigt aber bei gleichen Zeiten jeweils stärkere Spaltung, was vielleicht auf höhere Kontaktaktivität in diesem Versuch zurückzuführen ist. Bis zur Erreichung der Versuchstemperatur ist das Heptan schon praktisch verschwunden, im weiteren Verlauf zeigt sich im wesentlichen nur noch der Zerfall des Butans und zwar



Bei Versuch 7 + 10 ist zu Anfang vielleicht noch eine Andeutung des C₅-Zerfalls zu erkennen. Das primär entstandene C₅H₁₂ zerfällt danach jedenfalls leichter als C₄H₁₀, wobei über den Isomerisierungsgrad des C₅H₁₂ allerdings nichts ausgesagt werden kann. Aus der Analyse der Spaltprodukte ist der Zerfall von n-Butan und Isobutan nicht voneinander zu trennen. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Isomeren scheint nicht so groß zu sein, wie bei n-Heptan und Isooktan mit seinem quartären β-Atom. Es ist auch darauf hinzuweisen, daß nach dem bei der

1) Bei gleichzeitigen Versuchen zur Benzinerung von Bruchsalzer Gasöl mit K 5058 (verschiedene Füllengrößen) wurden stark schwankende Isobutangehalte gefunden. Da hierbei die Heeller Schwankungen nur gering sein dürften, können die betreffenden Werte ein Maß für die Unsicherheit der Isobutanbestimmungen zu dem damaligen Zeitpunkt abgeben:

Ofen-Temp.	Ofengas	44-74% Iso im C ₄	Schwankung
18 mV	Produktgas	33-73 "	± 15 %
	Gelöstes Gas	30-72 "	± 20 %
	Ofengas	31-89 "	± 21 %
19,5 mV	Produktgas	54-79 "	± 12,5 %
	Gelöstes Gas	31-78,5 "	± 24 %

Es muß also mit einer Unsicherheit der Isobutanbestimmungen von mindestens ± 20 % gerechnet werden.

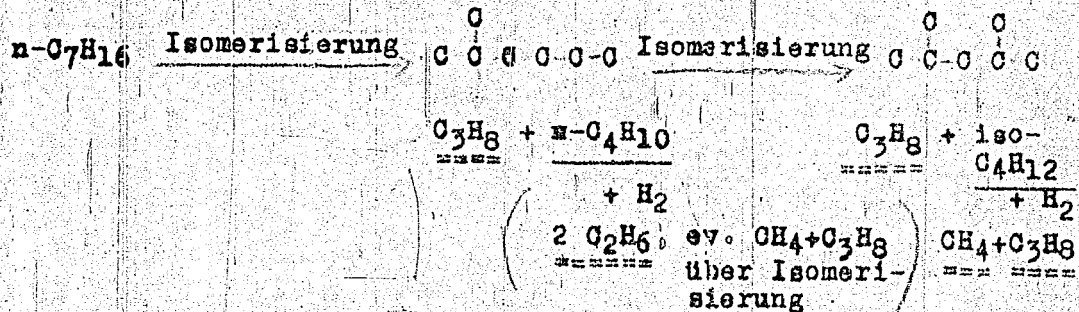
Isoktanspaltung Ge lagten unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Geschwindigkeiten von Isomerisierung und Spaltung möglicherweise von gleicher Größenordnung sind, wodurch sich der Unterschied in der Spaltgeschwindigkeit der beiden Isomeren vermischen müßte. Die Halbwertszeit des C₄-Zerfalls dürfte zwischen 5 und 10 Stunden liegen.

5) 24 mV = 450°C (vgl. Tabelle 4 und Kurvenblätter 3 u. 4; Vers. 6).

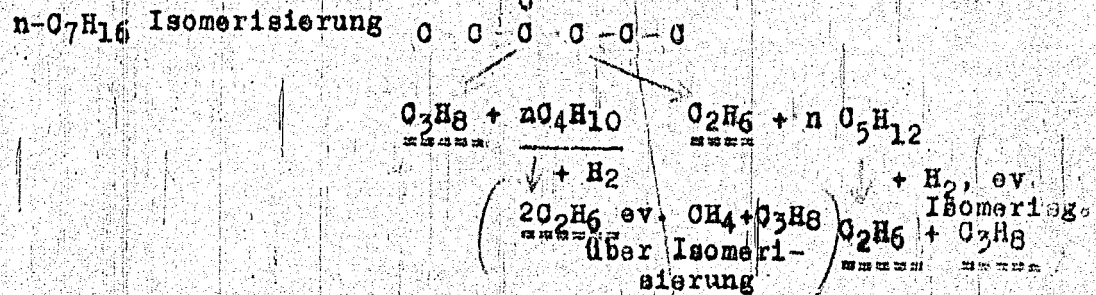
Bei Erreichung der Versuchstemperatur, wobei allerdings die Anheizgeschwindigkeit besonders gering war, ist sogar das Butan schon völlig verschwunden, im folgenden beobachtet man nur noch den Zerfall des Propanes. Da nach dem Ergebnis der Propanversuche bei 24 mV noch kein Zerfall des Athans zu erwarten ist, dürfte das Ansteigen der CH₄-Menge über die C₂H₆-Mengen nicht reell sein. Möglicherweise ist der CH₄-Wert der 1. Stunde zu niedrig. Die hohen CH₄-Mengen scheinen darauf hinzudeuten, daß bei der hohen Temperatur die Abspaltung von endständigen C-Atomen gegenüber der Spaltung in der Mitte der Kette stärker in den Vordergrund tritt (z.B. C₇H₁₆ → CH₄ + C₆H₁₄; C₅H₁₂ → CH₄ + C₄H₁₀; n-C₄H₁₀ → CH₄ + C₃H₈). Die Beobachtungen bei den verschiedenen Temperaturen stimmen jedenfalls mit der allgemeinen Erfahrung der Hydrierung überein, daß sich mit steigender Kontakttemperatur die Zusammensetzung der Vergasung immer mehr in Richtung auf die Methanbildung verschiebt.

Für den Mechanismus der Spaltung von n-Heptan an Wolframsulfid oder anderen isomerisierenden Katalysatoren in Gegenwart von Wasserstoff ergibt sich aus den vorstehenden Versuchen folgendes mögliche Schema:

1) Hauptreaktionsweg über „2-Methyl“-Isomerisierung:



2) Nebenreaktionsweg über „3-Methyl“-Isomerisierung:



Bevorzugt wird hierbei wahrscheinlich die Abspaltung der längsten

Kette am tertiären C-Atom, d.h. die Abspaltung in $C_3H_8 + n-C_4H_{10}$. Die Spaltung des Butans (in Kammer) tritt erst bei Temperaturen über 21 mV stärker in Erscheinung.

3) Methanabspaltung aus höheren Kohlenwasserstoffen als Butan bei höherer Temperatur (etwa 24 mV) ist an verschiedenen Stellen des obigen Schemas möglich.

Versuche mit Octan bei 22 mV = 425°C (vgl. Tabelle 4 und Kurvenblätter 3 u. 4; Vers. Nr. 8).

Die Spaltung von Octan erfolgt noch erheblich rascher als die von n-Heptan bei gleicher Temperatur. Nach einer Stunde ist das Octan, wie sich aus dem mittleren C ergibt, bereits durchschnittlich in etwa 4 Bruchstücke zerfallen, Heptan dagegen erst in etwa 2 Bruchstücke. Im weiteren Verlauf sinkt sogar das mittlere C der Spaltprodukte des Octans unter das mittlere C bei Heptan. Die Primärreaktion (Spaltung in 2 Bruchstücke) ist beim Octan bereits innerhalb der Anheizperiode beendet. Die Spaltergebnisse lassen sich ebenfalls nach dem obigen Schema deuten: Die außerordentlich hohe C_2 -Menge läßt sich durch eine Aufeinanderfolge von „2-Methyl“-Isomerisierung und Propanabspaltung bis zum völligen Abbau der Octankette erklären, durch „3-Methyl“-Isomerisierung kann daneben Butan entstehen, das bei der Reaktionstemperatur bereits weiter zerfällt. Auf diese Weise läßt sich auch der auffallend hohe Propangehalt der Vergasung etwa gegenüber den Heptanversuchen erklären. Der Isogehalt des Butans ist praktisch der gleiche wie bei Heptan und der gleichen Temperatur.

Gemeinsam mit

Dr. Donath, Dr. Nonnenmacher,

Dr. Rotter, Dr. Meier.

gez. Reitz

**Tabelle 2: Spaltung von n-Heptan bei 20 und 21 mV
20 mV (391°C)**

Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 1. bis 24. Stunde v

Versuchsdauer Stdn.	1	4	8
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe			
CH ₄ Vol.-% (% C/Mol.-% ³⁾)			2,7 Mol.-% (0,7 %
C ₂ H ₆			5,2 (2,6 "
C ₃ H ₈			37,5 (28,2 "
C ₄ H ₁₀			27,3 (27,4 "
höhere Kohlenwasserstoffe			27,3 (41,1 "
Summe			100,0 100,0
Mittleres C nach technischer Analyse Podbianalyse	~ 6	~ 4-5	≥ 3,3 = 3,7
21 mV (408°C) Zunahme der KW. von der 0. bis 24. Stunde von 15 bis 24 Vol			
Versuchsdauer Stunden	0 ⁴⁾		1
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe			
Vol.-% CH ₄	--		--
C ₂ H ₆	--		17,9
C ₃ H ₈	38		24,3
C ₄ H ₁₀	3,5		11,2
höhere KW.	58,5		46,6
Mittleres C nach technischer Analyse nach Podbianalyse	~ 5 4,8		~ 5 4,3

C - Bilanz: % C von C ₂ H ₆	--		8,3
C ₃ H ₈	23,8		16,8
C ₄ H ₁₀	2,9		10,4
in höheren KW.	73,3		64,5
Aus 100 Mol.-% Ausgangsheptan werden erhalten			
Mol.-% C ₂ H ₆	--		29,0
C ₃ H ₈	55,5		39,2
C ₄ H ₁₀	5,1		18,2
höhere KW.	85,5		75,2
Summe Mol.-% KW.	146		161,5

1) 12,0 C₅H₁₂ 5,3 % höhere KW.

2) 33,0 % Isobutan im Butan

4) enthält aber die Anheizerperiode

5) 44,5 % Isobutan im Butan

Isobutan bei 20 und 21 mV

von der 1. bis 24. Stunde von 9 bis 28,6 Vol.-% (?)

	8			24			Kondensat
	0,7 Mol.-% (0,7 % O / 4,9 Mol.-%)			--			--
	1,2 (2,6 " / 9,1 ")			16,6 Vol.-% (9,2 % O / 32,2 Mol.-%)			--
	27,5 (28,2 " / 65,8 ")			25,1 " (20,9 " / 48,8 ")			29,3 Gew.-%
	27,3 (27,4 " / 47,9 ")			48,8 " (54,2 " / 94,8 ")			53,4 2)
	27,3 (41,1 " / 47,9 ")			9,5 " (15,7 " / 18,3 ")			17,3 1)
	100,0	100,0	175,6	100,0	100,0	194,1	100,0
~ 4-5	3,3			3,2			
	3,7			3,3			

von der 24. Stunde von 15 bis 24 Vol.-%

	1	4	8	24	Kondensat
	--	--	--	--	--
	17,9	20,8	25,0	43,6	
	24,3	32,6	34,6	23,6	
	11,2	23,5	25,9	26,2	
	46,6	23,1	14,4	6,6	
~ 5	~ 5	4,7	3,3	2,6	
4,8	4,3	3,7	3,4	3,0	
	8,3	11,2	14,6	28,8	
23,8	16,8	26,3	30,2	23,4	35,6
2,9	10,4	25,3	30,1	34,6	52,2 5)
	64,5	37,2	25,1	13,2	12,2 6)
	29,0	39,2	51,2	100,8	
	39,2	61,3	70,5	54,6	
	18,2	44,3	52,6	60,5	
85,5	75,2	43,4	29,3	15,4	
74,6	161,5	189	203,5	231	

3) 0 % Isobutan im Batan

3) die aus 100 Mol % Ausgangsheptan erhalten werden

4) 5 % Isobutan im Batan

6) 10,85 % C₅H₁₂; 1,35 % höhere

Tabelle 3: Spaltung von n-Heptan bei 22 mV (= 425°C)

Versuch 2: Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 0. bis zur 2. Stunde
 " 5: " " " " " 1. " " 24. "
 " 7: " " " " " 1. " " 24. "
 " 10: " " " " " 1. " " 24. "

Versuchsdauer Stdn.	0	1			2	4			
Versuch-Nr.	2	2	5	7	10	2	2	5	7
Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe									
Volam-% CH ₄			--	4,1	6,5			--	12
C ₂ H ₆		46,7	15,3	13,6			48,3	17	
C ₃ H ₈		33,4	43,5	39,5			29,4	24	
C ₄ H ₁₀		15,9	29,0	25,9			21,4	38	
höhere KW.		4,0	8,1	14,6			Spuren	6	
Mittleres C nach technischer Analyse	3,4	3,0	3,05	3,25	3,3	3,0	2,9	2,85	2
Podbianalyse	--	--	2,8	3,4		--	--	2,7	2
C - Bilanz									
% C im CH ₄			--	1,6					4
C ₂ H ₆			33,2	8,6			35,6	11	
C ₃ H ₈			35,6	37,0			32,5	23	
C ₄ H ₁₀			22,7	32,5			31,5	48	
in höheren KW 2)			8,5	20,3			0,4	13	
Aus 100 Mol-% Ausgangs-heptan werden erhalten									
Mol-% CH ₄			--	11,2			--	28	
C ₂ H ₆		116,2		30,1			124,5	39	
C ₃ H ₈		82,9		86,2			75,7	53	
C ₄ H ₁₀		39,7		51,8			55,1	85	
höhere KW.			9,9	23,7			0,5	15	
Summe Mol-% KW.			248,7	203,0			255,8	22	

1) 53,5 % Isobutan im Butan
 2) Das mittlere C der höheren KW. wurde hierbei = 6 angenommen.

- 425°)

304

Stoffe von der 0. bis zur 2. Stunde von 20,6 bis 31,4 Vol. %
 " " 1. " " 24. " " 14,2 " 20,4 " "
 " " 1. " " 24. " " 15,2 " 25,6 " "
 " " 1. " " 24. " " 15,2 " 25,2 " "

1		2		4		7		10		16		24		32		Kondensat	
7	10	2	2	5	7	10	2	5	7	10	2	5	7	10	2	7	10
4,1	6,5			--	12,9				12,3			20,1	21,2	19,1			
5,3	13,6			48,3	17,8				22,0			42,7	35,2	36,7			
13,5	39,5			29,4	24,2				44,6			37,3	31,4	37,5			
19,0	45,9			21,4	38,3				17,7			--	10,0	6,7			
8,1	24,6			Spuren	6,9				3,4			--	2,2	Spuren			
3,25	3,3	3,0	2,9	2,85	2,8	2,85	2,65	2,6	2,6	2,65	2,5	2,1	2,2	2,2	2,2		
3,4	--	--	--	2,7	3,15	--	--	--	2,8	--	--	2,2		2,35	--		
1,6					4,1				4,4			9,3		8,5		(21 g)	(24 g)
8,6				35,6	11,3				15,6			39,2		30,3		--	--
37,0				32,5	23,0				47,5			51,5		43,8		43,6	48,5
32,5				31,5	48,6				25,2			--		14,2		52,8	48,8
20,2				0,4	13,0				7,3			--		3,0		3,6	2,7
				--	28,7				30,8			63,1		59,5			
86,2				124,5	39,5				54,7			137,2		106,7			
51,8				75,7	53,6				110,7			120,0		102,1			
23,7				55,1	85,0				44,1			--		24,8			
				0,5	15,2				8,5			--		3,5			
203,0				255,8	222,0				248,8			322,3		296,6			

6 angenommen.

Tabelle 4: Spaltung von n-Heptan bei 24 mV und von Cetan bei 22 mV.
 Heptan bei 24 mV (459°C) 305

Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 1. bis 24. Stunde von
 26 bis 40 Vol.%

Versuchsdauer Stunden	1	4	8	24	Kondensat
Zusammensetzung der KW.					
Vol.% CH ₄	14,3	37,0	35,3	49,5	
C ₂ H ₆	23,1	30,5	31,4	37,5	
C ₃ H ₈	62,5	32,5	33,3	13,0	
höhere KW.	--	--	--	--	
Mittleres C nach					
technischer Analyse	2,4	2,1	1,9	1,6	
Podbielanalyse	2,5	2,0	2,0	1,6	
C-Bilanz					
% C im CH ₄	5,8	18,9	17,8	30,3	
C ₂ H ₆	18,5	31,2	31,8	45,8	
C ₃ H ₈	75,7	49,9	50,4	23,9	
Aus 100 Mol.% Ausgangs-					
heptan werden erhalten					
Mol.% CH ₄	40,6	132,3	124,6	212,1	
C ₂ H ₆	64,7	109,2	111,3	160,6	
C ₃ H ₈	176,6	116,5	117,6	57,8	
Summe Mol.% KW.	281,9	357,0	353,5	430,5	

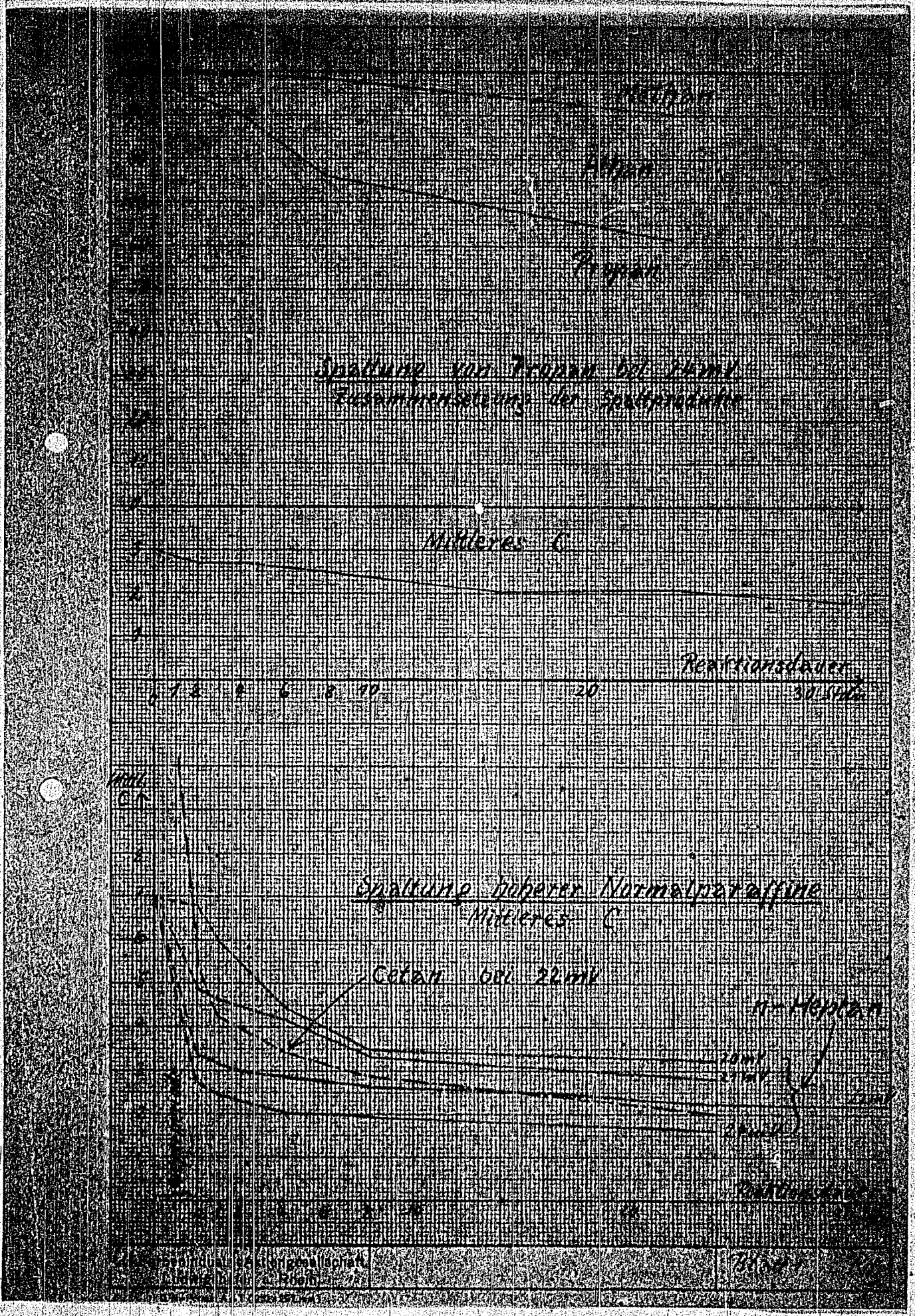
Cetan bei 22 mV (425°C)

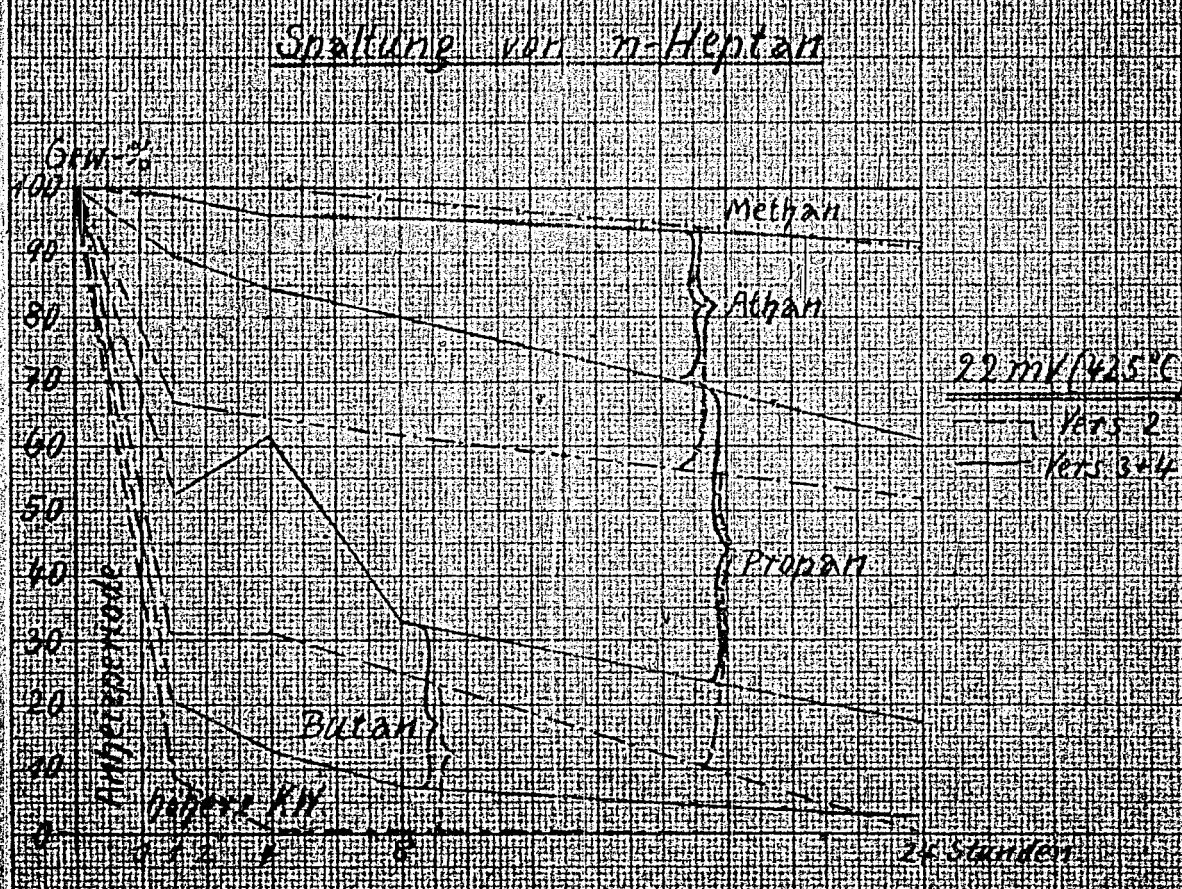
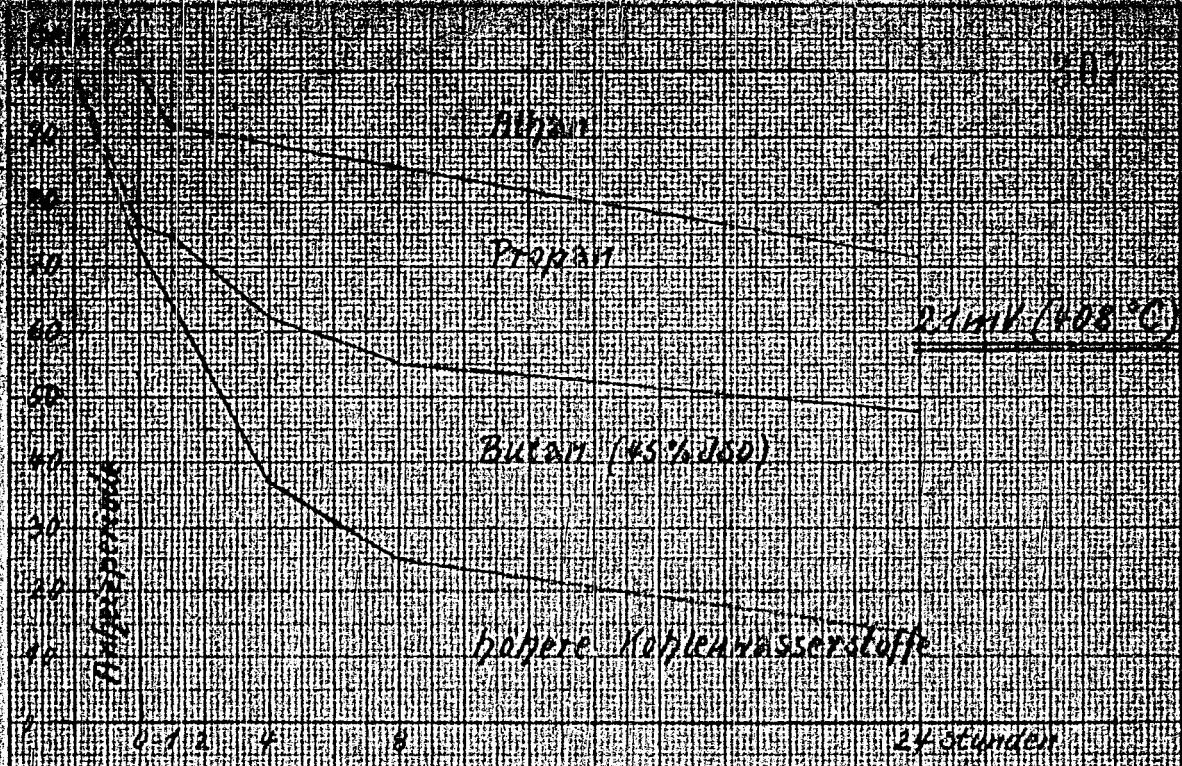
Zunahme der Kohlenwasserstoffe von der 1. bis 24. Stunde von 20
 bis 40 Vol.%

