

B) 2. Frischgas Scholven = 23,5 % Vergasung
 (ohne Waschöl, aber 325 atm Frischgasdruck)

7019 - Gasverteilung

	Frischgas -cm	Offeneingang cm	Neubildung durch CO-Umsetz- ung cm	Hydrirung cm	Zu entfer- nen cm	Abstr. Anfangs Part.druck atm	
H ₂	706,00		-4,32	-527,0	(531,32)	241,39	gelöst in 3,34 cm Abstreifer
H ₂	13,0				13,0	22,1	71,2 cm
CO	1,44		-1,44				Selbst in 1 cm Waschöl
CO ₂							12,5 cm
C ₁	0,72		+1,44	62,3	64,46	38,1	Verlust durch Dr. dichtigkeit
C ₂				43,3	43,3	5,4	30,0 cm
C ₃				59,8	59,1	2,54	
C ₄				21,0	21,0	0,5	
	721,0	7050	-4,32	-341,3		310,00	113 cm

+ 1 cm Waschöl 7019 b-Mitte

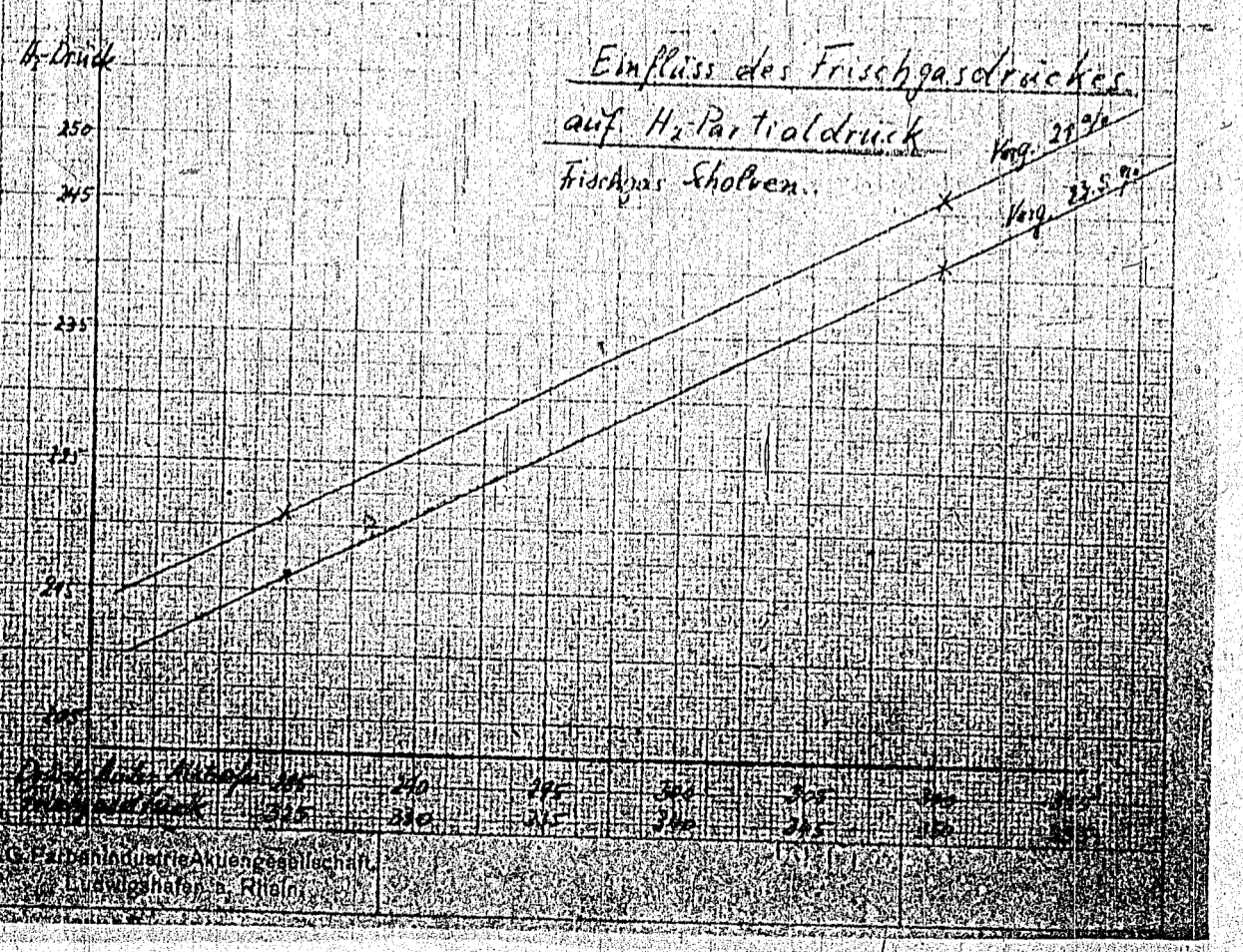
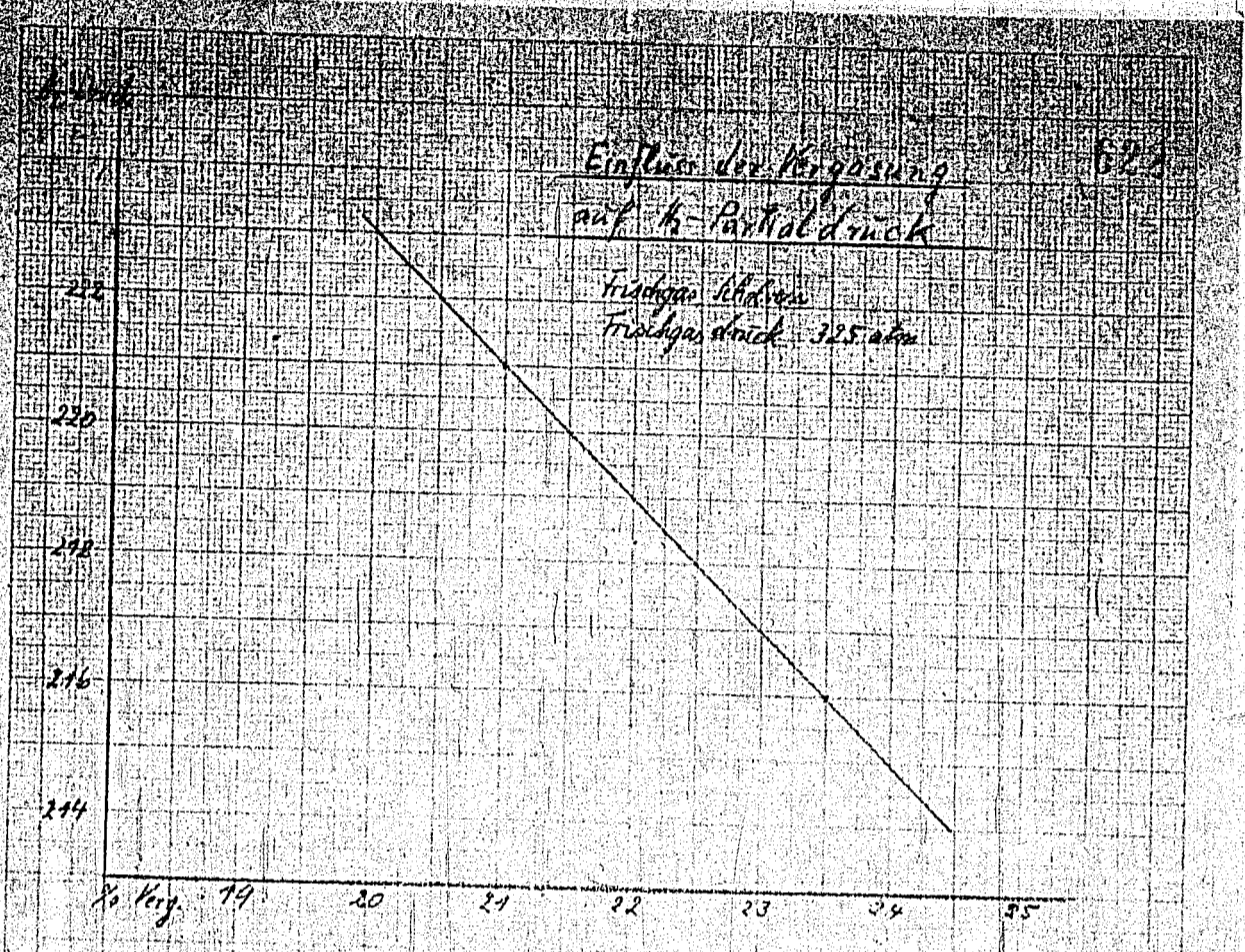
B) 3. Frischgas Scholven 21 % Vergasung
 (Ohne Waschöl, aber 350 atm Frischgasdruck)
 7019 - Gasverteilung

	Frischgas cbm	Neubildung durch CO-Umsetzung cbm	Hydrrierung cbm	Zu entfernen cbm	Abstr.-Ausgang Partialdruck atm	
H ₂	706,00	-4,32	-527,0	(-531,32)	246,19	gelöst in 3,34 cbm Abstreifer 70,0
N ₂	13,0			13,0	22,1	
CO	1,44	-1,44				
CO ₂						
C ₁	0,72	+1,44	55,7	57,66	34,2	Verlust durch Un- dichtigkeit 29,6
C ₂			38,7	38,7	4,83	
C ₃			52,8	52,8	2,24	
C ₄			18,8	18,8	0,44	
	721,00	-4,32			310,00	99,6 cbm