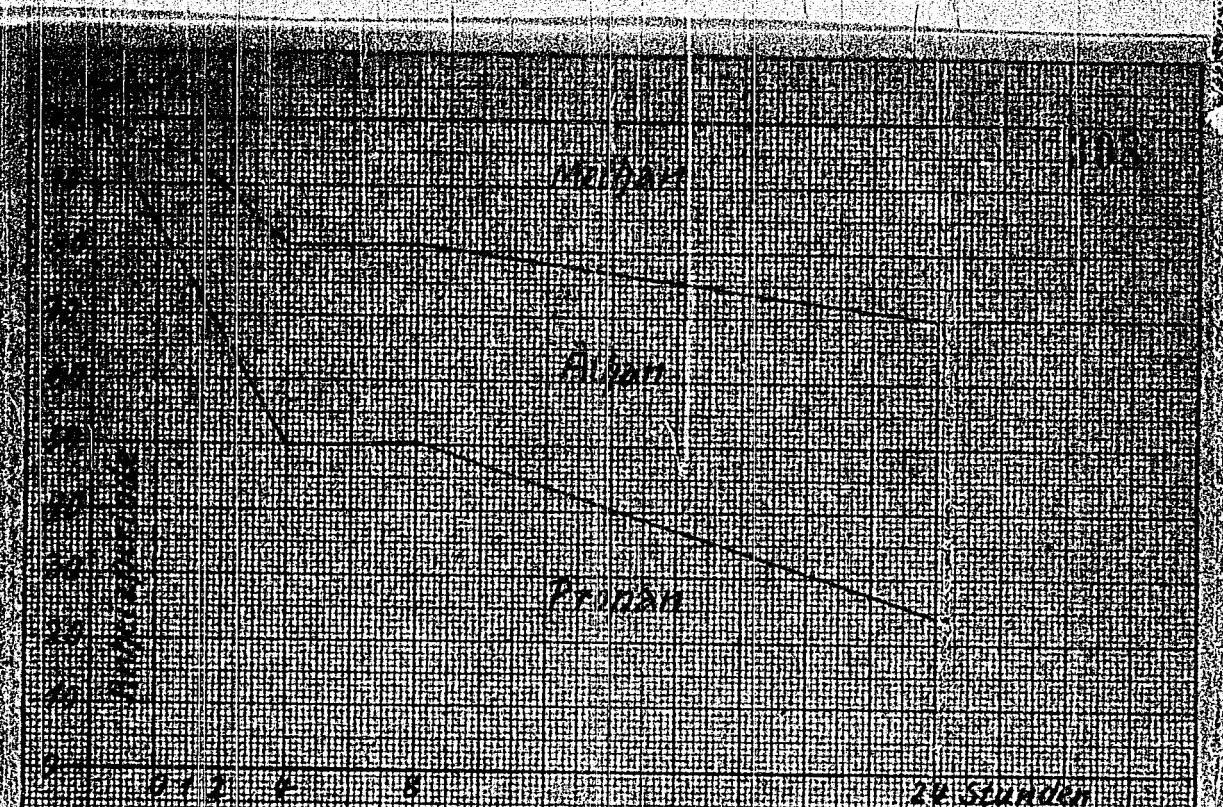
Versuchsdauer Stunden	1	4	8	24	Konden-
Zusammensetzung der KW.					
Vol.% CH ₄	12,5	6,5	14		--
C ₂ H ₆	11,5	20	17		--
C ₃ H ₈	26	34	43		67,5
C ₄ H ₁₀	28	26	21		29
höhere KW 1)	22	13,5	5		3,5
Mittleres C nach					
technischer Analyse	~4	~3	2,7	2,0	
Podbielanalyse	4,5	3,9	3,1	--	
C-Bilanz: % C im					
CH ₄	3	2	4,5		--
C ₂ H ₆	5	10	11		--
C ₃ H ₈	17	26	41,5		59,3
C ₄ H ₁₀	25	27	27		34,8 2)
in höheren KW	~50	~35	~16		5,9
Aus 100 Mol.% Cetan werden er-					
halten Mol.% CH ₄	48	32	72		
C ₂ H ₆	40	80	88		
C ₃ H ₈	91	139	222		
C ₄ H ₁₀	100	108	108		
höhere KW	~80	~56	~25		
Summe Mol.% KW.	~360	~415	~515		

1) mittleres C = 10 angenommen

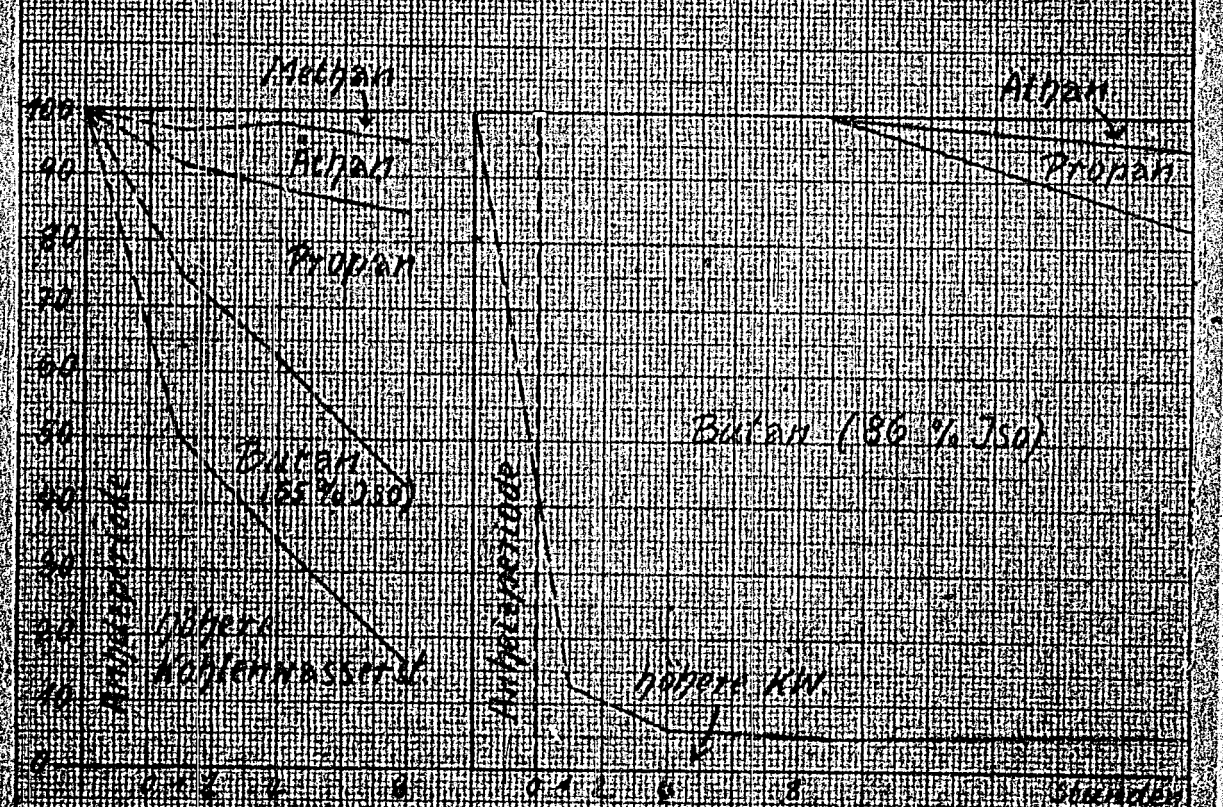
2) 54,5 % Isobutan im Batan





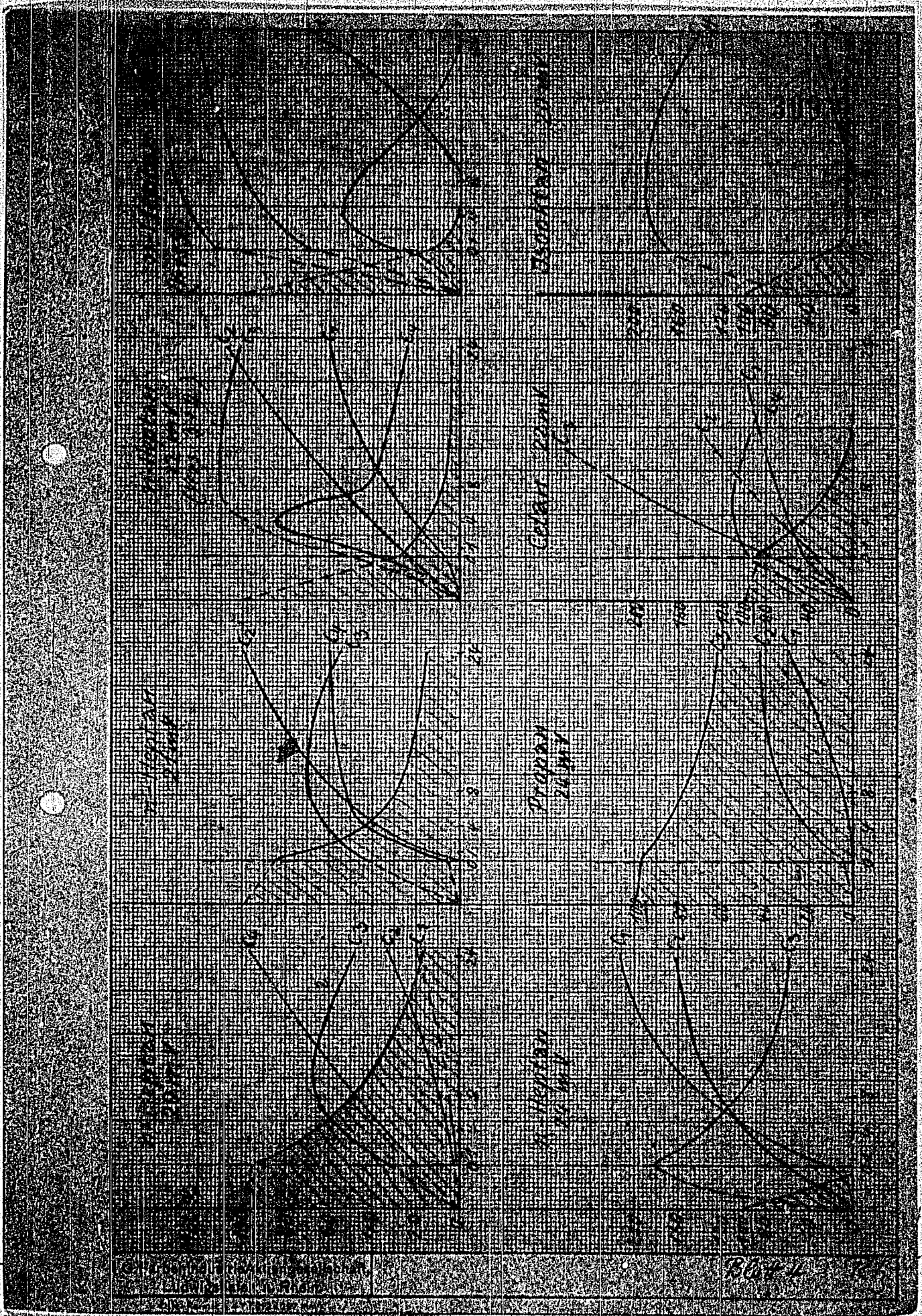


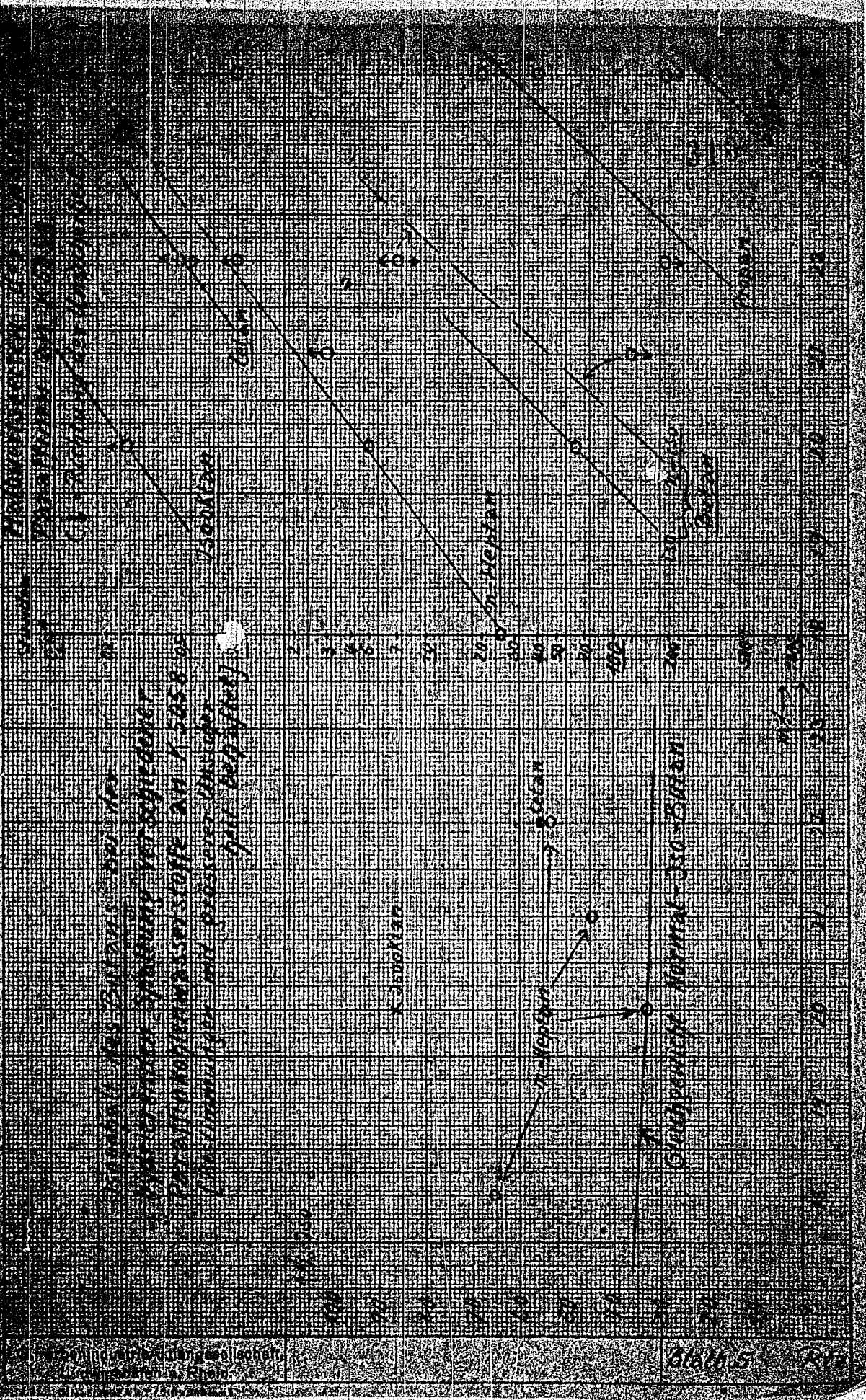
Separierung von n-Heptan bei 24 h



Säure bei 20 min

Isoktan bei 20 min





Die Kurve der Kohlensäure steigt an und fällt dann ab.
 Die Kurve des Sauerstoffs steigt an und fällt dann ab.
 Die Kurve der Kohlensäure steigt an und fällt dann ab.
 Die Kurve des Sauerstoffs steigt an und fällt dann ab.
 Die Kurve der Kohlensäure steigt an und fällt dann ab.
 Die Kurve des Sauerstoffs steigt an und fällt dann ab.

Die Kurve der Kohlensäure steigt an und fällt dann ab.
 Die Kurve des Sauerstoffs steigt an und fällt dann ab.

TITLE PAGE

64. Neue Ergebnisse über die Gitterstörung
des aktiven Wolframsulfides.
New results concerning the lattice
disturbance of the active tungsten
sulfide.

Frame Nos. 311- 315

(64) Neue Ergebnisse über die Gitterstörung
des aktiven Wolframsulfides.

(Vorläufiger Bericht).

Die exakte und eingehendere Auswertung der Röntgenaufnahmen von WS_2 , insbesondere der Vergleich verschiedener hochohitzter Proben (300° , 450° , 700° , 800° und 1000°), führten zu präziseren Aussagen über die Gitterstörung des aktiven Wolframsulfides.

Es war bisher, nach den Ergebnissen von Brill, vermutet worden, daß die Gitterstörung in einer gegenseitigen Verschiebung der WS_2 -Schichten besteht. Während man dabei zunächst an eine regellose Verschiebung der Schichten gedacht hat (wie ein verrutschtes Kartenspiel), hat sich nunmehr folgendes Bild ergeben:

Jeweils eine gewisse Zahl von Schichten ist richtig aufeinandergepackt, aber dazwischen befinden sich Stellen, an denen die folgende Schicht in bestimmter Weise versetzt ist. Die versetzten Schichten folgen bei ein und derselben Probe in unregelmäßigen Abständen z.B. nach 5, 3, 6, 7 u.s.w. Schichten. Die Häufigkeit der Versetzungsstellen ist abhängig vom Erhitzungszustand. Die unregelmäßige Folge der versetzten Schichten ergibt im Kristallgitter eine eigenartige Mischung von Ordnung und Unordnung, die sich auch im Röntgenbild ausdrückt. Im Röntgenbild erscheinen bestimmte Linien besonders breit und auch in den Intensitäten treten Besonderheiten auf.

Ohne vorläufig die Ableitung aus dem Röntgendiagramm zu bringen, soll i. folgendem diese eigentümliche Art einer Gitterstörung beschrieben werden. Die einzelne Schicht des WS_2 besteht bekanntlich aus einer Verbindung von zwei Schwefelschichten durch eine zwischenliegende Wolframatome (Bild 1 und 2). Die Bilder 3 und 4 stellen je eine solche Schicht von oben gesehen dar.

Die richtige oder normale Schichtfolge erhält man durch Aufeinanderlegen der Umrandung der Bilder. Man sieht, daß die Schwefelatome der folgenden Schicht in die Mulden der vorhergehenden Schicht zu liegen kommen. Es sind aber zweierlei Mulden vorhanden, erstens solche, die sich über Wolframatomen befinden und zweitens solche, die sich über leeren Stellen befinden. Die Schwefelatome fügen sich nun in die über den W-Atomen liegenden Mulden, offenbar weil vom Wolframatom, das in erster Sphäre von nur 6 Schwefelatomen umgeben ist, noch koordinative Kräfte ausgehen.

Die versetzte Schichtfolge erhält man dagegen, wenn man Bild 4 erst um 180° dreht und dann auflegt, wobei die Beschriftungen „Bild 4 a“ und „Bild 3“ aufeinanderfallen. Jetzt liegen die Schwefelatome der folgenden Schicht in den „leeren“ Mulden. Ein Gitter, das durchweg diese Schichtfolge hätte, ergäbe eine andere Modifikation von WS_2 . Anscheinend ist aber diese Schichtfolge nur wenig stabil, so daß sie nur als Störung vorkommt und verhältnismäßig leicht in die normale Folge überspringt.

Eine in zweiter Art versetzte Schichtfolge ergibt sich, wenn man, ausgehend von der normalen Schichtfolge, die Bilder 3 und 4 so verschiebt, daß die Wolframatome übereinander zu liegen kommen. Nach dem bisherigen Stand der Auswertung kommt diese Art wohl weniger in Frage.

In Bild 5 ist in einem senkrechten Schnitt die normale und die versetzte Schichtfolge dargestellt. Es sind 5 Schichten gezeichnet, die in der in Bild 3 eingezeichneten Richtung durchgeschnitten sind.

Die beschriebene Struktureigentümlichkeit des Wolframsulfids ist bisher noch nicht bekannt gewesen. Dagegen kennt man gewisse Analogiefälle beim Cadmiumbromid und einen hinsichtlich analoger Fälle beim Kobaltmetall.

Die Cadmiumbromide kristallisieren in Schichten, wobei die einzelnen Br_2 -Schicht ungefähr die gleiche Dicke hat, wie die WS_2 -Schicht. Wenn nun die Schichtenfolge von Cadmiumbromid etwa der "normalen" Schichtenfolge von Wolframsulfid vergleichbar ist, entspricht die Schichtenfolge des Cadmiumbromids der "in zweiter Art versetzten" Schichtfolge (Kobaltmetall übereinander).

Cadmiumbromid dagegen existiert in einer Form, in der die Schichtenfolge nach Cd Cl_2 und der Schichtenfolge nach Cd J_2 unregelmäßig wechselt. Daher spricht man von einer Wechselstruktur. Beim Erhitzen der Substanz ordnen sich die Schichten zu einer regelmäßigen Folge.

Es muß aber bemerkt werden, daß dies im Gegensatz zur Analogie des Bauprinzips von CdBr_2 zu den Äußerungen im Röntgenbild aus geometrischen Gründen nicht möglich sind. Die Wechselstruktur des CdBr_2 äußert sich ebenfalls im Röntgenbild in einigen Interferenzlinien, während beim WS_2 bestimmte Linien verbleiben sind und wahrscheinlich auch typische Interferenzverhältnisse vorliegen.

Einen mehr im Röntgenbild analogeren Fall stellt Kobalt dar. Kobalt hat hexagonale dichteste Kugelpackung. Oft wird aber beobachtet, daß bestimmte Interferenzen verbleiben sind. O.S. Edwards¹⁾ hat diese Erscheinung als die Annahme deuten, daß ein Teil der Kugeln schichtweise nach der kubischen dichtesten Kugelpackung versetzt ist.

Zusammenfassung.

Im aktiven Wolframsulfid sind zwischen richtig aufeinanderliegende WS_2 -Schichten versetzt liegende Schichten eingestreut. Eine regellose gegenseitige Verschiebung der Schichten, wie bisher angenommen wurde, liegt nicht vor.

gez. Schneider

1) O.S. Edwards u.a. Nature 149 165, 9.VIII.41

Bilder

- Bild 1. Modell einer WS_2 -Schicht. } nur im Original
- Bild 2. Modell einer WS_2 -Schicht von oben gesehen. }
Die Orte der Wolframatome sind durch Einstriche markiert.
- Bild 3. Zeichnung einer WS_2 -Schicht entsprechend Bild 2.
Wolframatome rot.
- Bild 4. WS_2 -Schicht: Durch Auflegen auf Bild 3 ergibt sich die normale Schichtfolge: Je ein Schwefelatom über einem W-Atom.
- Bild 4a. ist Bild 4 um 180° gedreht. Durch Auflegen auf Bild 3 ergibt sich die versetzte Schichtfolge: Die Schwefelatome in den „leeren“ Mulden.
- Bild 5. Normale und versetzte Schichtfolge. Schnitt senkrecht. Die durchgeschnittenen Schwefelatome als Vollkreise zur Schichtebene gezeichnet. Fünf Schichten in der Folge: (von unten nach oben) normal - normal - versetzt - normal. Schnitt gerade in Bild 3 eingezeichnet.

314

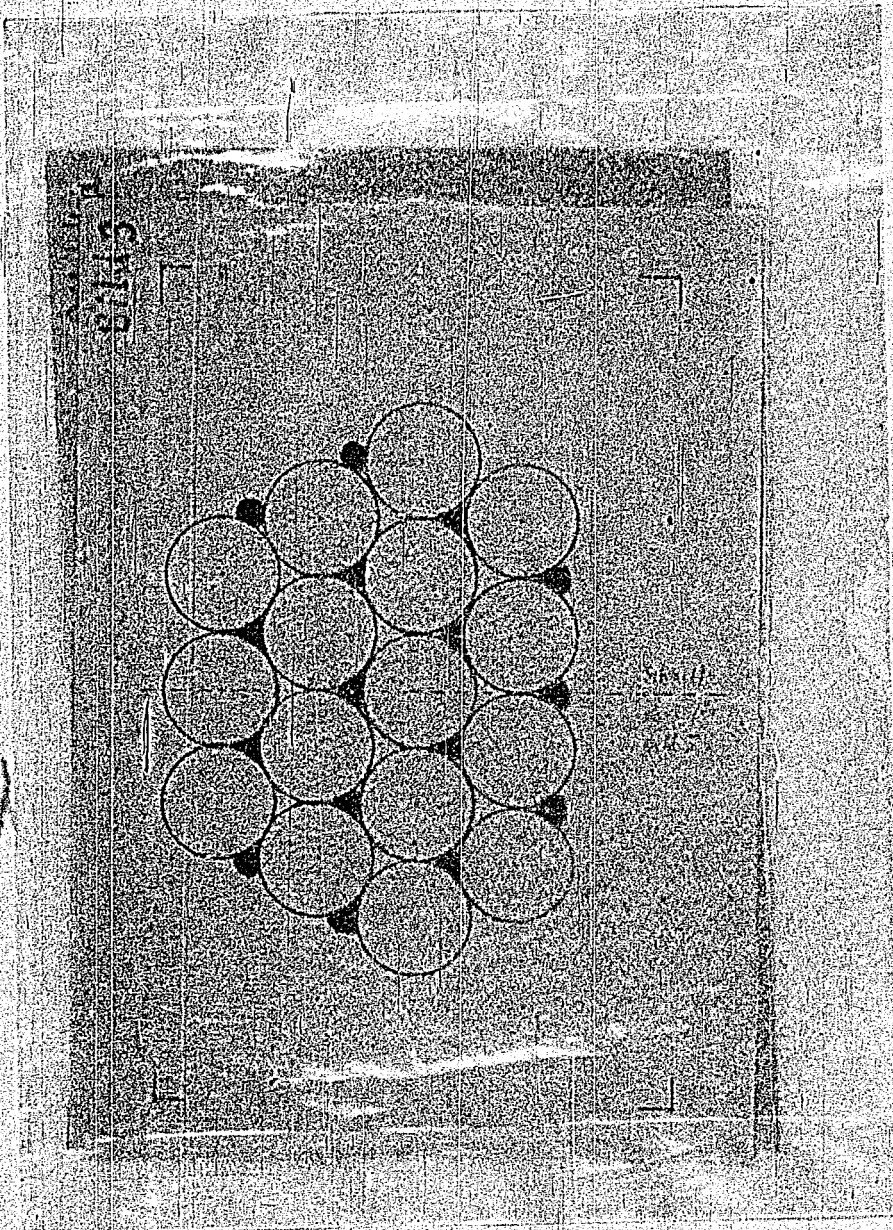
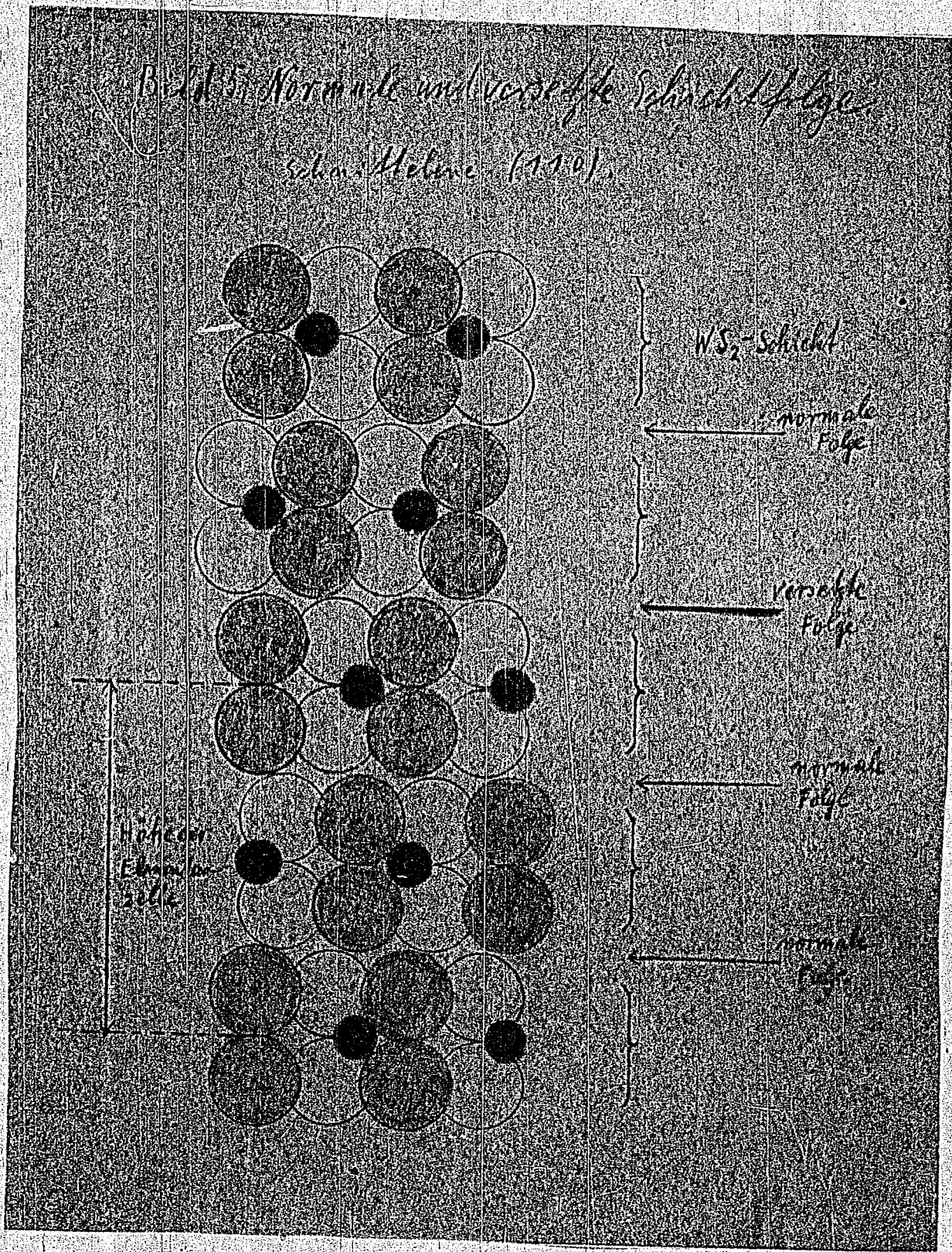


Bild 5. Normale und versetzte Schichtfolge
Schw. Melere (1910).



TITLE PAGE

65. Versuchsergebnisse mit Wolframkontakten.
Experimental results with tungsten catalysts.

Frame Nos. 316 - 319

2c

[Handwritten signature]

(65)

Versuchsergebnisse mit Wolfrankontakten.

1. Einfluß der Korngröße bzw. Pillengröße.

Bei einem Durchmesser von 3 mm zeigen sowohl 5058-Pillen wie 5058-Körner, die aus 10 mm Pillen hergestellt sind, ausgesprochen Maxima der Hydrier- und Spalt-Aktivität. (Geprüft bei 250 atü an der Hydrierung von Diisobutylen und Benzol sowie an der Spaltung von Erdölgasöl.)

Die Abnahme der Aktivität bei Korngrößen über 3 mm findet ihre natürliche Erklärung in der Annahme, daß die Diffusion der Reaktionssteilnehmer in das Innere des Kontaktkornes auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion von entscheidendem Einfluß ist.

Die Abnahme der Aktivität nach kleineren Korngrößen als 3 mm ist durch eine Schädigung der katalytischen Wirkung infolge Oberflächenoxydation zu deuten.

Die geringere Aktivität von Pillen gegenüber Körnern etwa gleicher Größe ist dem größeren Widerstand zuzuschreiben, den die harte glatte Oberfläche der Pillen der Diffusion entgegensetzt.

2. Spaltung und Isomerisierung von n-Heptan und Isooktan.

Die Spaltung des Isooktans beginnt bei einer wesentlich tieferen Temperatur als die des n-Heptans (348° gegenüber 400°), wobei die Spaltung des n-Heptans im Gebiet zwischen 383° und 450° unter gleichzeitiger zunehmender Isomerisierung verläuft. Die Hauptbildungen von Verzweigungen zeigen sich bei Heptan in einem Anstieg der Oktanzahl von 0 auf 42 in der C₇-Fraktion, während bei Isooktan die C₃-Fraktion des Anfalles weniger verzweigt ist als das Einfüllprodukt, wie das Absinken der O₂ von 98 auf 83 zeigt.

Auffallenderweise ist der Isobutangehalt der Vergasung bei der Spaltung von n-Heptan - im Gegensatz zum thermodynamischen Gleichgewicht - umso höher, je höher die Spalttemperatur gewählt wird. Bei der Spaltung von Normal-Heptan bei 19,5, 21,5 und 23,5 MV, d.h. 383, 417 und 450°C, werden 50, 77 und 84 % Isobutan in der C₄-Fraktion der Vergasung gefunden, während bei der Spaltung von Isooktan bei 17,5, 19,5 und 21,5 MV die entsprechenden Werte 77, 77 und 69 % betragen.

Sur theoretischen Deutung dieser Versuchsergebnisse kann man annehmen, daß die erste Stufe der ablaufenden Reaktionen eine Isomerisierung des n-Heptans bzw. Isooktans, d.h. eine Annäherung an das thermodynamische Normal-Iso-Gleichgewicht darstellt. Die verzweigten Ketten werden dann offenbar bevorzugt aufgespalten, so daß das gebildete Isobutan von der jeweils vorhandenen Konzentration an verzweigten Ketten abhängig ist.

Andererseits scheint durch diese dynamischen Versuche, ebenso wie durch Drehbodenversuche von Dr. Grassl, erneut bestätigt, daß die Isomerisierung der Normalparaffine erst in dem Temperaturgebiet mit merklicher Geschwindigkeit verläuft, in dem die Spaltung einsetzt. Bei Versuchen mit Salzsäure- bzw. Tetrachlorkohlenstoffzusatz ist eine geringe Isomerisierung von n-Heptan schon in einem Temperaturgebiet (330°C) beobachtet worden, wo die Spaltung noch außerordentlich gering ist.

3. Einstellung des Aromaten - Naphthengleichgewichtes.

Der Wolframsulfidkontakt 5058 bewirkt bei Drucken von 50 atü und niedrigem Produktpartialdruck eine annähernde Einstellung des Benzol-Cyclohexan- bzw. Toluol - Methylcyclohexangleichgewichtes erst bei Temperaturen über 480°. Der Kontakt verliert unter diesen Bedingungen sehr stark an Aktivität.

Im Gegensatz dazu ist auf die seit langem bekannte Tatsache hinzuweisen, daß der Wolfram-Nickelsulfidkontakt 6718 bzw. 5615 unter gleichen Bedingungen das Aromaten-Naphthengleichgewicht in einem sehr weiten Temperaturgebiet exakt einstellt.

4. Die Spitzenaktivität des 5058.

Der Kontakt 5058 zeigt beim Anfahren eine sehr hohe Aktivitätspitze sowohl hinsichtlich Spaltung wie Aufhydrierung. Im Verlauf von 12 - 15 Betriebsstunden sinkt die Aktivität dann auf die beim technischen Kontakt bekannten Werte ab.

Mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit AP. ca. - 20° und einem Phenolgehalt von ca. 18 % enthält das Produkt der zweiten Betriebsstunde 55 %, das der fünften Betriebsstunde 35 %, das der fünfzehnten Betriebsstunde 20 % Benzin bis 150°. Die Anilinpunkte dieser 150-er Benzine waren 52, 45 und 38°. Die Anilinpunkte der entsprechenden B-Mittelble 55, 48 und 44°.

5. Hydrierung und Spaltung von aromatischen Ringsystemen über 5058.

Bei 600 atü liegt das optimale Temperaturgebiet zur Aufhydrierung von Coronen bei 12 - 16 MV. Im gleichen Temperaturgebiet werden bei der Verarbeitung von Tetralin auffallende Kondensationsreaktionen beobachtet. Die neu gebildeten hochkondensierten Ringsysteme scheinen z.T. Perhydrochrysen zu sein (nach Dr. Roente).

Bei 600 atü und 20 MV wurde bei verschiedenen länger dauernden Versuchen mit 0,15 %igen Coronenlösungen im Reaktionsprodukt kein Coronen gefunden. Da die Adsorption des Coronens am Kontakt in solchen Mengen unwahrscheinlich ist, muß angenommen werden, daß unter diesen Bedingungen Coronen - möglicherweise nach vorheriger Aufhydrierung - spaltend abgebaut wird.

6. Kontaktversuche (vgl. Tabelle).

Gegenüber dem technischen 5058 zeigen WS_2 -Kontakte, die aus chemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt sind, wesentlich höhere Spaltaktivität. Aus doppelt gereinigtem WO_3 hergestelltes WS_2 zeigte Spaltaktivität 69, aus doppelt umkristallisiertem Gelbsalz hergestelltes WS_2 Spaltaktivität 58 gegenüber 37 bei technischem 5058.

WOS und eine 1:1-Mischung aus WO_3 und WS_2 spalten schlechter als WS_2 . Die Mischung hatte eine hohe Spitzenaktivität, die aber rasch abklang.

Reines WO_3 zeigte anfänglich sehr gute Spaltaktivität, die auch eine gewisse Zeit konstant blieb. Bei Verarbeitung von Erdölmittelel sank die Spaltaktivität nach 7 Tagen, bei vorhydriertem Steinkohlverflüssigungsmittellel nach 30 Tagen schlagartig auf 20 bzw. 5 % ihres vorherigen Wertes ab. Die ausgehauchten Kontakte enthalten beträchtliche Mengen Schwefel.

7. Einfluß der Zersetzungstemperatur auf die Aktivität von WS_2 .

Zersetzungstemperatur °C	300	350	400	450	500	550	700
% - 180	75	59	70	55	51	32	--
% - 250	54	48	50	34	30	15	10

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß niedrige Zersetzungstemperatur günstig ist, während hohe Temperatur den Kontakt außerordentlich stark schädigt.

gez. Peters

gez. Günther

gez. Trofimov

Über die Spaltaktivität von Wolfram- und Molybdän-

Spalte No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ausg. prod.	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Kontakt No. 5058 "-zusammensetzg. u. Bemerkungen dazu	WS ₂ normale Reaktion der Weisserdeof. Lu	Poželankungeln	WS ₂ aus 2x umkristallisiertem Gelbsalz	WS ₂ aus doppelt gereinigtem WO ₃	WS ₂ + etwas H ₃ PO ₄ aus phosphorsäurehaltig. Gelbsalz	WS ₂ aus Gelbsalz b. 1000° in H ₂	WS ₂ aus Gelbsalz b. 1000° in H ₂	WS ₂ aus WS ₂ b. 100° in H ₂	(NH ₄) ₂ WS ₄ gepilltes Gelbsalz	WOS
Ofen/Ofenblatt	7/ 5250	327/ 5197	12/ 5220	6/ 5224	6/ 5293	10/ 5238	9/ 5233	6/ 5279	3/ 5217	8/ 5215
Produktschwefelgehalt	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Temp. IV	20,5	22,5	19,5	19,5	20,0	20,5	22,5	22,0	21,0	22,5
Bi-Konz. -1500	53	0	58	69	55	39	17	53	62	55
Spaltakt.	37	0	58	69	46	27	6	21	35	18
Bemerkungen		als Blindwert	Nach 18 Tagen ohne Abklingen abgebrochen	Dauer-versuch v. über 40 Betriebstagen ohne Abkling.						

Wolfram- und Molybdän-haltigen Katalysatoren.

	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21		
	E	F	E	E	E	E	E	E	E	E	S	S	S		
	WS ₂ aus Gelb- salz b. 1000° in H ₂	WS ₂ aus WS ₃ b. 100° in H ₂	(NH ₄) ₂ WS ₄ gepill- tes Gelb- salz	WOS	WO ₃ + WS ₂ 1:1	WO ₃	(W) mit HNO ₃ ange- ätzte W-Me- tell- wolle	6434 HF- Terra- na + 10%WS ₂ gute Charge d. nor- malen Produk- tion	HF- Terra- na 6109 + 10% WO ₃	synth. Al-Si- likat 6752+ 10% WO ₃	MoO ₃	WS ₂ wie 1. Vers. bei 50 at	WO ₃	HF-Ter- rana 6109+ 10% WO ₃ schwe- felrei- es Gas	MoO ₃ schw- fel- frei Gas
9/	5233	5279	5217	5215	5218	5185	5201	5290	5254	5278	5187	5212	5210	5260	5248
	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
5	22,5	22,0	21,0	22,5	20,5	19,5	22,5	19,0	20,0	21,0	22,0	20,5	19,5	22,5	22,5
	17	53	62	55	34	72	10	70	62	60	56	8	55	41	7
	6	21	36	18	24	72	1	84	92	35	22	-	55	14	2
					rutsch- tisch 70	7 bei ver- rin- ger- tan- Durch- satz	ohne Ab- klin- gen			Nach d. 13. Tag wurde (bei konst. Spalt- aktivität) 3. Pro- dukt ge- schwe- felt. In wet- teren 7 Tagen auf unter	Nach 30 Tag. plötz- lich auf Spalt- akti- vität 2 abge- rutsch- (über 95% Akt.- verl.) Vgl. Spalte 12	rutsch-			

TITLE PAGE

66. ⁱⁿ Uber Wolframoxyde.
Tungsten oxides.

Frame Nos. 320 - 325

2c

H. J. Simon
2. 11. 1948

Referat über Arbeit von ...

320

(6)

Wolframoxide, die bei Elektrolyse von WO_3 in ...
 zum Teil durch Synthese gebildet wurden, wurden durch ...
 Aufnahmen in ihrer Struktur aufgeklärt. Es traten ...
 verschiedenen Phasen auf. In Gegenwart von Wasserstoff ...
 bei der Reduktion Wolframoxide, die Wasserstoff ...
 und ihrer Struktur nach als Wasserstoffanalogen der ...
 (WO_3 z. B. $WO_2,95$) aufgefasst werden. Der isobare ...
 Verbindungen durch diese Wolframsäure. Gleichzeitig wird ...
 dass sich das Wolfram-Wasserstoffverhältnis durch die ...
 an ...
 die Röntgenmethode ... die Röntgenmethode berechnet und die ...
 neten Werte mit dem ...
 Sie stimmen ...
 die den ...

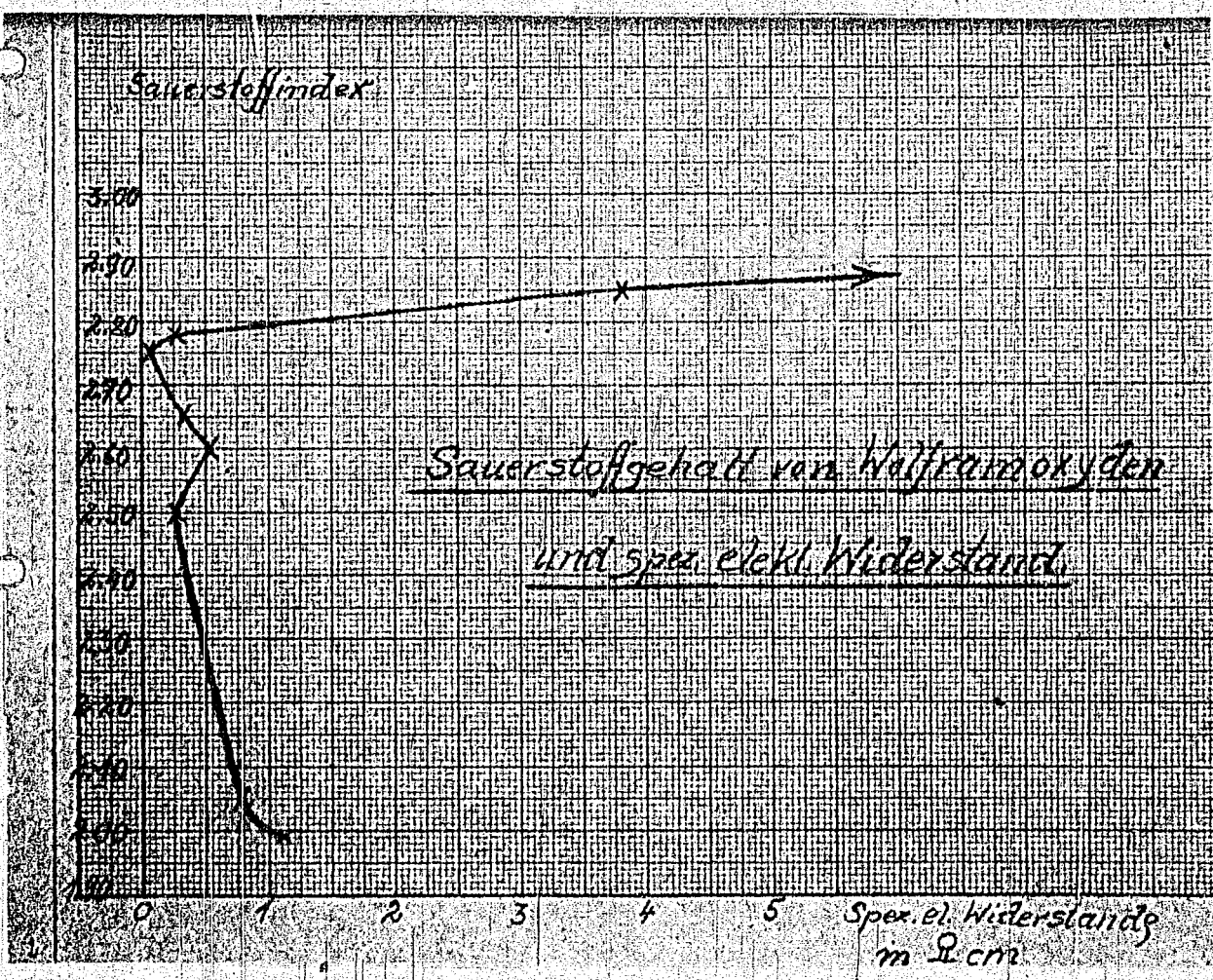
Bei ...
 bei roten ...
 der ...
 von Ausgangsmaterial ...

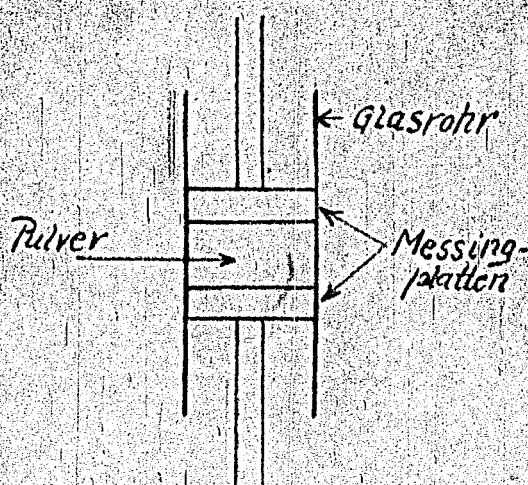
...
 ...
 ...

Herstellung des Wolframsäure ...
 a) Reduktion von Präparat I oder Präparat II ...
 Teil in Gegenwart von ...
 dition verwendet ...
 dann mit KNO_3 ...
 wird in Gegenwart von ...
 durch Wasser ...
 entsprechende Temperatur ...
 wird in einem ...
 Die Temperatur wird mit ...
 der Reduktion mit ...
 durch reinen Stickstoff verdünnt.

Die Verhältnisse von Wolframoxiden aus Wolfram-Metall und Wolframoxyl (Präparat II) aus veredelt Wolframmetall wurde aus Präparat I durch Erhitzen mit 10 Mikron hergestellt. Die jeweilige Wolfram-organischen W₂O₅ Linsen 100 um zu Pulver gepresst und dann 24 - h. in Argon bei 800°C erhitzt. Darauf werden die Präparate unter Vakuum in Quarzgefäßen eingeschmolzen und nochmals 24 Stunden bei 1.000°C gehalten.

Änderliche Wolframoxide. Das Wolfram-Sauerstoff-Verhältnis wird durch die Gewichtszunahme beim Verbrennen der Präparate bei 800°C im Sauerstoffstrom bestimmt.





Prinzip der Widerstands-
messung.

Bestimmung des spezifischen, elektrischen Widerstandes: Die zu messenden Wolframoxyde werden in ein kalibriertes Glasrohr gebracht und mit zwei genau eingepassten Messingplatten solange gepresst, bis keine Widerstandsänderung mehr auftritt. Die Messingplatten sind leitend mit der Messbrücke verbunden. Der ganze Apparat ist mit Pertinax armiert. Es sei erwähnt, dass mit dieser Anordnung bei Wolframoxyd WO_2 der Wert $\rho = 0,120 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ erhalten wurde, während ein 18 cm langer Stab aus dem gleichen Oxyd den Wert $\rho = 0,109 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ liefert.

Dichtebestimmung: Die hochvakuaentgasten Präparate wurden in vacuo destilliertem Nitrobenzol mit Pycnometern unter Verwendung eines Höppler Präzisionsthermostaten gemessen.

Zusammensetzung von Wolframoxiden:

Bruttoformel	Farbe	Röntgenbefund	in cm	
WO _{0,10}	grau	W, WO ₂		
WO _{0,40}	"	" "		
WO _{0,80}	"	" "		
WO _{1,00}	graubraun	" "		
WO _{1,48}	" "	" "		
WO _{1,99}	braun	WO ₂	1,112	α-Phase, Tetragonal
WO _{2,03}	"	WO ₂ , W ₄ O ₁₁	0,808	β ₄ - Phase
WO _{2,05}	"	" "	0,805	
WO _{2,50}	rotviolett	" "	0,262	
WO _{2,60}	"	" "	0,630	
WO _{2,65}	"	W ₄ O ₁₁	0,536	γ - Phase
WO _{2,76}	"	"	0,114	
WO _{2,78}	"	"	0,504	δ + β - Phase
WO _{2,85}	bläulichig	"	3,78	
WO _{2,88}	"	"		ε - Phase
WO _{2,92}	blauviolett	"	526,3	
WO _{2,95}	blau	WO ₃	1129,4	ζ - Phase Triklin
WO _{2,98}	"	"		

Bei der α-Phase gibt schon ein geringer Sauerstoffunterschuss Blaufärbung. Beim Wolframoxyd WO_{2,05} treten schon kleine Änderungen im Röntgenbild auf. Der Übergang von α- zur β-Phase ist kontinuierlich, der Übergang β- zur γ-Phase dagegen diskontinuierlich. Die β-γ-Phasemischung entspricht dem als bisher mit W₄O₁₁ bezeichneten Oxid mit der Zusammensetzung WO_{2,75}. Über den Aufbau selbst lässt sich noch nichts sagen, da erst grössere Kristalle dieses weiterhin als W₄O₁₁ bezeichneten Phasengemisches strukturell untersucht werden sollen. Die Darstellung solcher Kristalle ist bis jetzt auf Schwierigkeiten gestossen. Das bisher von V. Wöhler und seiner Schule angenommene W₂O₅ konnte nicht bestätigt werden.

Reduktion mit H_2 -Wasserdampf

Ausgangsstoff	P_{H_2O} in %	P_{H_2} in %	Temp.	Zeit in h	Farbe	Struktur
Präparat I	0	100	350	6	blauviolett	C_1
" II	0	100	350	6	" "	C_2
" I	69	31	420	2	blau	WO_3
" I	0	100	450	3	blau	WO_3
" II	0	100	500	3	"	WO_3
" I	1,5	98,5	500	5	"	WO_3
" I	0	100	700	2	grau	W
I	61	59	1010°	3	graubraun	W, WO_2

Die Reduktion mit Wasserstoff führt bei Temperaturen bis 350°C zu Präparaten, deren Struktur mit C_1 bzw. C_2 bezeichnet werden. Ähnliche Verbindungen wurden schon von Ebert und Flasch hergestellt und als Wolframhydroxyde der Formel $W_4O_{10}(OH)_2$ und $W_{12}O_{32}(OH)_2$ aufgefasst.

Die röntgenographische Indizierung der C_1 -Struktur gibt einen Atomabstand $a = 3,743 \text{ \AA}$. Das Zellvolumen ist $52,65 \text{ \AA}^3$. Das Molvolumen $52,5 \text{ \AA}^3$. Die Dichte aus Röntgenplatten berechnet $d_R = 7,35$ stimmt mit der gemessenen Dichte $d_{25} = 7,354$ gut überein, während bei Ebert und Flasch die beiden Dichtewerte mit $d_R = 6,95$ und $d_{25} = 7,742$ eine grosse Diskrepanz zeigen.

Die C_1 -Struktur ist ein leicht verzerrtes, kubisches Gitter, das bei Röntgenaufnahmen verhältnismässig breite Linien gibt. In diesen Präparaten lässt sich stets Wasserstoff nachweisen und zwar bis zu 2,84 % H. Beim isobaren Abbau wird ab 990°C Wasser abgegeben und bei 1080° wird ein Sprung von 0,35 % H auf 0,093 % H sichtbar. Das Wolfram-Sauerstoff-Verhältnis entspricht der Zusammensetzung $WO_{2,90}$. Die C_1 -Struktur wandelt sich bei 745°C in die C_2 -Struktur, die bei weiteren Erhitzen bei 1080° unter Wasserverlust in die β -Phase übergeht.

Verbindungen der C_1 und C_2 -Struktur haben Wasserstoff im Gitter eingebaut und außerdem sind Sauerstofflücken vorhanden, sie werden als Wasserstoffanaloga $WO_{3-n}H_n$ ($n < 1$) der Wolframbronzen $H_{2x} \cdot WO_3$ ($x = 0,3 - 0,95$) aufgefasst. Ihre Struktur ist fast die gleiche wie die des Perowskit-Types (CaF_2O_3 ; allgemein MR_2X_7 , Kubisch). Auch vorläufige dielektrische Verlustmessungen stehen im Einklang mit der Auffassung, dass ein Teil des Wasserstoffs in den Präparaten der C_1 -Struktur beweglich ist, doch soll über diese Ergebnisse später berichtet werden.

Weiter wird gezeigt, dass schon bei 700°C durch Reduktion mit Wasserstoff allein Wolframmetall entsteht.

Alle Verbindungen der α - β - γ - δ - Phasen können sowohl durch Reduktion als auch durch Synthese hergestellt werden. Bei allen Verbindungen stimmen die aus den Röntgendaten errechneten Dichten mit den im Pyknometer gemessenen Dichten innerhalb 2 % überein; sie liegen aber alle um über 10 % niedriger als den Biltzchen Rauminkrementen entspricht.

An den Wolframoxiden wird gezeigt, daß das Verhältnis Wolfram zu Sauerstoff nicht an ganzzahlige Verhältnissahlen gebunden ist. Es wird also das Gesetz „der ganzen und multiplen Proportionen“ zum Teil durchbrochen. Für diese Eigenschaft eines Elementes wird der Ausdruck „nichtdaltonia“ (von Dalton) vorgeschlagen, während im Englischen dafür „Berthollid“ (von Berthelot) gebräuchlich ist.

Wolframblau bei analytischen Nachweisen durch Reduktion.

Werden Wolframmetall und konz. H_2SO_4 zusammen auf $150^\circ-200^\circ$ erwärmt, so ergibt sich eine Mischung, die die O_1 -Struktur neben Wolframmetall zeigt.

Reduziert man WO_3 mit Zn, oder $SnCl_2$ und Salzsäure, so entsteht ein sehr luftempfindliches, blaues Präparat, das nur eine geringe Abweichung von reinem WO_3 erkennen läßt.

Bei der Reduktion von H_2WO_4 mit $SnCl_2$ und Salzsäure entsteht ebenfalls ein luftempfindliches Präparat, das die O_1 -Struktur besitzt. Der analytische Nachweis von Wolfram durch Reduktionsmittel unter Bildung einer blauen Färbung kann also nicht durch Annahme einer Struktur erklärt werden. Er ist abhängig vom Ausgangsmaterial und dem angewendeten Reduktionsmittel.

gez. Wittmann

TITLE PAGE

67. Zur Grundlagenforschung über Katalyse.
Research into the principles of catalysis.

Frame Nos. 326 - 327

no. des Versuchs
100.55

2e

J. J. J. J.

2. 6. 1947. Ph/Pf

326

Zur Grundlagenforschung über Katalyse.

(67)

Zweck: Klärung der katalytischen Vorgänge bei der Hochdruck-Hydrogenierung wiewohl an sich außerordentlich ausgedehnte wissenschaftliche Untersuchungen erfordern, von denen im Rahmen der Hochdruckversuche - neben den vorwiegend technischen Aufgaben - nützlich sein nur ein bescheidener Ausschnitt bearbeitet werden können.

Im Weilerde-Laboratorium und bei dem kleinen Ofen der Kleinapparatur besteht grundsätzlich die Möglichkeit zur Durchführung eines umfangreichen Versuchsprogramms in zwei Richtungen:

- a) Prüfung von Katalysatoren der verschiedensten Art und Herstellung.
- b) Versuche mit ausgewählten Kontakten und reinen Substanzen definierten Gemischen, technischen Produkten und Fraktionen solcher Produkte in einem weiten Druck- und Temperaturbereich.
- c) Weitergabe ausgewählter und im Hochdruck geprüfter Kontakte an andere Stellen für physikalische und chemische Spezialuntersuchungen, deren Ergebnisse zur Deutung der katalytischen Effekte beitragen können, wie quantitative chemische und Spurenanalysen, Röntgenuntersuchungen, Elektronenbeugung, Adsorptionsmessungen mit Gasen, Farbstoffen, hochmolekularen Substanzen d. s. w.

Von den für die nächste Zeit geplanten bzw. schon in Gang befindlichen Teiluntersuchungen seien hier zunächst unter Berücksichtigung der Aufstellung eines umfassenden Arbeitsplanes folgende Versuche mit Wolfrankontakten erwähnt:

- WS₂ aus reiner Mo-freier Wolframsäure
- WS₂ aus alkalifreiem Gelbsalz
- WS₂ aus Gelbsalz bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserstoff versetzt
- WS₂ aus Gelbsalz in Stickstoff-Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen thermisch versetzt
- WS₂ in verschiedenen Korngrößen
- WS₂ bei 500 at reduzieren und bei 250 at oxidieren
- WS₂ aus Gelbsalz drucklos in der Druckapparatur versetzt und ohne Luftzutritt in Betrieb genommen
- Wolframtrioxyd bei tiefer Temperatur mit Wasserstoff behandelt
- Wolframtrioxyd mit verschiedenen Gehalten
- WS₂ druckgeschwefelt mit elementarem S
- WS₂ druckgeschwefelt mit H₂S

- #82 technisch gebraucht, dann druckgeschwefelt (Regeneration)
 #82 mit Störsubstanzen bzw. Zusätzen hergestellt über Cobalt
 bzw. über VO_2 (Störsubstanzen und Zusätze: As, Sb, Bi, Te,
 Se, V, Al, Zn, Ti, Th, Ca, P, Si, Fluorids u. a. m., ferner
 Mo, Cr, Mn, Fe, Cu, Ni, Ag, Au u. s. w.)
 #82 auf Trägern
 #82 mit S₂-freiem Gas und S-freiem Produkt im Kupfer-
 ausgeleiteten Ofen
 #82 Versuche zur Reduktion bei verschiedenen Temperaturen,
 H₂-Druck und mit großen Gasgeschwindigkeiten
 #82 Versuche zur Umwandlung in Sulfid im Hochdruckofen
 #82 auf Träger im Vergleich zu #82.

Die Prüfung erfolgt in der Regel unter den Bedingungen der
 Benziniertung (Spaltung von Gasöl) und unter den Bedingungen der
 Vorhydrierung (raffinierende Hydrierung von Steinkohleverflüssi-
 gungsmittelöl).

Außerdem sollen die in Gang befindlichen Versuche mit
 Diisobutyl, n-Heptan, Isooktan, Benzol, Toluol, Triethylbenzol,
 Tetralin, Dekalin, Pyren, Parhydro-pyren, Coronen, und Parhydro-
 coronen noch auf weitere reine Substanzen wie z. B. Äthyl, n-
 Normal-Butan, Isobutan, Octan, Triisobutyl, Phenol, Alkohole,
 bzw. Stickstoffverbindungen u. a. w. ausgedehnt werden.

Weitere Versuche sind demnächst vorgesehen mit den Nachbarlemen-
 ten des Wolframs und den Elementen der Eisen-Gruppe.

v. Füller

Peters

TITLE PAGE

68. Zugabe von Natriumsulfid bei der Steinkohlhydrierung.
Addition of sodium sulfide in the hydrogenation of bituminous coal.

Frame Nos. 328 - 355

Hochdruckversuche
Nr. 558

2e

28. Mai 1943 Lu/Fu

328

J. W. W. W. W. W.

(68)

Suche von Natriumpolysulfid bei der Steinkohlhydrierung

Alford Versuche mit K 1090 (Gelsenberg)

in 10 Ltr-Ofen

Ofen 451 von 10.11. - 20.12.1937

Zusatz von Na_2S bei der Steinkohlensulfidherstellung

Ältere Versuche zur Verwertung von K 1030 auf Benzol und Methylol

Zusatz von Na_2S

In früheren Versuchen mit jungem Eisenerzkonzentrat wurde von Dr. König der Einfluß insbesondere der Kontaktungsstelle bei Na_2S geprüft. Die Ergebnisse die erfolgreichsten Versuchsbedingungen des Aufschlusses mit Teeröl mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, lassen folgende Aussagen zu:

- 1) Die Anlage des Kontaktes 6067 (Na_2S von Meyck) in den Übergangsstellen Dreischlange und 030 führt an dieser Stelle zu Verunreinigungen. Diese bestehen teils aus Fe_2S_3 , teils aus Eisenverbindungen, welche wahrscheinlich aus dem Koksstamm stammen.
- 2) Auch die Resultate scheinen die Wahl der Lage der Stelle des Na_2S nicht von wesentlichen Einflüssen zu sein. Eine Verbesserung des Aufschlusses oder Veränderung der Kristallbildung im Vorheizrohr war durch die verschiedenen Versuche nicht zu erfassen.
- 3) Mit Na_2S von Leverkus (4703) wurde gleichmäßigere Vergasung als mit 6067 erhalten. Die parallelen Produkte, besonders etwa wasserhaltiger, zu sein. Der Kontakt 4703 weist eine Restzahl von 17% Na_2S auf, während 6067 nur noch 12% aus Na_2S besteht. Dieses Material ist ein Feinprodukt aus Thioalkohol.
- 4) Gegenüber dem normalen Aufschluß mit Na_2S bewirkt das Schmelzen des Abschlusses mit gestricheltem Abstreifen und dem anschließenden Topping des Schlammes einen Anstieg des Aufschlusses. Leinwand und Vergasung wurden mit diesem Teeröl und festem Methylol ein wenig gesteigert, jedoch nicht so viel, daß sich die Kontakten dieser Art für die Verarbeitung lohnen würden. Die Verwendung des methanolhaltigen Abstreifens anstelle des Abstreifenrohres in Verbindung mit erhöhter Stabilität der (Kontakt) Schlammphase.
- 5) Der Übergang von der Topping des Schlammes zur Abschluß-Verbindung brachte keine Änderungen der Ergebnisse.
- 6) Die schonendere Topping des Abschlusses in einer Rotationsmühle anstelle der Destillationsblase führte zu einer Verbesserung der Resultate.
- 7) Über eine Schiene entspannter Abschluß ließ sich besser filtrieren als normal entspannter Abschluß. Bereits das Füllen eines Vorrates unter dem geringen Überdruck von 0,5 - 3 atm führte zu einer Verschlechterung der Filterleistung.

Die Versuche wurden ausgeführt

von Dr. König

Dr. v. Barckhausen

Dr. Schilling

Dr. Hermann

Rohstoffaufbereitung: Dr. G. G. G.

Dr. G. G. G.

Überwachungen: Dr. Schiffmann

Dr. v. Barckhausen

Dr. Hermann

Dr. König

Dr. M.

gez. König

gemeinsam mit

Dr. Leonhardt

Dr. Siegel

Versuchsergebnisse

In einer älteren Versuchreihe von Dr. Krönig zur Verarbeitung von junger Gelsenbeigkohle (K 1090) auf Benzin + Mittelöl bei 600 atm im 10-Ltr-Ofen wurde das der Chlorneutralisation wegen verwendete Na_2S einmal vor dem Vorheizer, bei anderen Versuchen in den S-Bogen zwischen Vorheizer und Ofen zugegeben. Der Sulfid-Kontakt wurde in der hohen Menge von 0,8 % auf Kohle verwendet, da von ihm - abgesehen von der Chlorbindung - auch günstige katalytische Auswirkungen auf die Hydrierung erwartet wurden. Zunächst wurde Na_2S (rein) von Merck (Kat 6063) benutzt, später das viel reinere Na_2S von Leverkusien (Kat 6709).

In allen Versuchen wurden auf die Kohle 1,2 % Eisensulfat aufgetränkt und 1,5 % Luxmasse kolloidal gemahlen zum Brei gegeben. Von der jetzt üblichen Fahrweise unterschieden sich die Versuche hinsichtlich der Rückstandsaufarbeitung dadurch, daß zeitweise der Abschlaam mit gestripptem Abstreifer verdünnt und das Schleuderöl -325° geteipt wurde, während später das Mittelöl des Abschlaams vor dem Schleudern durch Toppen teils in einer Blasen-, teils in einer Röhrendestillation entfernt wurde. Die Bilanzen wurden nach der jetzt gebräuchlichen Art - unter Einbeziehung der Rückstandsaufarbeitung und auf butan-freies Benzin - gerechnet.

I Mit Zugabe von Kat 6063 hinter der Vorheizung.

Mit Einspritzung des Na_2S -Breies in den S-Bogen und Toppen des Schleuderöles wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Ofentemperatur °C	468	472
Reinkohle-Durchsatz kg/Ltr/H	0,42	0,43
Bi + Mi-Leistung kg/Ltr/h	0,30	0,34
Vergasung %	23,5	23,1
Abbau %	97,7	97,0
Asphalt auf R.K. %	8,7	7,0
Asphalt auf feste fr. Rückl Öl	7,4	6,0
Asphalt im Anreibeöl %	8,2	-
Bilanz Nr.	1/2	3

Bilanzen 1 und 2. Bei 468°C wurde im Vergleich zu der normalen Na_2S -Zugabe (0,3 % zum Brei) und Rückstandsaufarbeitung¹⁾ eine eher ein wenig günstigere Leistung und Vergasung erhalten, doch waren die Unterschiede gering. Auch der Abbau schien ein wenig besser zu sein. Dagegen lag der Asphaltpegel höher, was wohl auf die Asphaltneubildung beim Toppen des Rücklauföles zurückzuführen ist.

Das Benzin -170° machte rund 14 % vom praktischen Ölgewinn aus und hatte nach Raffination eine Klopffzahl von 69 Res.

1) Die Vergleichsversuche werden noch zusammengestellt. Ofen 451 vom 20.-28.9.1937.

Bilanz 3. Um eine höhere Leistung zu erhalten, wurde die Ofentemperatur auf 472° vorgenommen. Dies erlaubte eine Erhöhung des Durchsatzes und führte zu der beabsichtigten Leistungssteigerung, ohne daß die Vergasung zunahm. Der Abbau verminderte sich ein wenig; der Asphaltabbau wurde durch die höhere Temperatur deutlich verbessert.

Die Zugabe des Kat. 6063 in den S-Bogen führte an dieser Stelle mehrfach zu Verstopfungen. Schließlich mußte wegen einer Druckdifferenz im S-Bogen, die nicht im laufenden Betrieb beseitigt werden konnte, kalt gefahren werden. Die Verstopfung bestand in wesentlichen aus Na₂S und Eisen, letzteres teils oxydisch teils sulfidisch, das vermutlich aus den Kontakten stammt. Die Störung läßt für möglich erscheinen, daß die Vorholzerverkrustungen durch FeS durch die Gegenwart von viel Natriumsulfid, jedenfalls in Form des Merckschen Präparates, begünstigt werden können. Eine Verbesserung des Wärmeüberganges in der Vorheizung durch das Fortlassen des Natriumsulfids, die anfänglich vermutet worden war, konnte bei genauerer Auswertung der Temperaturdifferenzahlen nicht eindeutig festgestellt werden. Da die Breischlange nach dieser Versuchsreihe nicht gelitert wurde, kann auch über den Verkrustungsgrad nichts ausgesagt werden.

II. Mit Zugabe von Kat 6063 zum Brei.

In den folgenden Versuchen wurde das Na₂S dem Kohlebrei zugemischt, da die Zugabe in den S-Bogen zu Schwierigkeiten geführt hatte. Gleichzeitig wurde zu einer Rückstandsaufarbeitung übergegangen, in welcher der Abschlaam -325° in einer Blase getöppt und der Topprückstand mit Abstreiferschweröl und dem Schwelöl vor dem Schleudern verdünnt wurde. Diese Aufarbeitung erschien für Gelsenberg eher durchführbar. Es stellten sich folgende Resultate ein:

Ofentemperatur °C	472	472
Reinkohledurchsatz kg/Ltr/h	0,50	0,56
Bi + Mi-Leistung kg/Ltr/h	0,36	0,34
Vergasung %	23,1	24,5
Abbau %	97,4	96,0
Asphalt auf RK %	7,1	9,9
Asphalt auf festefr. Rückl'Öl	5,9	8,3
Asphalt im Anreibeöl %	9,0	6,4 ?
Bilanz Nr.	4	5

Die genaue Erfassung des Einflusses der Kontaktzugabestelle wird leider durch die gleichzeitige Änderung der Rückstandsaufarbeitung erschwert, während umgekehrt auch nicht zu erkennen ist, ob die Abschlaam- oder die Schleudertöppung chemisch günstiger wirkt.

Die Verwendung von Schweröl anstelle des getriipten Abstreifers als Verdünnungsöl führte erwartungsgemäß zum Anfallen eines festeren und aschereichereren Rücklauföls. Im Mittelöl- und Asphaltgehalt des Anreibeöls ergaben sich keine wesentlichen Unterschiede. Die Resultate haben sich durch die Variation der Versuchsbedingungen praktisch nicht geändert, woraus man jedenfalls schließen kann, daß bei Verwendung der üblichen fast dreimal kleineren Na_2S -Menge die Wahl der Zugabestelle ohne besonderen Einfluß auf die chemischen Ergebnisse sein wird.

Bilanz 5. Eine weitere Erhöhung des Durchsatzes bei gleichbleibender Temperatur erbrachte keine Steigerung der Benzin- + Mittelöl-Leistung mehr, sondern führte nur zur Vergrößerung des Anreibeölüberschusses. Die Vergasung stieg etwas an, der Asphaltspiegel desgleichen. Auch der Abbau verschlechterte sich. Der optimale Durchsatz bei 472° lag also in der Nähe von $0,50 \text{ kg/Ltr/h}$.

III. Mit Zugabe von Kat 6709 zum Brei.

In den weiteren Versuchen wurde das Natriumsulfid von Merck durch das von Leverkusen ersetzt, das auf Grund seiner Herstellungsweise eine Reinheit von 97 - 98 % aufweist¹⁾, während der Kontakt 6063 große Mengen von Soda, Natriumsulfat, Thiosulfat und Polysulfide enthält. Alle anderen Bedingungen wurden beibehalten, abgesehen davon, daß in Bilanz 6 der Abschlam in einer Röhrendestillation anstelle der bisher benutzten Blase vom Mittelöl befreit wurde. Die Ergebnisse sind nachstehend aufgeführt:

Abchlammtoppung	Blase	Pipe Still
Ofentemperatur $^\circ\text{C}$	472	472
Reinkohledurchsatz kg/Ltr/h	0,57	0,56
Bi + Mi-Leistung kg/Ltr/h	0,34	0,37
Vergasung %	23,3	23,9
Abbau %	95,7	97,5
Asphalt auf R.K. %	10,3	7,7
Asphalt auf festfr. Rü'öl	8,3	6,7
Asphalt im Anreibeöl	9,3	7,3
Bilanz Nr.	7	6

Bilanz 7. Diese ist direkt mit Bilanz 5 vergleichbar, da sie sich von dieser - abgesehen von dem neuen Kontakt - nur durch einen geringfügig höheren Kohledurchsatz unterscheidet. Bei praktisch gleicher Leistung und gleichem Festeabbau wurde eine niedrigere Vergasung erhalten. Die Asphaltzahlen liegen geringfügig höher. Der Kat 6709 scheint demnach, wenn man nach dieser einzigen Bilanz urteilen will,

1) Die Verunreinigungen bestehen nur aus Eisensulfid, Natriumsulfat und Feuchtigkeit.

dem Kat 6063 etwas überlegen zu sein. Dieser Befund bestätigt entsprechende Drehbombenversuche.

Die Eigenschaften der anfallenden Produkte sind den aus Bilanz 2 sehr ähnlich. Das Benzin ist dem Anilinpunkt und der Elementaranalyse nach ein wenig weiter anhydriert, was sich aber auf den Klopfwert nicht auswirkte. Geringe Unterschiede in der Siedekurve und dem spez. Gewicht und A.P. siedegleicher Fraktionen des Mittelöls können möglicherweise darauf beruhen, daß das Mittelöl aus Bilanz 2 auch die entsprechende Fraktion aus dem Schwelöl enthielt. Die Ges t-schweröle aus Abstreifer + Abschlam waren praktisch identisch, während sich bei den Anreibölen etwas größere Unterschiede zeigten, die aber vielleicht als zufallsbedingte Auswirkungen von Ergänzungen des Rücklauföl-Vorrates mit einem Steinkohlenteergemisch anzusehen sind. Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoff-Vergasung war innerhalb der Versuchsfehlergrenzen die gleiche; in Bilanz 7 wurden weniger Olefine erhalten. Es ergibt sich aus diesen Untersuchungen der Eindruck, daß der Kontakt 6709 die Anhydrierung mehr begünstigt als der Kat 6063.

Bilanz 6. In diesem Versuch wurde der Abschlam in einer Röhrendestillation getoppt, was in Folge der kürzeren Verweilzeit auf hoher Temperatur eine geringere Asphaltneubildung und damit ein besseres Rücklauföl erwarten ließ. Tatsächlich wurden auch bezüglich Leistung, Abbau und Asphaltzahlen günstigere Werte erhalten.

IV. Sonstiges.

1) Eine Zwischenprobe des Abschlammes vom 23.11.1937 wurde einer Vakuumdestillation mit Wasserdampf bis 200°C unterzogen, um die chemische Auswirkung der Abschlamtopfung festzustellen. 25 % des Abschlamms wurden übergetrieben. Wie die Tabelle zeigt, änderte sich die Menge des Festen nicht, während die Asphalte sich um etwa 10 % vermehrten.

23.11.1937	Festes	Öl	Asphalt
im Abschlam 100 %	15,1	84,9	10,3
im Dest.Rückst. 75 %	14,9	60,1	11,2

2) Entfestetes Schleuderöl aus Abschlam, das einmal normal mit Abstreiferschweröl und einmal mit benzinfreiem (gestripptem) Abstreifer verdünnt worden war, wurde in Eisen- und Glasgefäßen sowohl mit als auch ohne N₂-Einleitung sechs Tage lang bei 80°C stehen gelassen. Wie die Tabelle zeigt, war die Festeneubildung weder durch die Materialwahl der Gefäße noch durch N₂-Einleitung stark beeinflusst. Auch durch die Zugabe von gestripptem Abstreifer zum Schleudern wurde die Festeneubildung nicht wesentlich verändert. Die Schleuderwirkung ist aber durch die Zugabe von benzinfreiem (gestripptem) Abstreifer erwartungsgemäß geworden, was daran zu sehen ist, daß das Feste im Schleuderöl mehr leichte organische Bestandteile enthält als das mit Abstreifer-Öl verdünnte. (s. Tabelle 14)

3) Der Abschlamm wurde teilweise wie üblich durch die Ventilgruppe am Abscheider direkt auf 0 Atü entspannt, teilweise in ein Schleusengefäß, in dem ein Druck von 200 - 300 Atmosphären gehalten werden sollte. Dieses Gefäß wurde nach Abhängen von der Abscheider-Abschlammlleitung auf einen geringen Überdruck von 0 - 3 Atü durch ein Ventil oben entspannt und dann der Schleusenabschlamm unten herausgezogen. Die Abschlämme wurden in wechselnden Verhältnissen mit Tetralin oder Dekalin oder mit gestripptem Abstreifer verdünnt und auf der Labornutsche bei 130° filtriert (s. Tabelle 13).

Wie bei den späteren Versuchen zur extrahierenden Hydrierung¹⁾ von Steinkohle ergaben die geschleusten Abschlämme wesentlich bessere Filterleistungen. Die kürzesten Filtrierzeiten wurden mit dem Abschlamm erhalten, der völlig drucklos aus der Schleude abgelassen werden war. Bereits der Durchgang durch das Schleusenventil unter 0,5 Atü führte zu einer Verschlechterung, offenbar durch weitere Zerkleinerung der Feststoffe. Dieser vor allem hinsichtlich der Stärke des Effekts erstaunliche Befund wurde in 8 Vergleichsversuchen bestätigt.

Von den Verdünnungsmitteln gab Dekalin die beste Filterleistung, dann folgte Tetralin; gestrippter Abstreifer im Anfallverhältnis zugemischt war viel schlechter.

4) Die hier beurteilte Versuchreihe kann wie alle Versuche mit Steinkohle aus den Jahren 1937/38 nur mit einer gewissen Vorsicht ausgewertet werden. Einmal wurden die Bedingungen verhältnismäßig rasch und manchmal zu mehreren gleichzeitig variiert, außerdem aber wurde auf das Einstellen des Rücklaufgleichgewichtes und auf die Erhaltung des aus der Kohle stammenden Antriebsöls jederzeit nicht der Wert gelegt, der nach heutigen Erfahrungen diesen Faktoren zugemessen werden muß. So wurde das Rücklauföl außerordentlich häufig durch Teeröle und Mischungen von Teeröl mit etwas Steinkohlenteer ergänzt, deren Menge in den Aufzeichnungen nicht festgehalten wurde und deren verbessernde Auswirkungen auf die Versuchsergebnisse somit nur annäherungsweise berücksichtigt werden können. Die Erfassung insbesondere kleinerer Unterschiede von an sich geringfügigen Änderungen z.B. der Kontaktzugabe ist hierdurch mit erheblicher Unsicherheit behaftet.

Versuchsordnung.

Breischlange 10 x 23 x 10 000, N 8, Inhalt gelitert zu 830 ccm,
Anfahrttag 30.10.1937, im Bleibad.

S-Bogen zwischen Breischlange und Ofen mit Kontakteinspritzung

Ofen mit Ringscheibenrührer, 30 U/Min., gelitert zu 10,23 ltr.

Birne zwischen Ofen und Abscheider

Abscheider im Bleibad stehend mit Förderschnecke.

Ofen 451 vom 10.11.-21.12.1937

1) Zusammenstellg. 213751 v.H. vom 21.11.42

Versuchsverlauf.

10.11.

Fahrbedingungen.

Kohle K 1090 vom 29.7.37 getränkt mit 1,2 % $\text{LiAl}^{1)}$.

+ Anreiböl = Rücklauföl > 325° 1:1

+ 0,8 % $\text{SO}_2^{2)}$ koll. in Anreiböl in S-Bogen + 1,5% 2175³⁾
koll. in Abstr. S'Öl 50%ig zum Frei

+ 400 g Abschlam + Anreiböl (1:1) in Birne

Gas: 3 cbm auf 4,6 kg Kohle

Durchsatz : 4,6 kg Kohle/Std.

Temperaturen: Vorheizer: 23,8 - 24,8 mV⁴⁾, Ofen 25,6 mV
constant, Abscheider 0,7 mV tiefer als Ofen

Es wird ohne Rücksicht auf Abschlamprozente gefahren.

Aufarbeitung: Der Abschlam wird mit Abstreiferschweröl und Schwelöl verdünnt und geschleudert. Der Schleuder-
rückstand wird geschwelt. Das Schleuderöl wird getoppt
bis 325°. Der Topprückstand ist Anreiböl. Der Abstreifer
wird destilliert auf Bl - 170, Mi'Öl - 325° und S'Öl über
325°. Das Mittelöl aus Schleuderöl wird zum Ölgewinn
geschmet.

Der Abschlam enthält als Folge einer vor einigen
Tagen vorgenommenen Gasverminderung von 4,0 auf 3,0
cbm/kg RK jetzt mehr Mittelöl. Dieses soll nicht
zurückgeführt werden.

11.11.37

Aufarbeitung: Abstreifer gestrippt bis 170°, dann mit
Abschlam und Schwelöl gemischt und geschleudert. Das
Schleuderöl wird getoppt bis 325°.

Topprückstand = Anreiböl

Da nach der gestrigen Aufarbeitungsweise ohnehin
das gesamte Anreiböl getoppt wird, erscheint es
richtiger, das gesamte Mittelöl zur Schleuderver-
dünnung zu verwenden und damit den Schleudereffekt
zu verbessern.

Mit Schleuderschweröl nachgetoppt über 325° vom 10.11.
als Anreibung

Frischöl zugesetzt wegen Anreibölmangel

1) $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
3) Luxmasse ungeschwefelt

2) Na_2S Merck geschmolzen
4) Klemmentemperatur 20°

- 12.11.37 50 kg Frischöl (vermutlich Teeröl¹⁾) ergänzt
- 13.11. Frischöl ergänzt, da 60 kg Rücklauföl versehentlich für andere Zwecke verbraucht worden sind.
- 14.11. Mit dem neuen Schleuderschwaröl getoppt über 325°
Überdruck an MP 3 (S-Bogen). Die Leitung wird durch Entspannen am Ofen-Abschlussausgang bei geschlossenem Ventil 1 (zum Ofen hin) frei.
- 15.11. Frischöl ergänzt wegen nicht ausreichenden Rücklaufölvorrats.
Aieder Überdruck an MP 3 (S-Bogen), durch Spülen und bessere Beheizung der Leitung beseitigt
- 16.11. Frischöl zugesetzt, um genügend Anreibung zu haben.
Bilanz 1
Erneut Frischöl zugesetzt
- 18.11. Da der Vorrat an Abstreiferschweröl zu Ende gegangen ist, wurden die Spülungen und Kontaktanreibungen mit gestripptem Abstreifer vorgenommen.
- 19.11. Frischöl zugesetzt
- 20.11. MP 3 (S-Bogen) zeitweilig in Reparatur. Frischöl zugesetzt
K 2175 jetzt gemahlen in gestr. Abstreifer
Bilanz 2
- 21.11. MP 3 (S-Bogen) zeitweilig in Reparatur.
- 22.11. Die Temperaturen werden erhöht um 0,2 mV auf: Schlange 24 - 25 mV, Ofen 25,8 mV, Birne und Abscheider 25,1 mV.
Es sollte versucht werden, die Leistung zu steigern.
Durchsatz vor auf 4,8 kg;
als Folge der Temperaturerhöhung.
- 23.11. Der Kohledreh wird ab jetzt in 12-Stunden-Chargen ange-
rieben, um die Entnahme von Rücköl zeitlich besser mit der
Nachlieferung in Einklang zu bringen.
Frischöl zugesetzt.
- 24.11. Kohledurchsatz weiter vor auf 5,0 kg
Weitere Auswirkung der Temperaturerhöhung.
- 25.11. Bilanz 3
Ab Ofenkopf treten Druckdifferenzen von 70 at auf. Es wird
deshalb auf Oal umgestellt, wodurch die Differenzen langsam
zurückgingen. Der Grund für die Druckunterschiede dürfte in
einer Verengung zwischen Ofeneingang und Kontaktzugang
(S-Bogen) zu suchen sein (Polymerisation durch K 6063).
Der Ofen wird kaltgefahren.

1) Die Art und häufig auch die Menge der Anreibölergänzung kann nicht
mehr festgestellt werden, da die Anreibbücher nicht aufbewahrt
wurden.

26.11. Nach dem Umstellen der MP 3 auf Abstreiferschweröl (bei 18 mV) tritt ein Überdruck auf, der durch Einpressen mit HF beseitigt wird. Nach Umschließen auf 200 at wird versucht, abzuschlammen. Es kommt jedoch nichts aus dem Ofen heraus, wahrscheinlich weil der verengte Übergang sich durch Dreck vom Ofen vollends zugesetzt hat. Der Ofen wird deshalb entspannt und der Übergang Schlange - Ofen ausgebaut.

Befund: Schlängenausgang sauber, ebenso das Stück bis zum Kontaktzutritt. Kontaktleitung sauber. Das T-Stück war von der Zusammenreffstelle an verdreckt. Linsenanschluß zum Ofen zu. Er muß ausgebohrt werden. Die Analyse ergab:

Asche	100	%				
Na ₂ O	20,3	%	im wässrigen Auszug der Substanz			bestimmt
Fe ₂ O ₃	38,0	%	in der Substanz bestimmt			
Al ₂ O ₃	2,6	%	"	"	"	"
S gesamt	21,4	%	"	"	"	"
Sulfid-S	16,65	%	"	"	"	"

Zu der Verstopfung hat man demnach das Natriumsulfid zusammen mit Eisenkontakt beigetragen, wobei nicht ersichtlich ist, ob das Eisen aus dem Eisensulfat oder aus der Luxmasse stammt.

Nach dem Ablassen des im Ofen stehenden Öls wird der Anschluß wieder hergestellt und der Ofen bei 200 at vollgestellt, um normal entschlammen zu können, was nach einem Versuch, wobei Ventil 3 sich verstopft und ausgewechselt wird, sehr gut geht. Das Abschlammen wird noch einmal wiederholt.

28.11. Ofen unter Druck, 600 at. 8000 ltr Nullgas über Dach. Einlauf: 7 kg Ru-Öl

Ab 23,5 mV Kohlebrot, der Kontakt 6063 (0,8 %) wird kolloidal zum Brot gegeben, da seine Zugabe durch den S-Bögen sich nicht bewährt hat, und weil im Ofen 424 diese Art der Zugabe gut geht; alles andere wie zuvor.

Aufarbeitung: Um eine auch für Gelsenberg durchführbare Aufarbeitungsweise anzuwenden, wird der Abschamm - 325^o getoppt, das Hi-Öl aus dem Abschamm kommt zum Abstreifer, der wie früher zerlegt wird. Der getoppte Abschamm wird nach Verdünnen mit Abstreifer-Schweröl und Schwelöl geschleudert. Schleuderöl = Ru-Öl. Schleuderrückstand wird geschwelt.

29.11. Frischöl zugesetzt; die neue Rückstands-aufarbeitung hat die Lieferung des Ru-Öls verzögert.

- 30.11. Um das Element M 1 auszuwechseln, wird kurzzeitig auf Öl umgestellt.
- 1.12. Der Kohledurchsatz wird auf 5,4 kg erhöht.
Der Abschlammanfall ist geringer geworden.
Mit RU-Öl aus der neuen Aufarbeitung.
Frischöl (P 1195²⁾ + P 1214³⁾ get. 1:2) zugesetzt
verzögerte Rücklieferung des Anreibeöls aus der neuen Aufarbeitung.
- 2.12. Die Ofentemperatur wird auf 25,7 mV zurückgenommen.
Es soll nicht über 95 % Bi + Mi hinausgegangen werden.
Bilanz 4
- 3.12. Kohledurchsatz vor auf 5,6 kg
- 4.12. Kohledurchsatz weiter vor auf 6,0 kg.
Es wird zu wenig Anreibeöl erhalten.
Frischöl zugesetzt.
- 6.12. Bilanz 5
Die Stopfbüchse an Förderschnecke wird plötzlich stark undicht, sodaß der Gaseingang gesperrt werden muß. Es wird auf Öl umgestellt und bei 230 at kaltgefahren. Die Stopfbüchse hält dabei einigermaßen dicht. Es wird 3 x abgeschlammt, was gut geht. Den Mengen nach ist der Ofen sauber.
- 7.12. Die Abscheiderförderschnecke wird ausgebaut und dann die Stopfbüchse neu verpackt.
- 8.12. Ofen hochgeheizt mit 3 kg Anreibeöl, 5000 Ltr Nullgas über Dach.
Dann Brei wie zuvor.
Statt 6063 0,8 % 6709¹⁾ koll.
Dieser von Levorkusen gelieferte Kontakt sollte mit 6063 verglichen werden.
Frischöl zugesetzt.
- 11.12. Die Förderschneckenstopfbüchse wird wieder stark undicht. Deshalb Umstellen auf Öl und kaltfahren n.V. Das 3-malige Abschlammen geht gut. Die Mengen sind ordentlich. Der Ofen wird 3 mal kräftig mit N₂ durchgeblasen, damit sich in der Birne kein Öl ansammelt. Frischöl zugesetzt.
- 12.12. Die Förderschnecke wird ausgebaut und die Stopfbüchse neu verpackt. Wegen des schlechten Funktionierens des Abscheiderstandes wird der Abscheiderührer ausgebaut und seine Stopfbüchse neu verpackt. Im Abscheider unten sitzt etwas Dreck.

- 1) Sulfigran
2) Steinkohlenteer von Sinsen
3) Hibernia-Anreibeöl von Rütgers

- 13.12. Hochheizen und 600 at Druck.
Der Abscheider kotzt über. Die Ausgangsapparatur wird dadurch verstopft. Bei 250 at werden Abscheider und Abstreifer entleert. Nach dem Säubern wird versucht, wieder Stand im Abscheider zu bekommen, der jedoch wieder überkottet. Durch Spülen in Druckausgleich kommt der Stand endlich in Ordnung. Anscheinend hat sich beim Unterdrücken des Ofens eines der Schnellachlußventile geschlossen. Dies soll in Zukunft dadurch vermieden werden, daß beim Unterdrücken das Schauglas und damit die Schnellachlußventile kräftig gespült werden.
Wieder unter 600 at Druck und Kohlebrai wie zuvor.
Die Abschlemdestillation wird jetzt in der Pipe-still vorgenommen.
- 15.12. Frischöl zugesetzt.
- 16.12. " " . Es wird das aus der Pipe-still gewonnene Schleuderöl verwendet.
- 17.12. Bilanz 6
- 18.12. Wieder Rücklauföl, das aus der Blasen-toppung stammt, da die Pipe-still anderweitig benötigt wird.
- 21.12. Bilanz 7
Frischöl zugesetzt.
Die Versuche wurden unter anderen Bedingungen weitergeführt.

Tabellen-Verzeichnis

Tabelle 1 a-c	Bilanzen
" 2	Eigenschaften der Kohle
" 3	Benzinuntersuchungen
Kurvenblatt 1	" "
Tabelle 4	Mitteldünluntersuchungen
Kurvenblatt 2	" "
Tabelle 5	Schwerdünluntersuchungen
Kurvenblatt 3	" "
Tabelle 6	Anreibeöluntersuchungen
Kurvenblatt 4	" "
Tabelle 7	Elementaranalysen
" 8	Verteilung des als KW vergasten C
" 9	Phenolzerlegungen
" 10	Im Abwasser gelöste Stoffe
" 11	Analysen des Kontaktes 6063
" 12	Asphaltzerlegungen
" 13	Filtrations- und Schleuderversuche mit Normal- und Schleusenabschlamm
" 14	Stabilität der Schleuderöle

Tabelle Ia

Bilanzen vom Fahren der Kohle 1090 auf Bl + M1 mit Me₂S

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Reinigt	16.11. abc	20.11. abc	25.11. abc	2.12. abc	6.12. abi	17.12. abc	21.12. abc
Kohle	3,3	3,3	3,8	1090 3,2 29.7.1937 -83,9	3,2	3,3	3,1
Abscherehalt d. Tr.Kohle % in Reinkohle							
Verbehandlung der Kohle							
Kontakt							
(Mengen auf Tr.Kohle gerechnet)	0,8% 6063 in S-Bogen	0,8% 6063 in S-Bogen	1,5 % Kont. 0,8% 6063 in S-Bogen	217,5 koll. auf 0,8% 6063 a. Kohle z. Brei	0,8% 6063 a. Kohle z. Brei	0,8% 6709 a. Kohle z. Brei	0,8% 6709 a. Kohle z. Brei
Anreibung	Schleud.Öl get. -3250	Schleud.Öl get. -3250	Schleud.Öl get. -3250	Rü'Öl aus Abschl. get. -3250 1,100 4,2	Rü'Öl aus Abschl. get. -3250 1,094 4,8	Schl'Öl aus Abschl. Fire get. -3250 nicht best. 5,6	Schl'Öl aus Abschl. Fire get. -3250 1,090 5,0
Art des Anreibeböls				1:1			
Spez. Gewicht/50°	1,100	1,100	1,074	1,100	1,094	1,090	1,090
% Festes	4,3	3,7	(3,7 Wert v. 20.11.)	4,2	4,8	5,6	5,0
Asche im Festen im Öl % 170°-325°	13,1 2,6	19,8 2,4	20,1 (2,4 Wert v. 20.11.)	22,1 3,7	28,2 2,1	28,2 4,9	34,4 0,5
% s-Asphalt	8,5	7,9	(7,9 ")	9,0	6,49	7,3	9,3
Verhältnisse							
Temperaturen							
Breischlange °C	438	438	442	442	442	442	442
Ofen °C	468	468	472	472	472	472	472
Abscheider °C	457	457	460	460	460	460	460
Reinkohledurchs. kg/Ltr/h	0,425	0,424	0,480	0,501	0,557	0,555	0,569
Eingangsggs obm/kg RK/h	4,14	3,99	4,14	3,85	3,78	3,88	3,78
Umdrehungszahl d. Rührers	30	30	30	30	30	30	30

Tabelle 1b
Bilanzen Ergebnisse

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Rchbilanz %	98,0	98,0	98,8	99,0	98,9	98,6	98,8
Prakt./theor. Verflüssig. %	100,2	97,3	95,8	99,6	100,5	97,6	93,6
Abbau	97,8	97,6	97,0	97,4	96,0	97,5	95,7
Theoret. Ölgewin % a.R.	70,2	68,5	68,0	69,9	69,8	74,2	75,5
Hochdruckölgew. % a.R.	70,2	70,1	72,4	73,6	74,4	71,8	73,4
Prakt. (Bi+Mi) Ölgew. Le	0,2	0,9	0,34	0,36	0,34	0,37	0,34
% -170 i. prakt. Ölgew.	12,7	15,6	14,0	16,8	16,0	16,4	18,1
Anreibölüberschuß aus Rückstandsaufarbeitung gerechnet	1,7	-1,7	-1,0	+1,8	+15,5	+2,8	+12,6
	+1,7	+0,2	+1,3	+4,5	+17,9	+6,0	+19,3
Vergasung %	22,6	24,5	23,1	23,1	24,5	23,9	23,3
Vergasest C % a.O i.R.K.	21,8	22,9	22,6	21,6	20,6	18,0	15,4
davon % als CO	4,2	4,6	3,7	4,8	4,2	4,2	5,1
% als CO ₂	0,7	0,6	0,8	0,6	0,7	0,5	0,7
Abwasser % a.R.K.	4,7	7,5	8,0	6,4	5,6	7,9	6,6
Neuabschlamm % a. Tr.K.	93,3	94,7	9,9	84,2	100,7	89,5	100,1
darin S-Asphalt % a.R.K.	9,1	8,2	7,0	7,1	9,9	7,7	10,3
S-Asphalt % aus festefr. Rü'öl	7,8	7,0	6,0	5,9	8,3	6,7	8,3
Aschebilanz Aus/Ein	97,3	92,7	100,0	104,0	99,0	95,8	102,7

Tabelle 1c

Bilanzen Analysen des Anfalls

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Abstreifer							
spez. Gew. / 15°	0,930	0,934	0,988	0,992	0,986	nicht best.	0,982
% - 170°	7,4	8,7	8,3	9,2	8,7	9,4	9,9
% 170° - 325°	48,9	47,2	47,9	46,3	44,0	45,4	41,1
Abschlamm							
Spez. Gew. / 50°	1,126	1,100	1,096	1,094	1,086	nicht best.	1,100
Benzolunlösliches %	13,5	12,3	14,4	15,2	14,3	15,5	15,4
Asche im Festen %	50,0	51,1	51,9	53,0	48,1	51,9	50,3
im Ür % - 325°	13,0	14,3	15,8	12,8	11,8	13,7	11,8
% s-Asphalt	10,9	9,6	8,9	9,7	11,1	9,8	13,3

Tabelle 2.

344

Eigenschaften der K 1090 vom 29.7.37 entascht

<u>Elementaranalyse</u>	
% O	83,94
% H	5,53
% C	6,98
% N	2,30
% S flüchtig	1,12
% S gesamt	1,20
% Cl	0,13
H disponibel %	4,87
Flüchtige Bestandteile %	37,92
Urteer %	14,97
Bitumen (Benzol-Meth)	0,7
Alkalität g H_2SO_4 /kg T.K.	4,64
Asche % a.T.K.	3,00
<u>Ascheanalyse</u>	
SiO_2	36,58
Fe_2O_3	28,64
Al_2O_3	25,90
Ca O	1,89
Mg O	1,29
$K_2O + Na_2O$	2,13
SO_3	1,33
P_2O_5	0,46
TiO_2	1,00

Tabelle 3

345

Benzinuntersuchungen

Bilanz Nr.	2	7
Untersuchte Mischung		
Benzin a. Abstr. butanfr. %	75,2	82,2
Pentan aus Abgasen %	20,1	13,5
Butan " " %	4,7	4,3
Rohbenzin		
Spez. Gew. / 15°	0,747	0,741
Phenole %	2,7	1,2
Anilinpunkt °C	+36,0	+37,0
Dampfdruck		0,583
Raffination 2 x 1 % H₂SO₄ 96%ig		
Raffinationsverlust Vol%	1,7	2,1
Waschverlust Vol%	1,7	1,9
Redestillationsverlust Vol%	1,9	1,6
Raffiniertes Benzin		
Spez. Gew. / 20°	0,736	0,739
Anilinpunkt I °C	38,3	39,5
" II °C	38,3	39,7
" III °C	53,0	53,8
Teste: Cu-Schmelze	stark angelaufen	schwach angegriffen
" -Schmelze	6,3 farbig	2,2 farbig
Porzellan-Schale	2,0	0,4
Dr-Test	negativ	negativ
H ₂ SO ₄ -Test	besser als 2	besser als 2
Dampfdruck	0,471	0,531
Zusammensetzung		
Paraffine %	37,0	39,0
Naphthene %	47,0	44,5
Aromaten %	13,8	13,8
Ungesättigte KW %	2,2	2,7
Klopffwert		
Res	69,0	69,0

s.a. Kurvenblatt 1

Tabelle 4
Mittelöluntersuchungen

346

Bilanz Nr.	2	7
<u>Untersuchtes Produkt</u>		
Abstr. gestrippt -170° %	50,8	47,0
Abchlammöl %	49,2	53,0
daraus Mittelöl -325° %	30,8	30,0
) im Anfall- verhältnis	
<u>Mittelöl roh</u>		
spez. Gew. / 20°	0,976	0,976
Flashole %	19,4	20,6
Anilinpunkt °C berechnet	-23,0	-24,0
<u>Mittelöl entphenoliert</u>		
spez. Gew. / 20°	0,958	0,960
Ungesättigte KW %	17,0	15,0
Anilinpunkt °C berechnet	-22,4	-23,0
s.a. Kurvenblatt 2		

Tabelle 5
Schweröluntersuchungen

Bilanz Nr.	2	7
<u>Untersuchtes Produkt</u>		
Schweröl aus -170° gestripptem Abstr. %	50,8	47,0
+ Abchlammöl %	49,2	53,0
% Schweröl über 325° daraus	69,5	70,0
Spez. Gew. v. Gesamtschweröl / 50°	1,089	1,090
s.a. Kurvenblatt 3		

Tabelle 6
Anreißeöluntersuchungen

Bilanz Nr./Tag 1937	2 v. 20.11.	7 v. 21.12.
Spez. Gew. / 50°	1,100	1,090
<u>Gew. Engler</u>		
Siedebeginn °C	290	310
% - 325°	2,4	0,5
+ Destillationsrückstand	100,0	100,0
s.a. Kurvenblatt 4		

Tabelle 7

Elementaranalysen

Bilanz Nr.	% C	% H	% O	% N		% S		% Asche		% N dispon.
				1)	flüchtig gesamt	gesamt	1)	2)		
7	82,74	5,41	9,18	1,44	1,23	1,15	-	-	4,58	
2	84,71	13,86	1,17	0,23	0,035		-	-	13,66	
7	84,99	14,17	0,58	0,24	0,021		-	-	14,04	
2										
7	86,45	9,66	2,73	1,07	0,090		-	-	9,08	
2										
7	89,58	7,56	1,10	1,57	0,19		-	-	7,07	
2										
7	89,77	7,51	0,84	1,54	0,14		-	-	7,07	
2										
7	90,46	7,16	0,62	1,47	0,29		-	-	6,75	
2	90,29	7,54	0,32	1,57	0,28		-	-	7,15	
2										
7	84,41	3,24	-	0,95	13,71	19,06	49,28	2,18		
2	88,37	3,55	-	1,05	13,48	17,91	48,73	2,48		
2										
7	91,40	3,70	-	1,42	4,15	5,07	20,52	3,20		
2	93,38	3,48	-	1,05	6,58	9,61	35,30	3,84		

1) nach Kjeldahl-Selen-Methode bestimmt
2) Asche mit H_2SO_4 abgeraucht und dann gewogen

Tabella 8

348

Verteilung des als K_w vergasten O

Bilanz Nr.	2	7
als C ₁ %	34,4	39,2
" C ₂ %	33,6	32,6
" C ₃ %	18,5	16,4
" C ₄ %	13,5	11,8
	100,0	100,0
Ungesättigte		
% von C ₂	12,1?	2,8
% von C ₃	4,2	2,8
% von C ₄	9,2	6,5
% von C ₁ - C ₄	6,1?	2,1

Tabella 9

in Holzzerlegungen

Bilanz Nr.	2	7
Rohphenole 150-250° redest. im Abstreifer %	10,7	11,5
darin:		
Carbolsäure %	6,36	12,57
o-Kresol %	11,13	10,11
p- u. m-Kresol %	22,87	23,52
Xylenol %	14,85	19,03
höhere Xylenole %	21,03	16,80

Tabelle 10
Im Abwasser gelöste Stoffe g/kg

Tag 37	Bil. Nr.	Cl	CO ₂	NH ₃	H ₂ S	Phenole
15.11.	-	0	-	-	-	-
16.11.	-	Spuren	54,7	-	-	-
17.11.	-	Spuren	-	-	-	-
18.11.	-	Spuren	-	-	-	-
20.11.	2	Spuren	48,3	-	-	-
25.11.	3	Spuren	49,4	-	-	-
2.12.	4	Spuren	49,7	-	-	-
6.12.	5	Spuren	49,5	-	-	-
17.12.	6	-	40,0	-	-	-
21.12.	7	0	41,5	76,5	42,5	5,1

Tabelle 11
Analyse des Kontaktes 6063

	Na ₂ S v. Merck rein			Na ₂ S techn.
	31,04	33,05	29,4	50,95
Na ₂ S	-	0,00	-	-
Na ₂ HS	9,60	4,3	8,9	8,44
Na ₂ S ₂ O ₃	25,12	30,3	44,7	-
Na ₂ SO ₄	16,71	12,4	10,1	5,02
Na ₂ CO ₃	14,25	13,24	9,0+)	-
S als Polysulfid				
SiO ₂	0,01	0,03		0,38
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,03	0,08		0,40
CaO	0,006	0,03		0,06
MgO	0,011	-		0,024
Cu	0,001	-		0,002
H ₂ O	0,5	6,0		34,0

+) Summe > 100: Na₂SO₄ zu hoch durch Oxydation der Sulfide zu Sulfat

Tabelle 12
Asphaltzerlegung

Bilanz Nr.	2			7
	Anreibeöl	Abschlamm	Abschl. + Abstr. Öl	Anreibeöl
Festes %	1,91	10,70	9,65	3,73
Asche %	38,08	46,88	50,50	38,00
Neutralöl %	46,08	39,03	58,10	58,32
Harzbinder %	12,90	15,20		
Ölharze %	7,55	4,79	7,35	7,71
Asphaltharze %	29,65	39,16		
Asphaltene %			34,55	33,97
Carbone %	3,82	1,82		
Carboide %				

Filterations- und Schmelzversuche mit

Probe: Schicht und Datum	a 11.11.37		b 14.11.37		c 15.11.37	
bei 180° C	Filtrat mit Sek.	Filter- zeit	Filtrat mit Sek.	Filter- zeit	Filtrat mit Sek.	Filter- zeit
Normalabsc. Lauge						
Tetraalin						
100 g Mischung 1:1	200	12,5	136	10,5	120	8,7
100 g " 1:2	79	8,3	39	6,2	54	5,6
150 g " 1:2	175	12,5	126	10,4	105	8,3
Dekalin						
100 g Mischung 1:1	115	13,1	108	11,3	90	8,2
100 g " 1:2	38	8,6	35	7,5	29	5,1
150 g " 1:2	95	13,9	75	11,9	55	5,7
Geotrop. Absatz im Anfall-						
verh. 100 g 1:1,272	-	-	-	-	485	10,4
100 g Mischung 1:1,272	-	-	-	-	-	-
100 g " 1:1,312	-	-	-	-	-	-
Schmelzabschl. Lauge						
Normalabsc. Lauge	0,8	0	0,6	0	1	1
Tetraalin						
100 g Mischung 1:1	92	11,2	85	12,2	50	10,7
100 g " 1:2	49	4,4	47	7,1	23	5,6
150 g " 1:2	109	12,5	96	12,4	-	-
Dekalin						
100 g Mischung 1:1	82	12,2	71	12,4	45	10,7
100 g " 1:2	37	8,6	31	7,5	23	5,1
150 g " 1:2	96	13,7	74	12,4	-	-
Geotrop. Absatz im Anfall-						
verh. 100 g 1:1,272	-	-	-	-	120	11,3
100 g " 1:1,272	-	-	-	-	-	-
100 g " 1:1,312	-	-	-	-	-	-
a₁ + b₁-Schicht 19.11.37						
	Tetraalinabschl.		Schmelzabschl.			
Festes in Schmelzschicht	1,45		1,35			
Asche in " "	0,03		0,015			

09

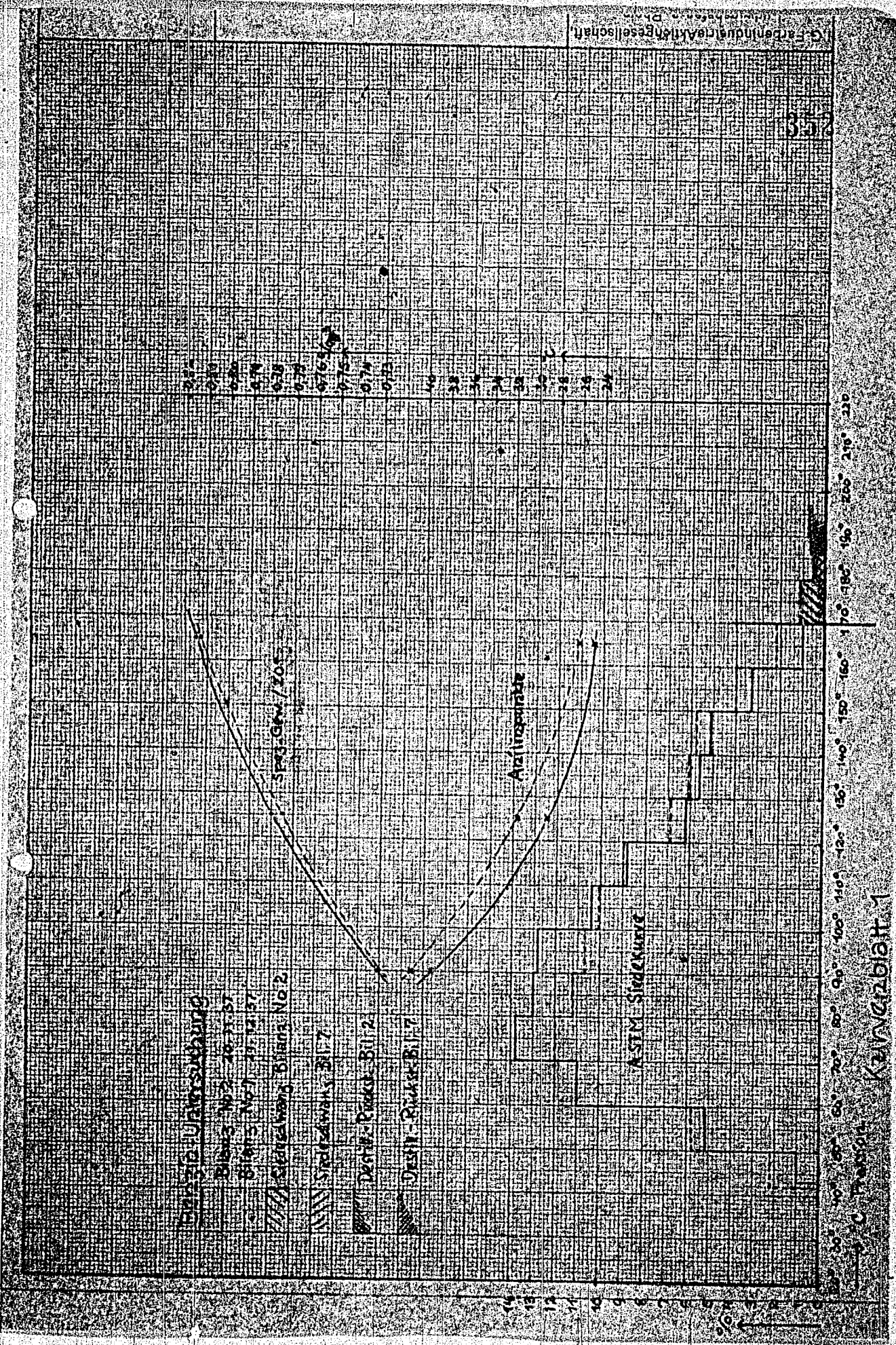
Tabella 12

Die Selenversorgung mit Normal- und Schleusenabwasser

15.11.37		17.11.37		17.11.37		18.11.37		19.11.37	
Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit	Filtrat. Filterzeit
10,5	120	8,7	-	-	-	-	-	-	-
10,5	54	5,8	-	-	-	-	-	-	-
10,5	105	3,3	-	-	-	-	-	-	-
11,5	90	9,2	-	-	-	-	-	-	-
11,5	29	6,1	-	-	-	-	-	-	-
11,5	55	9,7	-	-	-	-	-	-	-
-	485	10,4	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	508	10,9	654	9,6	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	300	10,9
1	1	1	3-22-11-0	11-0	-	0	0	9	9
10,5	50	10,6	-	-	-	-	-	-	-
10,5	25	6,8	-	-	-	-	-	-	-
10,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10,7	45	10,6	-	-	-	-	-	-	-
10,6	23	6,8	-	-	-	-	-	-	-
10,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	120	11,2	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	13012711,11,109	-	-	95	10,9	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	35	10,5

Stabilität der Schleudergläser

18.11.1937	Schl.-Öl aus Abchlamm + Abstr.-S-Öl	Schl.-Öl aus Abchlamm + getr. Abstr.
Feststoff %	2,9	2,1
Öl %	97,1	97,9
Asche im Feststoff %	18,6	12,3
s-Asphalt im Öl %	9,0	6,2
Feststoffbildung		
Eisengefäß ohne Einleitung	1,35	1,3
Glasgefäß "	1,57	1,5
Eisengefäß mit H ₂	1,52	1,36
Glasgefäß " H ₂	1,68	1,5



Bausubstanz

Blatt No. 1

Blatt No. 2

Stützwaage

Drehpunkt

Drehpunkt

ASTM Standardkurve

Anfangsfläche

SP3-GW/205

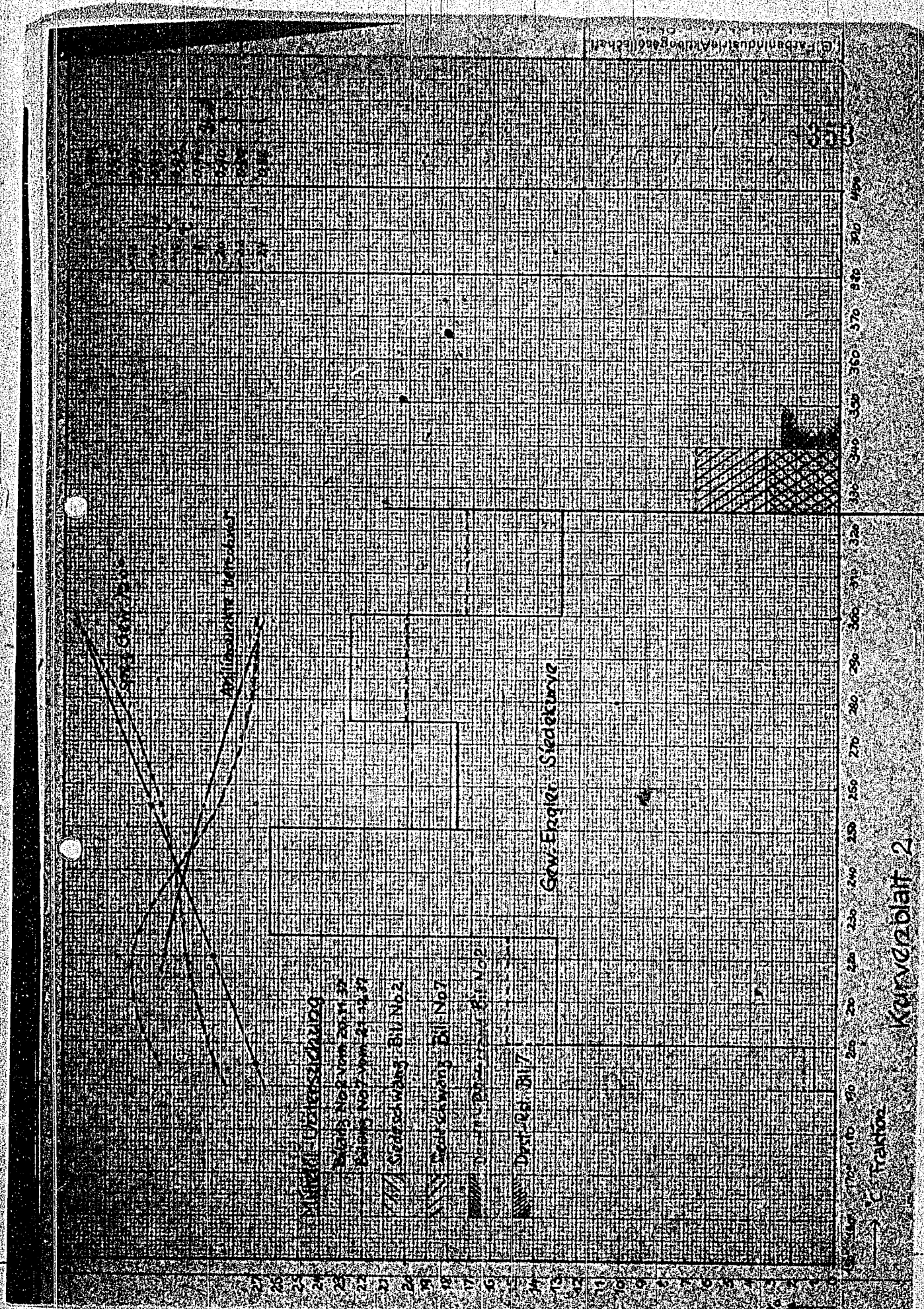
170° 180° 190° 200° 210° 220°

Kennzeichnung

G. Carlshausen & Co. Optische Werke, Berlin

352

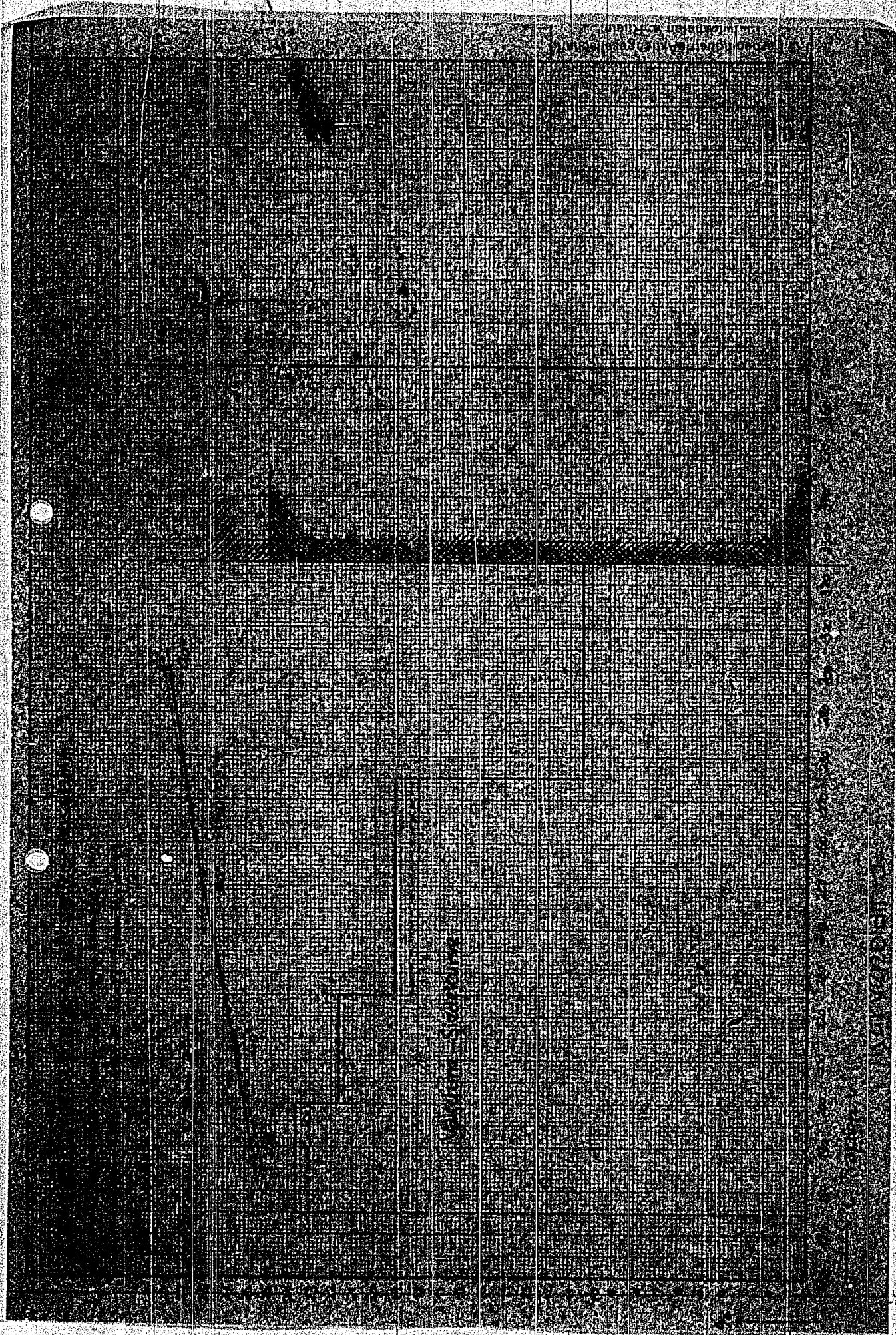
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0



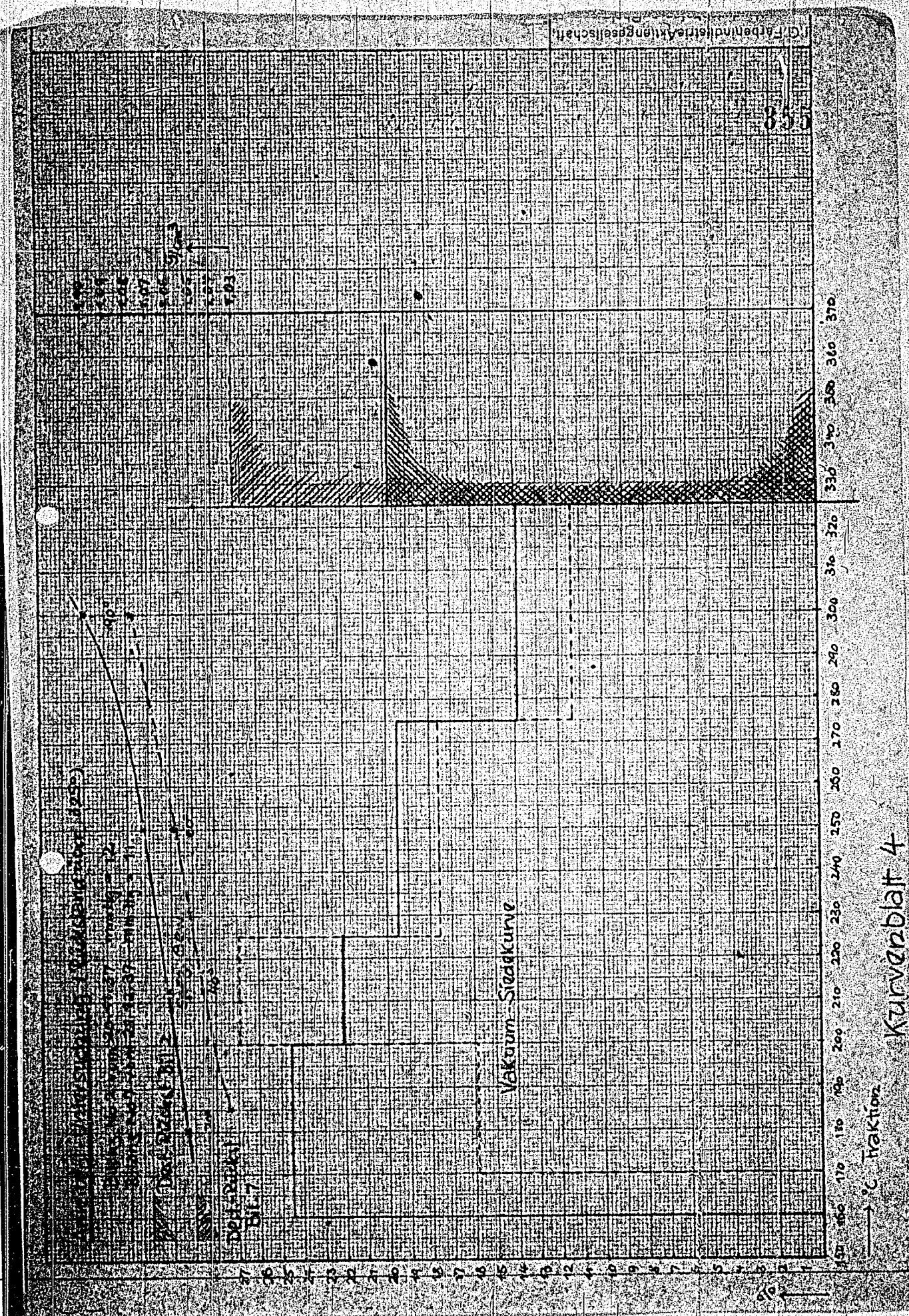
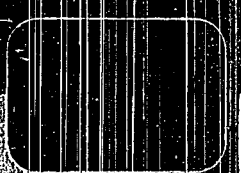
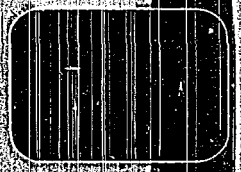
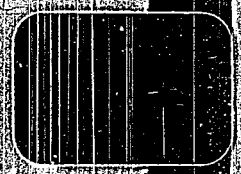
Traktor

Kurveblatt 2

G. Fischer Industrie-Verlag



W



Kurvenblatt 4

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

508

TITLE PAGE

69. Schwefelaufnahme der ungeschwefelten Bayer-
masse im Hochdruck.
Sulfur absorption of the unsulfurated
Bayer mass under high pressure.

Frame Nos. 356 - 358

Hochdruckversuchs
Lu 598.

2e

27. August 1943. Ihd/Ze.

356

Schwefelaufnahme der ungeschwefelten Bayermasse

im Hochdruck.

Zusammenfassung.

- 1.) Geschwefelte Bayermasse geht praktisch unverändert durch den Hochdruck.
- 2.) Das Eisenoxyd der ungeschwefelten Bayermasse wird nicht nur bei der drucklosen Schwefelung, sondern auch beim Durchgang durch die Sumpffase bei 600 at so gut wie vollständig zu FeS umgewandelt.

Rheinbraun führt z. Zt. in der Sumpffase 5 % Bayermasse und 2 % elementarem Schwefel ¹⁾. Es hat einen Zusatzbedarf an elementarem Schwefel in Höhe von rund 10 000 tate. Ein Teil des angebrachten und im Ofen zu H₂S hydrierten Schwefels aus dem Kontakt und der Kohle geht als H₂S verloren, ein anderer Teil wird im Hochdruck an das Eisenoxyd der Bayermasse durch Umsetzung zu FeS gebunden und entzieht sich auf diese Weise der Gewinnung. Es wurde der Vorschlag gemacht, den Bedarf an elementarem Schwefel um den letzteren Teilverlust dadurch zu vermindern, dass statt Bayermasse gebrauchte Gasreinigungsmasse eingesetzt wird. Die Kontaktaktivität dieser geschwefelten Reinigungsmasse unter entsprechend verringerter Schwefelzugabe wird z. Zt. in der Drehbombe geprüft. Nach älteren Versuchen sind ähnliche Ergebnisse zu erwarten.

Unterlagen über die Schwefelaufnahme der ungeschwefelten Bayermasse im Hochdruck bei der Hydrierung von Braunkohle liegen nicht vor, da die Ergebnisse und Analysen unserer letzten Versuche mit rheinischer Braunkohle durch Brand vernichtet wurden.

Die Bayermasse enthält rund 5% Fe₂O₃ und vermag daher rund 22g S auf 100 g theoretisch als FeS zu binden. Sie nimmt bei der Schwefelung auch rund 22 g S/100 g auf. ²⁾ Bei einem 10-ltr. Ofenversuch zur Hydrierung von Zweckkohle ³⁾ mit ungeschwefelter Bayermasse bei 600 at nahm diese nach einer Überschlagsrechnung ungefähr 18 g S/100 g auf. Der H₂S-Partialdruck im Ofen stellte sich bei diesem Versuch auf etwa 0,6 at ein.

- 1) Zusammenstellung 21 2521 Becker v. 9.3.43.
- 2) Die Schwefelung der Bayermasse wird bei 400° mit H₂S durchgeführt.
- 3) Zusammenstellung 20 9511 Kupfer v. 16.12.42.

Der Auswertung dieser Kleinversuche wurde zunächst die sich von der Wahrscheinlichkeit nicht allzuweit entfernde Annahme zugrunde gelegt, dass der größte Teil des nicht flüchtigen Anteils des Steinkohlenschwefels und des in Natriumsulfid enthaltenen Schwefels im Schwelrückstand wieder erscheint. Da diese Annahme indessen sicher nicht zu 100% zutrifft, ist die Aussage berechtigt, dass eine praktisch vollkommene Schwefelung der Bayermasse beim Durchgang durch den Hochdruck eintritt.

Weitere Schwefelbilanzen von Versuchen zur Steinkohleverarbeitung mit geschwefelter Bayermasse bei 600 at lassen erkennen, dass sich der Schwefelgehalt der Bayermasse beim Durchgang durch den Ofen nur in geringem Masse ändert¹⁾ und zwar ergab sich der Rechnung nach in 2 von den hier betrachteten 3 Fällen eine scheinbare Abnahme des Schwefelgehaltes um rund 20%. Auch hierbei betrug der H_2S -Partialdruck 0,6 at.

gez. Hupfer
gez. Leonhard

- 1) Zusammenstellung 19 8131 Hupfer vom 2.1.42,
20 2441 " vom 9.3.42,
20 7941 v. Hartmann vom 24.10.42.

Analyse

Steinkohle Verarbeitung	7 H bisoven auf 100 g Barytmasse							
	Eingang			Ausgang			3-Aufhänge Becken no.	Fall- 1. Bl. Becken -lan zen
Stoff	Baryt masse	nicht flüchtig Schwefel	in Schwefel- rückstand	in der Schwefel- rückst. I)	in der Schwefel- rückst. I)			
K 1216 (Zweckkohle) Bl + MI und Bl + H mit geschwefelter Baryt- masse bei 600 st.	5,6	0	5,6	27,2	18	418	4	
K 100 (Beuthengrube) Bl + MI mit geschwe- felter Barytmasse bei 600 st.	11	22	7,4	43,4	22	8	4	
K 1097 (Beuthengrube) Bl + MI mit geschwe- felter Barytmasse bei 600 st.	17,5	22	7,1	47,4	18	4	4	
K 1197 Bl + MI + H mit geschwefelter Barytmasse bei 600 st	6,4	22	7,8	33,2	18	4	9	

1) unter der Annahme, dass der Schwefel des H_2S und der nicht flüchtige Schwefel der Kohle vollständig in den Schwefelrückstand gehen.

TITLE PAGE

70. "Über Stickstoff- und Störungsempfindlichkeit beim Kontakt 8797 gegenüber 6434. Sensitivity to nitrogen and other disturbance. A comparison between catalysts 8797 and 6434.

Frame Nos. 359

Druckversuche
Lu 558.

359

17. August 1943. Gth/Leo.

L. M. G.

Über Stickstoff- und Störungsempfindlichkeit beim Kontakt 8797
gegenüber 6434.

70

- 1) Bei der Druckspaltung von raffiniertem Bruchsaaler Gasöl zeigte 8787^x etwa dieselbe Aktivität wie 6434. Bei Zusatz von 0,1 % Anilin sank die Spaltleistung beim 6434 auf 37%, beim 8797 auf unter 30% des ursprünglichen Wertes.
- 2) Bei einem Versuch mit 8797 hatte der Kontakt ursprünglich die gute Spaltaktivität ca. 80. Bei Eintreten einer Störung in der Gaszufuhr, die mit einem kurzfristigen Druckabfall von ca. 250 auf 200 at verbunden war, wurde der Einlauf abgestellt. Nach Wiederanfahren betrug die Spaltaktivität des 8797 nur noch 47 und sank im Verlauf von 14 weiteren Tagen noch auf ca. 35. Dieses Verhalten zeigt 6434 nicht, sondern er erreicht nach solchen Störungen seine ursprüngliche Spaltaktivität etwa wieder und zeigt in weiteren 14 Tagen dann auch kein Abklingen über das bei ungestörten Versuchen beobachtete hinaus (ca. 10%).
- 3) Wird der 8797 mit sehr sauber vorhydrierten Produkten gefahren, so wird nur sehr geringes Abklingen beobachtet. So ist z.B. bei einem 1500-stündigen Versuch mit 8376-vorhydrierten Steinkohle-Vorflüssigungs-Mittelöl die Leistung (0,90) praktisch gleich geblieben. Bei Umstellen auf chem. raff. Erdöl-A-Mittelöl fiel die Leistung rapide ab und konnte trotz zweimaliger Temperatur-Erhöhung um je 1 MV nur mehr auf 75 % der ursprünglichen Leistung gebracht werden. Neuer 8797 verarbeitet das gleiche Öl mindestens 14 Tage ohne wesentliches Abklingen.
- 4) Aus diesen Versuchen ist unter Berücksichtigung einer Reihe anderer gelegentlicher Beobachtungen an Fluorid-Kontakten zu schließen, dass bei Verwendung von Produkten, mit denen bei uns technisch gearbeitet wird, bei Verwendung wolframfreier Fluoridkontakte die jetzige Leistung der 6434-Kammern kaum zu halten wäre, und dass außerdem die Lebensdauer dieser Kontakte geringer wäre als die des 6434.

gez. Peters
gez. Günther

x) Der Kontakt entspricht in der Herstellung dem ursprünglichen Anickontakt 322, ist aber anders hergestellt und war bei unseren Vergleichsversuchen wesentlich aktiver als die damaligen Original-Anic-Kontakte.

TITLE PAGE

71. Ein Dauerversuch der Vorhydrierung von Stein- und Braunkohlenverflüssigungsmittelprodukten über Kontakt 8376 - 7846 W 250 ohne Produktschwefelung.

Extended prehydrogenation tests of bituminous and brown coal liquefaction middle products over catalyst 8376 - 7846 W 250 without sulfur addition to the products.

Frame Nos. 360 - 367

360
L. 550

Le 360 7 Wittmann
14. Juli 1943 Gth/K1

Ein Muerversuch der Vorhydrierung von Stein- und Braunkohlenverflüssigungskontakten über Kontakt B376 = 7.46 W 250 ohne Produktschwefelung.

71

Zusammenfassung

1.) In einer 2400-stündigen Versuchsperiode der Vorhydrierung des schwefelarmen Steinkohlenverflüssigungsmittels Scholze (0,07 %) ohne Produktschwefelung über Kontakt B376 zeigte sich, daß die Hydrier- und Effizienzaktivität des Kontaktes unter diesen Bedingungen praktisch konstant, auf jeden Fall aber nicht mehr als unter Schwefelung des Produktes mit 0,4% CS_2 , abklingt.

2.) Bei Braunkohlenverflüssigung wurde bei 250 at, Temperaturen von 20,5 und 18,5 kV und Durchsätzen 0,8 und 1,2 in den einzelnen Perioden der insgesamt 1450 Betriebsstunden auch kein nennenswertes Nachlassen der Kontaktkaktivität festgestellt. In weiteren 800 Betriebsstunden bei 200 at und sonst ähnlichen Bedingungen wie zuvor wurde aber beträchtliches Abklingen der Hydrieraktivität des Kontaktes (um mindestens 6 Celsiusgrade im B-Mittelpunkt!) festgestellt.

gez. Günther

gemeinsam mit

Dr. Peters
D. Ch. Trofimow
Dr. Kesée

Dr. Dahn
Dr. Meier
Dr. Wittmann

1.) Apparatives.

In der Zeit von September 1942 bis April 1943 wurde ein Dauerversuch der Verhydrierung von Stein- und Braunkohlverflüssigungsmittelöl und der Raffination von S-Benzin Scholven über Kontakt 8376 = 7846 # 250 im Ofen 1 durchgeführt. (Ofenblatt 4815). Ofen 1 ist ein liegender 200 cm-Ofen, der sich samt der elektrischen Beheizung in einem Aluminiumblock befindet. Die Beheizung besteht aus einem einzigen Heizkreis, dessen Windungen über die ganze Ofenlänge verteilt sind, sowie aus 2 Zusatzheizungen zur Kompensation der Abstrahlung an den beiden Ofenenden. Mit diesem Heizungstyp wurde folgende Lage der Temperatur über die gesamte Ofenlänge erreicht: Vom Ofeneingang bis Ofenausgang fiel die Temperatur gleichmäßig (geradlinig) um etwa 180° ab. Örtliche Spitzentemperaturen traten nicht auf. Die im folgenden Bericht angegebenen Temperaturen sind jeweils die Maximaltemperaturen im Kontaktbett, gemessen etwa 5 cm vom Ofeneingang entfernt (Länge des Kontaktbette 100 cm).

2.) Zweck und Art des Versuchs.

Der Versuch sollte ursprünglich nur die Frage beantworten, ob man so schwefelarme Produkte wie Steinkohlverflüssigungsmittelöl aus Scholven (0,07 % S) über einen gut geschwefelten 8376-Kontakt ohne weitere Schwefelung des Produktes verarbeiten kann und ob und in welcher Weise dabei die Kontaktaktivität nachläßt. Als Kontakt wurden 8376 T Pillen J 249 gewählt, von denen schon bekannt war, daß sie vorzügliche Hydrieraktivität besitzen. Der Versuch wurde bei 250 Atü, 22,5 MV = 434° C und Durchsatz 0,8 angefahren. Vom 9.9. - 15.11. (1. - 1620. Betriebsstunde) wurde an diesen Bedingungen nichts geändert. Die Anfallprodukte der Betriebsstunden 1 - 470 und 1310 - 1620 wurden gesammelt und die Mittelöle daraus benzinisiert. Mit dieser Versuchsperiode war die ursprüngliche Frage in dem Sinne geklärt, daß eine Schwefelung des Produktes bei dieser Verarbeitung nicht nötig ist. Daraufhin wurde die Temperatur soweit zurückgenommen, daß B-Mittelöl-AP 47 erreicht wurde (was von uns bei Steinkohle als ausreichender Wert für gute Benzinierbarkeit des B-Mittelöls angesehen wird), nämlich auf 19,5 MV = 382° C. Bei dieser Temperatur wurde von der 1840 bis 2340. Betriebsstunde gefahren. Das gasförmige Produkt sollte ebenfalls benzinisiert werden, wurde aber leider später bei einem Laborbrand vernichtet. Analytische Einzeluntersuchungen aus dieser Periode lassen erwarten, daß dieses Produkt nicht mehr einwandfrei benzinierbar gewesen wäre. (Sasenzahl 44; Phenolgehalt 0,20%). Im Anschluß an diese Periode wurde der Kontakt noch kurz unter den Anfangsbedingungen (22,5 MV) auf seine Hydrier- und Raffinationsaktivität geprüft. Es zeigt sich, daß diese nicht gelitten hatte.

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

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

Bis zur 3550. Stunde wurde kein Abklingen der Kontakt-Aktivität festgestellt. In den beiden größeren Perioden bei 200 at fand deutliches Kontaktabklingen statt. Bei 3700 Stunden bei 20,5 MV wurde im Anfall AP 51 erhalten; bei 4350 Stunden bei 1 MV höherer Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen nur mehr AP 48.

Es war nunmehr vorgesehen, den Kontakt nochmals bei 250at mit Braunkohlverflüssigung und weiterhin unter den Anfangsbedingungen (22,5 MV, 250 at, Du 0,8 kg/1/h) mit Steinkohlverflüssigungsmittelöl auf seine Hydrieraktivität zu prüfen. Der Ofen wurde aber sofort für Raffinationsversuche von Sumpfbenzin Scholvan benötigt und auch eingesetzt. Von der 4351. bis zur 5200. Betriebsstunde wurde über den Kontakt bei 250 at mit Durchsatz 1,0 und bei Temperaturen von 21,5, 20,5, 19,5, 18,5, 17,5, 16,5 und 15,5 MV Sumpfbenzin unter Schwefelsatz verarbeitet. Über diese Versuchsreihe wird in einzelnen an anderer Stelle berichtet werden. Nach Abschluß dieser Versuche wurde nochmals auf die anfänglichen Bedingungen (Steinkohlverflüssigungsmittelöl Scholvan, 250 at, 22,5 MV, Durchsatz 0,8) umgestellt. Es zeigte sich, daß der Kontakt nunmehr doch erheblich von seiner Aktivität eingebüßt hatte. Während zu Anfang AP 52 bei 0,01% Phenolen im B-Mittelöl und Basenzahl ca. 2,0 erreicht worden war, wurden jetzt nach 5300 Betriebsstunden nur noch AP 41, 0,07 % Phenole im B-Mittelöl und Basenzahl ca. 50 erreicht. Nach 5450 Betriebsstunden = 218 Tagen wurde der Versuch abgeschlossen.

3.) Ergebnisse der einzelnen Perioden des Vorhydrierungsversuchs sowie der zugehörigen Benzolierungsversuche.

a) Allgemeines.

Die in den einzelnen Perioden des Vorhydrierungsversuches gesammelten Anfallprodukte wurden jeweils mit Wasser bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gewaschen und dann in Benzin -150 und B-Mittelöl über 150° verlegt (Untersuchungen davon siehe Tabelle I). Die B-Mittelöle wurden dann über Kontakt 6434-T Pillen unter Rückführung der über 150°C siedenden Abstreiferanteile benzinliert.

Die Benzinierversuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Ofentyp: 50 cm - Ofen mit Aufwärtsströmung

Druck : 250 at H_2

Durchsatz: 1,5 kg Öl/1/h (= 75 g/h)
Gas : Öl: 2,7 cbm/kg (= 200 l/h)

Zusatz : 0,75 % CS_2 zum Öl

Temperatur: so hoch, daß ca. 50 % Benzin $-150^\circ C$ im Abstreifer erhalten werden.

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

b) Perioden 1a, 1b und 2.

Wie die Ergebnisse zeigen, hatte der Kontakt eine außerordentlich gute Hydrieraktivität. Obgleich das darüber verarbeitete, sehr schwefelarme Produkt nicht geschwefelt wurde, der Kontakt also bei sehr niedrigem H_2S -Partialdruck (0,08 at) und vergleichsweise hohem H_2O -Partialdruck (4,0 at) arbeiten mußte, büßte er während dieser 2400 Stunden nur sehr wenig und nicht erkundbar mehr an Aktivität ein, als wenn z.B. wie in Scholven das Produkt mit 0,35 % S versetzt wird und der Kontakt bei 0,50 at H_2S -Partialdruck arbeitet. Auch Phenol- und R-Raffination waren bei 22²⁵ MV nach 2400 Betriebsstunden noch sehr gut.

Die Zwischenperiode 2 bei erniedrigter Temperatur zeigt, daß bei Verarbeitung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Kontakt 8376 auf AP 47 die Raffination des B-Mittelöls noch ungenügend sein kann, wenn der 8376 besonders hydrieraktiv ist und zur Einstellung dieses B-Mittelölanilinpunktes infolgedessen eine ungewöhnlich tiefe Temperatur erforderlich ist.

c) Die Perioden 4 bis 10.

In der Periode 4 - 10 wurde Braunkohleverflüssigungsbenzin + Mittelöl Lewna über den Kontakt verarbeitet. Die Frage der Schwefelung ist hier von untergeordneter Bedeutung, da dieses Produkt bereits 0,35 % S enthält und bereits bekannt war, daß es sich ohne Schwefelzusatz gut über 8376-Kontakt verarbeiten läßt. Während der Perioden 4 - 8 wurden von Periode zu Periode die Hydrierbedingungen (Temperatur, Durchsatz und Druck) ungünstiger gestaltet. Bei 250 at, $400^\circ C$ und Durchsatz 0,8 erhält man noch ein einwandfrei vorhydriertes, hervorragend benziniierbares B-Mittelöl mit AP 59, unter 0,02 % Phenolen und Basenzahl 3,2. Die Ansicht von

Lebens, das deren Produkte nur mit Eisenbohlen unter 5,0 gut benzinierbar sind, wird durch die Ergebnisse dieses Versuchs bestätigt. Auffallend ist, welcher geringe Einfluß der allgemeine Grad der Aufhydrierung (gemessen an B-Mittelöl-AP) auf die Qualität des gleichzeitig anfallenden Verhydraulisierens hat. Bei Unterschieden im B-Mittelöl-AP von mehr als 10 Punkten treten bei den Oktanahlen nur Unterschiede von ca. einem Punkt auf. Bei den entsprechenden 6454-Benzinen sind die Unterschiede in den OZ sogar noch geringer. In den Perioden 9 und 10 sind deutlich Abklingerscheinungen zu beobachten, die nicht mal durch eine Temperaturerhöhung von einem ganzen MV kompensiert werden konnten. Als Grund hierfür ist wahrscheinlich der geringe Druck (200 at) anzugehen; jedoch ist es auch möglich, daß die hohe Kontaktbelastung (Durchsatz 1,2) die Kontaktaktivität schädigt.

d) Perioden 12 und 13.

Diese Perioden dienten nur zur Feststellung der Aktivität bei Beendigung des Versuchs. Die Zahlen besagen, daß der Kontakt in dem Zeitraum von Betriebsstunde 2400 bis 5200 ganz erheblich geschädigt worden ist und ungefähr fünf mal soviel an Aktivität einwirft hat wie in Zeitraum 1. - 2400. Betriebsstunde. Worauf dies im einzelnen zurückzuführen ist, ist natürlich nicht mit Sicherheit anzugeben. Einen Hinweis gibt aber ein Vergleich der Perioden 5 und 6 mit 9 und 10. Aus 5 und 6 geht hervor, daß Temperaturerhöhung um 1 MV eine AP-Erhöhung um ca. 3,5 Punkte bedingt. Ohne Vorliegen von Abklingerscheinungen in den Perioden 9 und 10 hätte also der B-Mittelöl-AP am Ende von Periode 10 um 3,5 Punkte höher sein müssen als zu Beginn der Periode 9, ist aber tatsächlich um 2,5 Punkte tiefer. Das Abklingen in den Perioden 9 und 10 dürfte also mit $3,5 + 2,5 = 6,0$ Punkten im B-Mittelöl-AP anzusetzen sein. Das Abklingen im gesamten Zeitraum der Perioden 4 bis 11, der 4 mal so groß ist wie der Zeitraum der Perioden 9 + 10, beträgt aber nur 9 Punkte. Das Hauptabklingen dürfte also in den Perioden 9 und 10 vor sich gegangen sein.

Die Hydriraktivität des bei Beginn des Versuches ungewöhnlich guten 8376-Kontaktes war bei Ende des Versuches beträchtlich geringer als die eines normalen 8376-Kontaktes.

Untersuchungen des ausgebauten Kontaktes.

1.) Bilanzuntersuchung

Kontakt	Gewicht	ganze Pillen	halbe Pillen	Staub
Einbau	203 g	203	-	-
Ausbau Gesamt	254 g	168	22,5	64,0
Ausbau Feld 1	14	7	2,5	4,2
" Feld 2	56	42	6,0	8,0
" Feld 3	185	119	14,0	52,0

2.) Elementaranalyse

Probe	% W	% Fe	% S	% WS ₂	% Kon-1) takt	% FeS	% ÜL	% O
ganze Pillen Feld 1	18,26	3,06	10,34	24,6	80,0	6,22	0,10	2,96
" " " 2	19,49	5,30	11,18	26,2	85,0	8,32	0,01	2,79
" " " 3	22,26	1,10	9,60	30,1	97,0	1,73	0,01	1,54
Staub Feld 1	1,95	51,79	30,43	2,63	8,5	81,4	0,19	1,40
" " 2	1,38	54,14	34,52	1,86	6,0	85,1	0,12	0,69
" " 3	3,90	43,36	29,44	5,25	17,0	68,2	0,14	0,93

Von diesen Zahlen ist folgendes bemerkenswert:

- 1.) Aus dem Ofen wurden 51 g mehr ausgebaut als eingebaut. Das sind etwa 25 % auf Frischkontakt. Diese Menge entspricht etwa der Menge des gebildeten Eisensulfids.
- 2.) An ganzen und halben Pillen wurden 190,5 g ausgebaut. Das sind 94 % des Frischkontaktes. Der Abrieb beträgt also maximal 6 %.
- 3.) An Staub wurden 64 g ausgebaut. Der Staub besteht zu über 70 % aus FeS und enthält nur ca. 10 bis 15 % an abgeriebenem Kontakt.
- 4.) Die ganzen Pillen enthalten bis zu fast 3 % nicht durch Benzol extrahierbaren Kohlenstoff, was auf Ablagerung erheblicher Mengen Kondensationsprodukt auf dem Kontakt schließen läßt. Der Kohlenstoffgehalt des Kontaktes ist am Ofeneingang am höchsten.

1) berechnet auf Grund der Annahme, daß der Kontakt 31 % WS₂ enthält.

Tabella I

Ergebnisse der Vorhydrierversuche im O.F.

Periode	1a	1b	2	3	4	5
Betriebsstunden von bis	1 470	1310 1620	1840 2340	2341 2390	2391 2490	2491 2920
Druck atm	250	250	250	250	250	250
Temperatur °C/MV	434/22 ⁵	434/22 ⁵	382/19 ⁵	434/22 ⁵	434/22 ⁵	400/20 ⁵
Durchsatz kg/l/h	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Gas Öl cbm/kg	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Produkt	P 1271	P 1271	P 1271	P 1271	P 1251	P 1251
CS ₂ -Zusatz % z. Produkt	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne
Anfall:						
spez. Gewicht	0,836	0,844	0,856	0,845	0,798	0,808
Anilinpunkt	52	51	47	50	56,5	56,0
Phenolgehalt %	<0,02	<0,02	0,20	0,04	-	0,02
Siedebeginn	110/00	115/00	115/00	106/00	-	80/00
% - 150°C	11	09	08	12	-	25
- 180°C	23	21	17	24	-	38
- 225°C	52	48	42	51	-	61
- 300°C	99	99	96	97	-	96
Siedende	300/99	300/99	308/99	302/98	-	306/98
Benzin -150°C % im Anfall	11	9	8	12	-	25
spez. Gew.	0,767	0,769	-	-	-	0,742
AP I/II	42/42	42/44	-	-	-	48/51
Siedebeginn	87/00	95/00	-	-	-	68/00
% - 100°C	28	08	-	-	-	48
Siedende	147/98	155/97	-	-	-	152/99
% Paraffine	8	12	-	-	-	35
Naphthene	96	85	-	-	-	62
Aromaten	1	2	-	-	-	3
Ungesättigte	1	1	-	-	-	0
OZ Motor	70,5	67,0	-	-	-	57,5
M + 0,12% Pb	88,0	85,5	-	-	-	-
B-Mittelöl 150°C 1. Anfall	89	91	92	89	-	75
spez. Gewicht	0,848	0,862	-	-	-	0,833
Anilinpunkt	54,5	52,5	47,5	51,0	-	59,0
Phenolgehalt	0,01	0,15(?)	0,20	0,04	-	<0,02
Basenzahl	1,0	2,7	44,4	2,7	-	3,2
95 %-Punkt °C	ca. 285	ca. 290	-	-	-	ca. 295
Siedende °C/%	310/99	304/99	-	-	-	312/99
Benzinierbarkeit	68	77	-	-	-	78
Benzinierungs-Ofenblatt	4846	4920	-	-	-	5004
Bemerkungen						x) Produkt bei Laborbrand vernichtet

Tabelle I

der Vorhydrierversuche im Ofen I, Blatt 4815.

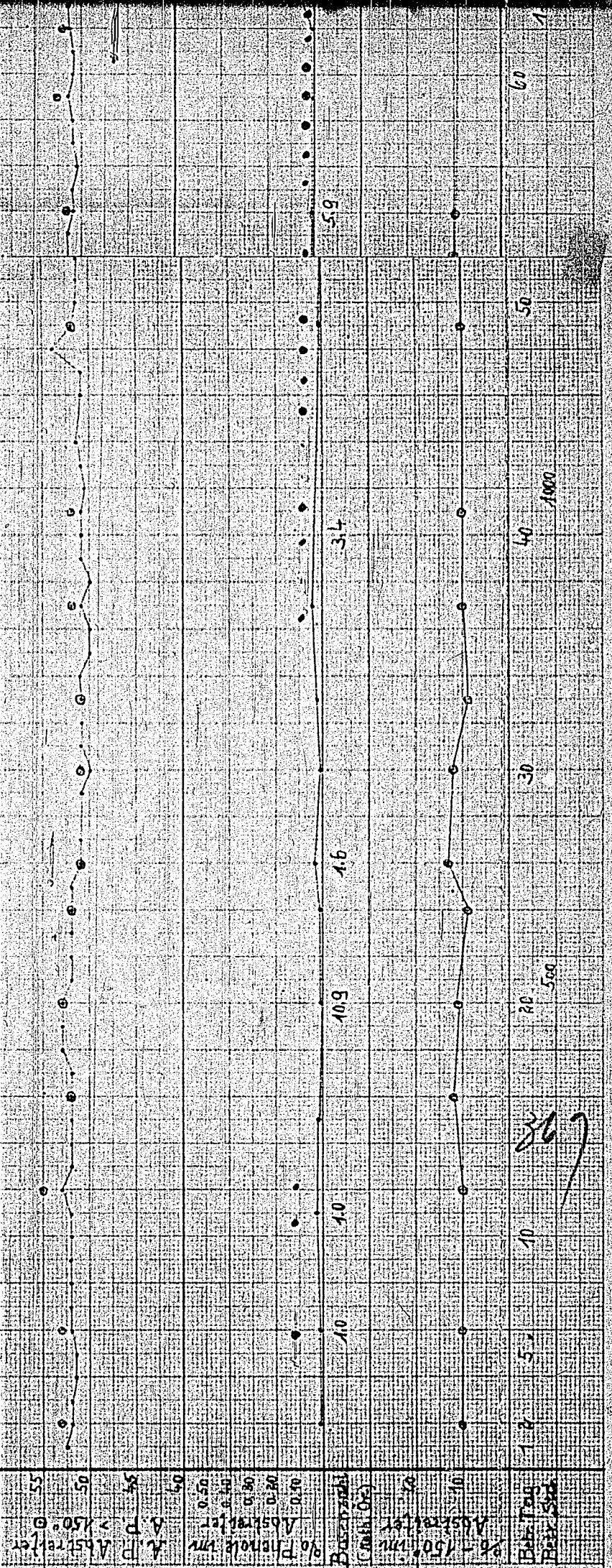
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10	2341	2391	2491	2021	3251	3551	3656	4116	4351	5201	5321
10	2390	2490	2920	3250	3550	3655	4015	4350	5200	5320	5460
0	250	250	250	250	250	200	200	200	250	250	250
19	434/22 ⁵	434/22 ⁵	400/20 ⁵	382/19 ⁵	382/19 ⁵	382/20 ⁵	400/20 ⁵	417/21 ⁵	1,5-15,5	434/22 ⁵	434/22 ⁵
8	0,8	0,8	0,8	0,8	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	0,0	0,0
0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
71	P 1271	P 1251	P 1251	P 1251	P 1231	P 1251	P 1251	P 1251	P 1305	P 1271	P 1271
ne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	ohne	0,4	0,4	0,4
66	0,845	0,798	0,808	0,814	0,822	0,824	0,816	0,816	hierüber	0,856	0,850
20	50	56,5	56,0	52,0	47,0	45,5	50,0	49,0	wird an	41,0	43,5
100	0,04	-	0,02	0,07	0,60	(0,20)	0,30	0,25	anderer	0,07	0,07
100	106/00	-	80/00	86/00	90/00	88/00	88/00	92/00	Stelle	110/00	-
103	12	-	25	24	22	23	24	23	berich-	-	-
117	-	-	38	36	35	36	37	37	tet wer-	20	-
149	-	-	61	60	58	58	61	60	den.	59	-
199	-	-	96	-	-	-	-	-	-	98	-
199	-	-	306/98	310/99	312/99	318/99	310/99	312/99	-	310/99	-
	-	-	25	24	22	-	24	23	-	5	-
	-	-	0,742	0,742	0,746	-	0,745	0,741	-	-	-
	-	-	48/51	46/51	44/51	-	46/50	45/50	-	-	-
	-	-	68/00	69/00	72/00	-	69/00	67/00	-	-	-
	-	-	48	47	40	-	46	53	-	-	-
	-	-	152/99	154/98	158/98	-	154/98	147/98	-	-	-
	-	-	35	35	34	-	31	30	-	-	-
	-	-	62	58	56	-	62	63	-	-	-
	-	-	5	6	9	-	6	6	-	-	-
	-	-	0	1	1	-	1	1	-	-	-
	-	-	57,5	59,5	58,5	-	59,0	64,0(?)	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	85,0	87,0	-	-	-
	88	-	75	76	78	-	76	77	-	95	-
5	-	-	0,833	0,844	0,854	-	0,850	0,846	-	-	-
0	51,0	-	59,0	55,5	48,5	-	52	52	-	41,0	44,0
4	0,04	-	0,02	0,10	0,50	-	0,23	0,25	-	0,07	0,07
4	2,7	-	3,2	8,3	54,7	-	28,6	42,7	-	ca 50,0	12,0
	-	-	ca. 295	ca. 300	ca. 305	-	ca. 302	ca. 310	-	-	-
	-	-	112/99	309/99	310/99	-	318/99	317/99	-	-	-
	-	-	78	44	27	-	27	18	-	-	-
	-	-	5004	5029	5048	-	5074	5102	-	-	-

b. Benzol
 rung leicht
 bei Kontakt
 abblinden
 P1305
 Benzol
 bei 10
 and
 vor

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

Menge 1
 Produkt P 1271
 Temperatur 22,5
 Druck 2,50
 Durchsatz 0,8
 CS₂-Zusatz ohne

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein



Günther 18.8.13

3 4 5

1905 1905

2 1905 1905

1905 1905

1905 1905

1905 1905

1905 1905

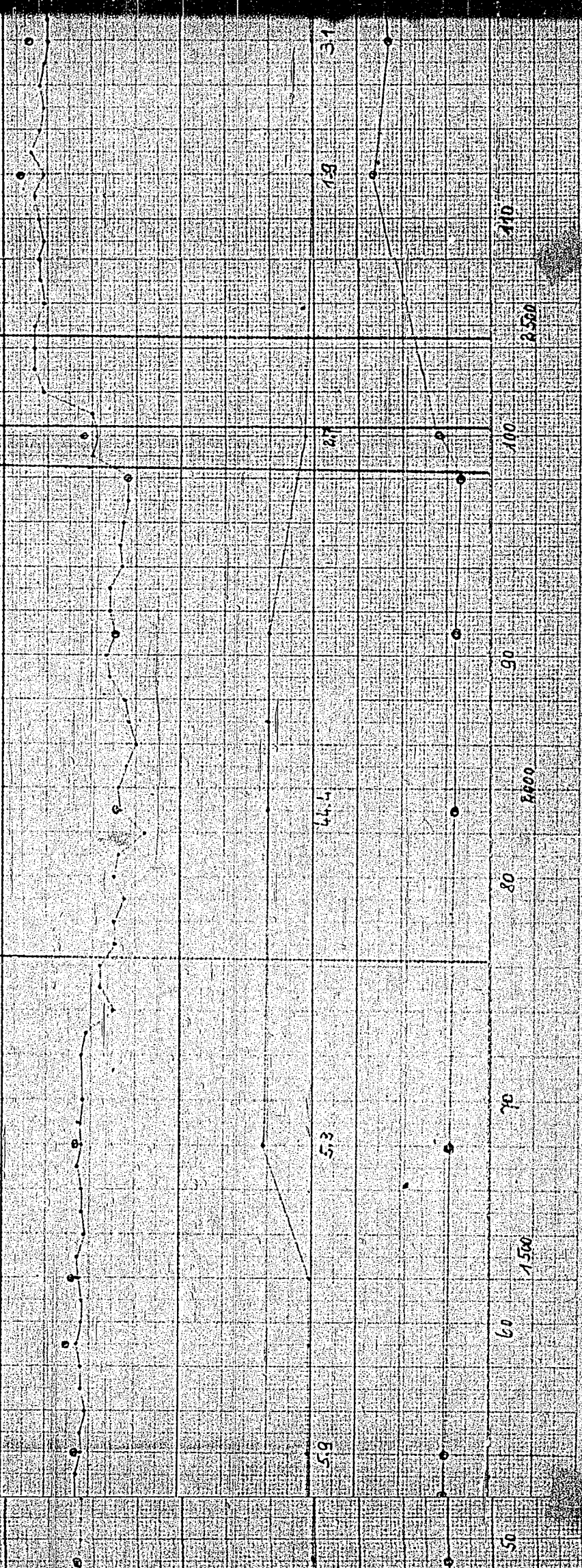
1905 1905

1905 1905

1905 1905

1905 1905

1905 1905



180

TITLE PAGE

72. Neue Benziniertungskontakte.
New benzination catalysts.

Frame Nos. 368 - 381

2e

368

J. W. W. W. W.

Hochdruckversuche
L. 558

11. März 1943 Gth/Ki

Neue Benzolierungskontakte

72

Zusammenfassung:

- 1.) Im letzten Jahr wurden u. a. eine Reihe von Kontakten der Typs Träger + 10% Fe_2O_3 bzw. Träger + 20% Fe_2O_3 geprüft. Die Prüfungen wurden mit Brochnaler Gasöl durchgeführt. Bei günstigen Ergebnissen derselben wurde noch eine Prüfung mit vorhydrierter Steinkohleverflüchtigung durchgeführt.
- 2.) Unter den Kontakten der Typs (Träger + 10% Fe_2O_3) hob sich der Kontakt 6774 (Träger = 90% natürliche HF behandelte Bleicherde Tertana = 6100 + 50% synthetisches Al-Silikat = 6752) durch gute Oktanzahlen heraus. Die nähere Untersuchung ergab, daß diese aber nicht auf besserer Isomerisierung, sondern auf höheren Aromatengehalten besonders in den oberen Benzolfraktionen beruht.
- 3.) Viel Tonerde + wenig Tertana als Träger gab vor allem schlechtere Isomerisierung als Kontakt 6434.
- 4.) Kontakt 6797 als Vertreter des Typs (Bleicherde + 20% Fe_2O_3) spaltet bei 1 MV tieferer Temperatur ebenso gut wie 6434. Er gibt dabei mindestens ebenso gute Isomerisierung mit Klopfzahlen wie 6434. Der Kontakt ist aber stickstoffempfindlicher als 6434 und scheint auch stärker auf Betriebsstörungen zu reagieren. Die Dauerverprobe der Benzolierung von vorhydrierter Steinkohleverflüchtigung von 51 Tagen verlief ohne jedes Kontaktabklagen.

aus Günther

besonders mit

- Dr. Pöschel, Dr. Pöschel
- Dr. Fürt, Dr. Rottler
- Dr. v. Finck, Dr. Debb
- Dr. Lohse, Dr. Lohse

Im Laufe des Jahres 1942 wurde eine Reihe von Benzinierungskontakten eingehend geprüft. Es handelte sich hierbei im wesentlichen um Kontakte des Typs 6434 mit anderen Trägern (Tonerde, synthetische Silikate usw.) und um Kontakte des Typs: Silikat-Träger + 20% FeF₃¹⁾.

Das Ziel der Versuche war, Kontakte zu finden, die noch besser isomerisieren als 6434, besonders in den oberen Benzinfraktionen. Als Maß hierfür werden die Oktanzahlen der Fraktionen des Restbenzins benutzt.

Bei den Versuchen sind drei Gruppen zu unterscheiden. Für die einzelnen Versuchsgruppen wurden folgende Ausgangsprodukte benutzt:

- Gruppe I: P 1203-Gasöl (Bruchsaler Öl) redest. 180-330° und raffiniert vom 3.11.1941.
- Gruppe II: P 1203-Gasöl (Bruchsaler Öl) redest. 180-330° und raffiniert vom 25.8.1942.
- Gruppe III: P 1271 (Stk.Verfl.Mittelöl)/8376-Sammel-B-Mittelöl über 150°

In jeder der drei Gruppen liegt eine eingehende Prüfung mit Kontakt 6434 vor, der als Vergleichskontakt dient. Die Ergebnisse mit Kontakt 6434 in Gruppe I und II zeigen, daß ein Versuchsergebnis aus Gruppe I nicht ohne weiteres mit einem solchen aus Gruppe II verglichen werden kann, sondern daß nur Vergleiche der einzelnen Kontakte mit 6434 oder allenfalls mit einem in der gleichen Gruppe geprüften Kontakt statthaft sind. Der Grund für die verschiedenen Ergebnisse in Gruppe I und II bei Verwendung des gleichen Kontaktes dürfte in Siedekurvenunterschieden der beiden Gasöle zu suchen sein. In Gruppe III (mit vorhydriertem Steinschleifungsmittelöl) wurden neben 6434 nur Kontakte geprüft, die auf Grund der Ergebnisse bei der Prüfung mit P 1203-Gasöl besonders aussichtsreich erscheinen.

Im einzelnen wurden in den 3 Gruppen folgende Kontakte eingehend geprüft:

Gruppe I (P 1203 Gasöl vom 3.11.1941)					
6434 T Pillen	90%	6109		+ 10% WS ₂	Ofenblatt 4367
8757/I 4506	90%	6152	koll.HF	+ 10% WS ₂	" 4648
8774/I 246	45%	6109	+ 45% 8752	+ 10% WS ₂	" 4679
8792/I 248	81%	8500	+ 9% 6109	+ 10% WS ₂	" 4720
Gruppe II (P 1203 Gasöl vom 25.8.1942)					
6434 T-Pillen	90%	6109		+ 10% WS ₂	Ofenblatt 4990
8792/I 248	81%	8500	+ 9% 6109	+ 10% WS ₂	" 4999
8797/I 445	100%	6108	+ 20% FeF ₃	(ungeschwefelt)	" 4793
8797/I 445	100%	6108	+ 20% FeF ₃	(ungeschwefelt)	" 5017
8996/I 805	100%	6792	+ 20% FeF ₃		" 5002
Gruppe III (P1271/8376-Sammel-B-Mittelöl)					
6434 T-Pillen	90%	6109		+ 10% WS ₂	Ofenblatt 4981
8792/I 248	81%	8500	+ 9% 6109	+ 10% WS ₂	" 4757
3797/I 445	100%	6108	+ 20% FeF ₃		" 4870

1) Den Anstoß zum Anstoß mit solchen Kontakten gaben Mitteilungen der ANIG.

Die Untersuchung der Einspritzprodukte befinden sich auf Tabelle I.

Auf den Tabelle IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa und IVb befinden sich die zur Beurteilung der Kontakte notwendigen Untersuchungsergebnisse.

Zu den Ausgangsprodukten ist zu sagen: Der wichtigste Unterschied zwischen den beiden P 1203-Gasölen ist, daß das erste 8%, das zweite nur 2% bis 180° siedende Anteile enthält. Es wäre möglich, daß bei Verwendung des ersten Gasöls die Fraktion 140-160° der Anfallbenzine einen größeren Teil nur wenig verändertes Ausgangsprodukt enthält, während dies bei Verwendung des zweiten Gasöls weniger zu beirchten wäre. Hiermit wären vor allem die Unterschiede der R Bi-Oktanzahlen der Fraktion 140-160 auf Tabelle I gegenüber denen auf Tabelle II zu erklären.

In der Versuchsgruppe I (Tabelle IIa und IIb) wurden vier Kontakte des Typs 6434 (mit anderen Trägern) geprüft. Als Träger wurden verwendet: 1.) HF-behandelte Terrana (Träger 6109, Kontakt 6434), 2.) kolloidal gemahlene, HF-behandeltes synthetisches Aluminiumsilikat 6752 (Kontakt 8757), 3.) ein 1:1-Gemisch der Träger 1.) und 2.) (Kontakt 8774) und 4.) eine Mischung aus 90% Tonerde und 10% HF-behandelter Terrana (Kontakt 8792).

Die Kontakte 8774 und 8792 zeigten etwa gleiche Spaltaktivität wie Kontakt 6434; bei Kontakt 8792 konnte dies jedoch in späteren Versuchen mit dem 2. Gasöl (Tabelle IIIa) und mit Steinkohle-B-Mittelöl (Tabelle IVa) nicht bestätigt werden. Der nur aus synthetischem Silikat als Träger hergestellte Kontakt zeigte geringere Spaltaktivität als 6434.

Bei der Untersuchung der Vergasungszusammensetzung zeigte sich bei dem Tonerde-Terrana-Träger ein wesentlich niedrigerer Isobutangehalt des Butans als bei 6434 und den anderen Kontakten. Dies wurde auch in den Versuchsgruppen II und III bestätigt.

Bei der Untersuchung der Benzineigenschaften wurden bei dem Kontakt mit dem aus Terrana und synthetischem Silikat hergestellten Mischträger besonders hohe Oktanzahlen gefunden. Wie die Untersuchung der Fraktionen des Original- und des Restbenzins zeigen, beruht dies auf dem außerordentlich hohen Aromatengehalt der höheren Fraktionen, der seinerseits in der außerordentlich hohen Vergasung (30%) seine natürliche Erklärung findet (bevorzugte Spaltung von Paraffinen zu Gas).

Beim Kontakt 8792 (Tonerde-Terrana-Träger) wurde eine besonders hohe Oktanzahl der Restbenzinfraction 140-160° gefunden. Dies war um so mehr verwunderlich, als bei diesem Kontakt ein besonders geringer Isobutangehalt im Gesamtbutan gefunden worden war. In den Versuchsreihen II und III wurde dieser Kontakt nochmals untersucht. Ebenso, wie die in Versuchsreihe I beobachtete gute Spaltaktivität in den Reihen II und III nicht bestätigt werden konnte, konnten dann auch keine höheren Oktanzahlzahlen in der Restbenzinfraction 140-160° beobachtet werden.

Umschaltkontakt der Versuchreihe I ist also keiner, der besser isomerisiert oder spaltet als 6434.

In der Versuchreihe II (Tabelle IIIa und IIIb) wurden neben 6434 nochmals der 8792 (wegen der einander widersprechenden Ergebnisse im Versuch der Gruppe I) sowie drei Versuche mit eisenfluoridhaltigen Kontakten durchgeführt (zwei mit Kontakt 8797 auf Terranabasis und einer mit Kontakt 8996 auf synthetisches Silikat als Träger). Wie schon zuvor gesagt, bestätigte der Wiederholungsversuch mit Kontakt 8792 die schlechte Isomerisierung des Butans, nicht hingegen die relativ gute Spaltaktivität und die wesentlich über der entsprechenden Zahl beim 6434 liegende Oktanzahl der Restbenzinfractionen 140-160°C.

Der Terran-FeF₃-Kontakt (8797¹⁾ fällt vor allem durch seine außerordentlich niedrigen Anhaltstemperatur (18,5 MV) und die entsprechend hohe Spaltaktivität auf. Die Vergabung ist wahrscheinlich nicht höher als bei 6434, die Zusammensetzung der Vergabung mindestens ebensogut (7% C₄ in Gas und davon 8 i-C₄) wie bei 6434. Auch die Oktanzahlen sind beim 8797-Benzin mindestens ebensogut wie bei 6434-Benzin gleicher Siedekurve aus demselben Ausgangsprodukt. Dies wird auch durch die Oktanzahl des Restbenzins und der Fraktionen des Original- und Restbenzins deutlich. Bei den Oktanzahlen der unverbleibten Benzine betragen die Abweichungen maximal 1,0 Oktanzahl. Bei dem zweiten Versuch mit Kontakt 8797 wurde anfänglich ebenfalls Spaltaktivität 78 gefunden. Nach einer Störung in der Gaszufuhr war die Aktivität auf 47 gesunken und blieb dort etwa konstant.

Dem Vorteil des 8797, daß er bei 1 MV tieferer Temperatur in jeder Beziehung mindestens gleich gute Ergebnisse gibt wie Kontakt 6434, steht als Nachteil gegenüber, daß der 8797 wahrscheinlich empfindlicher gegen Betriebsstörungen (Druckabfall, kurzfristige hohe Belastung usw.) und auch stickstoffempfindlicher ist.

Noch bessere Isomerisierung des Butans und bessere Oktanzahlen der Fraktionen als beim 6434 oder 8797 wurden mit Kontakt 8996 (auf Basis synthetisches Silikat) erhalten. Jedoch hat dieser Kontakt ungenügende Spaltaktivität und diese klingt zudem noch mit merklicher Geschwindigkeit ab.

Auf Grund der Prüfungsergebnisse mit P-1203-Gasöl wurden mit den Kontakten 6434, 8792 und 8797 noch Versuche mit Steinkohlens-Mittelöl (Gruppe III, Tabellen IVa und IVb) durchgeführt.

Der Versuch mit Kontakt 8792 bestätigte die Ergebnisse des Versuches mit diesem Kontakt in Gruppe II, d.h. also gegenüber Kontakt 6434 nur nicht so große Spaltaktivität, wesentlich geringere Isomerisierung des Butans und keine höheren Oktanzahlen in der Restbenzinfraction 140-160°C. Dieser ist wesentlich auf Tonerdebasis entwickelte Kontakt, bietet also gegenüber dem Terrankontakt 6434 in dieser Hinsicht keine Vorteile und kann ihm in den wichtigsten Eigenschaften nicht entsprechen.

In Ver- Kontakt 8797 wurden ebenfalls die aus Grund der Versuchsergebnisse mit P-1203-Gasöl erhaltenen Ergebnisse erhalten, d.h.

¹⁾ vgl. auch die Berichte 203831, 205521 und 205651.

also: gegenüber Kontakt 6434 wesentlich höhere Spaltaktivität, ähnliche Vergasung, mindestens ebensogute Datenisomerisierung und ähnlich gute Oktanzahlen. Genaues hinsichtlich der Oktanzahlen ist nicht abzusehen. Bei dem Benzin -150° bzw. Rektbenzin -150° hat das 8797-Benzin bei praktisch gleicher Siedekurve etwas bessere Zahlen als das 6434-Benzin. Bei den Fraktionen hingegen liegt der 6434 um eine Kleinigkeit besser.

Der 8797 bietet also gegenüber dem 6434 den Vorteil, bei 1 MV tieferer Temperatur etwa ebensogut zu spalten wie dieser. In Ausbeute und Qualität des erzeugten Benzins gibt es dieselben Ergebnisse wie 6434. Nachteile gegenüber 6434 sind die wahrscheinlich höhere Empfindlichkeit des Kontaktes gegen Betriebsstörungen und keine höhere Stickstoffempfindlichkeit.

Mit dem Kontakt 8797 liegt ein Dauerversuch der Reinnierung von Steinkohl-B-Mitteldl von 1460 Std. (= 61 Tagen) Dauer vor. Der Verlauf dieses Versuches ist auf Kurvenblatt II aufgetragen. Zu Beginn des Versuches betrug die Spaltaktivität des Kontaktes ca. 89, gegen Ende des Versuches ca. 92. Zwischendurch hatte die Spaltaktivität wohl etwas nachgelassen (auf 66) sich aber bald wieder erholt. Der Kontakt ist also bei störungsfreiem Betrieb in seiner Aktivität sehr beständig und die ursprüngliche Befürchtung, daß er durch Abgabe von Fluorwasserstoffsäure bald an Aktivität verlieren würde, hat sich nicht bestätigt. Des Weiteren weisen die Kurven auf Kurvenblatt II einen Anstieg der Vergasung von 19 auf 21,5 % auf. Damit liegt die Vergasung aber immer noch nicht höher als bei Kontakt 6434.

Mit diesem Versuch wurde gezeigt, daß der 6434 in Prinzip durch einen Kontakt des Type Silikat + 20% FeF₃ ersetzt werden kann und daß hierbei noch der Vorteil einer um 1 MV tieferen Arbeitstemperatur gewonnen werden kann.

Tabelle I

Eigenschaften der Ausgangsprodukte.

Ausgangsprodukt	P 1203-Gasöl (a.Bruchsaler Rohöl) redest. 180-330°C und raffiniert v. 3.11.1941	P 1203-Gasöl (a.Bruchsaler Rohöl) redest. 180-330°C und raffiniert v. 25.8.1942	P 1271/8376 Samme!-B-Mittel- öl über 150 vom 27.8.42 - 10.11.1942
Spez. Gewicht	0,809	0,818	0,860
Anilinpunkt	68	66,5	50,0
Siedebeginn °C	163/00	170/00	170/00
% - 180°C	08	02	03
% - 225°C	32	31	38
% - 300°C	88	90	96
% - 325°C	99	96	-
Siedeende °C	325/99	338/99	310/99
Phenolgehalt (%)	u. 0,02	u. 0,02	0,04
Basenzahl (mg NH ₃ /L)	3,2	1,7	3,5

Tabelle IIa

Versuche der Gruppe I (mit P 1203-Gasöl vom 3.11.41)

Kontakt Ofenblatt	6434 T Pi 4367	8757/I 4506 4648	8774/I 246 46/79	8792/I 24B 4720
Druck/Durchsatz Temperatur (MV/°C)	200/2,0 20,0/392	250/2,0 21,0/408	250/2,0 20,0/392	250/2,0 20,0/392
% bis 150°C im Abstr. Spaltakt.d.Kontaktes	56,2) 53,2)	55 32	65 54	58 48
Benzinleistung stab. Vergasung, %/B. + V. Gew.% C ₄ i.Gas/%iC ₄ i.O ₄	0,95 19,5 70/70	0,94 19,0 65/67	1,00, 30,0,1) 89/66	1,03 20,0 94/47 (1)
Benzin: spez.Gew. Anilinpkt. I/II	0,704 58/63	0,711 56/62	0,712 55/63	0,704 59/62
Siedebeginn	49/00	58/00	51/00	54/00
% - 70°C	21	11	18	15
% - 100°C	60	52	55	59
% - 150°C	-	97	96	97
Sieende	148/98	155/99	156/98	151/98
% Paraffine	70	67	68	70
% Naphthene	23	24	22	25
% Aromaten	5	8	9	4
% Ungesättigte	1	1	1	1
O.Z. Motor	69,0	67,5	72,0(1)	67,2
Motor + 0,12% Pb	90,0	87,0	92,0	85,7
Restbenzin: A.P. I/II	61/62	61/62	62/62	-
Siedebeginn	50/00	38/00	38/00	-
% - 100°C	58	55	59	-
Sieende	145/99	149/97	149/98	-
% Paraffin + Unges.	73	73	74	-
% Aromaten + Naphth.	27	27	26	-
O.Z. Motor	67,5	66,5	70,0(1)	-
Motor + 0,12% Pb	90,0	89,0	90,0	-
Bi-Fraktion 75-100°C 0,2% Mot.	71,0	67,5	72,5	-
Restbi- " 73-100°C "	-	70,5	71,5	-
Bi- " 140-160°C "	45,5	43,0	52,5	40,0
Restbi- " 140-160°C "	29,0	27,0	27,0	36,0(1)
(näheres vgl. Tabelle II b)				
Ofen/Datum	2/8.-21. 11.41	12/18.-28. 5.42	12/7.-16. 6.42	11/6.-19. 7.42
Bemerkungen	2) einschl. Druck-Kor- rektur		1) Mittel zweier Werte	

Tabelle II b
 Untersuchung der Fraktionen zu Tabelle II a

Kontakt	6434 T II	8757/I 4505	8774/I 246	8792/I 248
Ofenblatt	4357	4548	4679	4720
Temperatur (MV)	20,0	21,0	20,0	20,0
Spaltaktivität d. Kont.	47	32	54	48
% isoC ₄ im Gesamt-C ₄	70	67	66	47 (1)
Frakt. 75-100°C:				
% Paraff.	62	36	56	68
% Naph.	33	36	37	29
% Arom.	5	7	6	3
O.Z. Motor	70,8	67,5	72,5	-
Mo + 0,12	-	-	91,2	-
Frakt. 100-120°C:				
O.Z. Motor	65,3	62,5	63,5	-
Mo + 0,12	-	-	84,5	-
Frakt. 120-140°C:				
O.Z. Motor	57,0	53,5	57,5	-
Mo + 0,12	-	-	78,2	-
Frakt. 140-160°C:				
% Paraffine	74	70	65	78
% Naphthene	15	12	11	15
% Aromaten	11	16	23(1)	7(1)
O.Z. Motor	45,5	43,0	52,5	47,8
Mo + 0,12	-	-	74,0	-
Restbi-Frakt. 75-100°C:				
% Paraffine + Ungesättigte	63	62	63	-
% Naphthene + Aromaten	37	38	37	-
O.Z. Motor	-	70,5	71,5	-
Mo + 0,12	-	-	-	-
Restbi-Fraktion 100-120°C				
O.Z. Motor	-	-	-	-
Mo + 0,12	-	-	-	-
Restbi-Fraktion 120-140°C				
O.Z. Motor	-	-	-	-
Mo + 0,12	-	-	-	-
Restbi-Fraktion 140-160°C				
% Paraffine + Unges.	79	87	84	83
% Naphthene + Aromaten	21	13	16	17
O.Z. Motor	29,0	27,0	27,0	35,0(1)
Mo + 0,12	-	-	-	-

Tabelle III a

Versuche der Gruppe II (ml. P 1203 Gasöl vom 25.8.42)

Kontakt Ofenblatt	6434 T P1 4990	8792/I 248 4999	8797/I 445 4793	8797/I 445 5017	8996/I 805 5002
Druck/Durchsatz Temperatur (MV/°C)	200/2,0 19,5/382	250/2,0 22,5/434	250/1,5 18,5/365	250/2,0 20,0/391	250/2,0 21,0/408
%-150°C i. Abstr. Spaltaktivität d. Kontaktes	50 56 ²⁾	54 18	66 78 ³⁾	56 47 ¹⁾	47 27 ↓
Benzinleistung stab. Vergasung, %V/B+V Gew. %C ₄ i. Gas / %C ₄ i. C ₄	0,77 22,7 70/70	0,74 33,6(1) 64/42	0,78 25,0 --/--	0,75 25,0 68/71	0,71 27,0 58/79
Benzin: Spez. Gew. Anilinpunkt I/II Siedebeginn % - 70°C % - 100°C % - 150°C Siedeende % Paraffine % Naphthene % Aromaten % Ungesättigte O.Z. Motor Motor +0,12% Pb	0,715 55/61 54/00 09 55 98 152/99 66 26 8 0 70,0 91,0	0,710 54/62 50/00 18 56 94 157/98 65 25 9 1 70,0 88,5	0,712 54/61 53/00 14 56 98 150/98 64 26 8 2 71,6 91,6	0,715 55/63 57/00 10 50 36 153/98 70 19 0 1 69,5 88,5	0,717 54/61 45/00 14 55 98 150/98 65 25 0 1 72,5(1) 93,0
Restbenzin: A.P. I/II Siedebeginn % - 100°C Siedeende % Paraff.+Unges. % Arom.+Naphth. O.Z. Motor Motor +0,12% Pb	61/62 54/00 55 153/98 72 28 66,0 89,5	60/61 42/00 61 156/98 69 31 68,2 90,0	-- -- -- -- -- -- -- --	62/63 56/00 50 154/99 75 25 67,0 88,2	61/62 52/00 53 150/99 73 27 69,5 89,0
Bl-Frakt. 75-100° Restbl. " 75-100° OZ Mt. Bl- " 140-160° " Restbl. " 140-160° " (näheres vgl. Tabelle IIIb)	71,7 70,7 55,0 44,0	70,1 69,5 54,2 42,0	-- -- -- --	72,5 70,5 54,5 44,5	74,0 73,0 58,5 43,0
Ofen/Datum	5/1.--10. 1.43	3/7.--21.1. 43	10/28.8.-- 8.9.42	2/22.1.-- 7.2.43	11/11.-- 29.1.43
	2) einschl. Druck-Kor- rektur		3) einschl. Bei Verb. Durchsatz- Korrektur Beginn Spaltakt 78, dann Gasdruck- störungen		

Tabelle III b

Untersuchung der Fraktionen zu Tabel Ia

Kontakt Ofenblatt	6434 T Pi 4990	8792/I 248 4999	8797/I 445 4793	8797/I 445 5017	8990/I 805 5002
Temperatur (MV)	19,5	22,5(1)	18,5(1)	20,0	21,0
Spaltaktivität d.K.	56	18	78	47	27
% iso-C ₁ , Ges-C ₁	70	42	-	71	79
Frakt. 75-100°C					
% Paraffine	62	59	-	64	60
% Naphthene	32	31	-	30	31
% Aromaten	5	9	-	5	8
OZ Motor	71,7	70,1	-	72,5	73,8
Mo +0,12 Pb	93,0	93,0	-	92,0	90,0
Frakt. 100-120°C					
OZ Motor	67,0	66,5	-	66,9	69,5
Mo +0,12 Pb	89,0	87,5	-	89,0	86,5
Frakt. 120-140°C					
OZ Motor	61,5	57,9	-	60,5	64,0
Motor +0,12 Pb	83,8	83,5	-	81,5	81,5
Frakt. 140-160°C					
% Paraffine	68	65	-	69	64
% Naphthene	17	16	-	12	14
% Aromaten	14	18	-	18	21
OZ Motor	55,0	54,2	-	54,5	58,5
Mo +0,12 Pb	80,2	77,0	-	77,5	77,3
Restbi-Frakt. 75-100°C					
% Paraf.+Unges.	70	63	-	67	66
% Napht.+Arom.	30	37	-	33	34
OZ Motor	70,7	69,5	-	70,5	73,0
Mo +0,12 Pb	90,5	91,5	-	89,3	92,0
Restbi-Frakt. 100-120°C					
OZ Motor	63,5	62,5	-	62,5	66,9
Mo +0,12 Pb	85,4	88,0	-	84,5	87,0
Restbi-Frakt. 120-140°C					
OZ Motor	57,2	49,0	-	52,5	56,0
Mo +0,12 Pb	79,5	78,0	-	79,5	81,0
Restbi-Frakt. 140-160°C					
% Paraf.+Unges.	82	78	-	85	82
% Napht.+Arom.	18	22	-	15	18
OZ Motor	44,0	41,0	-	44,5	43,0
Mo +0,12 Pb	74,5	76,0	-	74,5	74,5

Tabelle IV a

Versuche der Gruppe III (mit Steinkohle-B-Mittel 151)

Kontakt Ofenblatt	6434-T-Pi 4981	8792/I 248 4757	8797/I 445 4870
Druck/Durchsatz Temperatur (MV/°C)	250/1,5 19,5/382	250/1,5 21,0/408	250/1,5 18,5/365
% -150°C im Abstreifer Spaltaktivität des Kont.	56 56	50 29	63 91
Benzinleistung stabil. Vergasung, % V/B+V Gew.% O ₂ Gas/% CO ₂ im C ₄	0,76 19 70/70	0,68 25,0 67/35	0,78 19,2 76/78
Benzin: Spez. Gewicht Anilinpunkt I/II Siedebeginn % - 70°C % - 100°C % - 150°C Siedeende % raffine % Athene % Aromaten % Ungesättigte OZ Motor Mo + 0,12% Pb	0,733 51/53 57/00 05 54 96 153/98 43 54 3 0 73,5 93,8	0,734 49/51 56/00 10 51 96 155/98 35 61 3 1 73,5 92,0	0,730 50/52 55/00 07 54 97 151/98 38 58 3 1 74,5 90,2
Restbenzin: Anilinpunkt I/II Siedebeginn % - 100°C Siedeende % Paraff. + Unges. % Arom. + Naphth. OZ Motor Mo - 0,12% Pb	52/52 53/00 56 148/98 41 59 73,0 91,2	51/51 50/00 55 155/99 37 63 73,0 -	53/53 49/00 57 152/99 45 55 73,8 -
Bi-Frakt. 75-100° OZ Motor Restbi-" 75-100° " " Bi-Frakt. 140-160° " " Restbi-" 140-150° " " (näheres vgl. Tabelle IVb)	76,5 77,0 63,0 59,2	75,5 74,0 55,5 56,8	75,0 75,5 56,2 55,8
Ofen/Datum	2/25.12.42- 18.1.43	12/19.-30.8.42	4/5.10.-15. 11.42

Tabella IV b

379

Untersuchungen der Fraktionen zu Tabella IV a

Kontakt Ofenblatt	6434 2 Pl. 4981	8792/1 248 4757	8797/1 445 4870
Temperatur (MV)	19,5	21,0	18,5 (1)
Spaltenaktivität d. Kont.	55	29	91 (1)
% iso-C ₄ im Ges.-C ₄	70	35 (1)	78 (1)
Frakt. 75-100°C			
% Paraffine	31	33	36
% Naphthene	65	64	60
% Aromaten	2	2	3
OZ Motor	76,5	75,5	75,0
Mo + 0,12% Pb	93,0	-	92,6
Frakt. 100-120°C OZ Motor	72,5	71,0	68,7
OZ Mo + 0,12% Pb	91,0	89,8	87,0
Frakt. 120-140°C OZ Motor	67,0	65,8	63,4
OZ Mo + 0,12% Pb	85,0	84,6	83,3
Frakt. 140-160°C:			
% Paraffine	43	37	41
% Naphthene	51	56	50
% Aromaten	5	6	8
OZ Motor	63,0	55,5	56,2
Mo + 0,12% Pb	82,5	-	79,2
Restbi-Frakt. 75-100°C			
+ % Paraff. + Unges.	35	35	33
% Naphth. + Arom.	65	65	67
OZ Motor	77,0	74,0	75,5
Mo + 0,12% Pb	94,5	-	-
Restbi-Frakt. 100-120°C			
OZ Motor	71,2	-	70,1
Mo + 0,12% Pb	91,0	-	-
Restbi-Frakt. 120-140°C			
OZ Motor	65,3	-	61,1
Mo + 0,12% Pb	87,0	-	-
Restbi-Frakt. 140-160°C			
Paraff. + Unges.	45	40	45
Naphth. + Arom.	55	60	55
OZ Motor	59,2	56,8	55,8
Mo + 0,12% Pb	-	-	-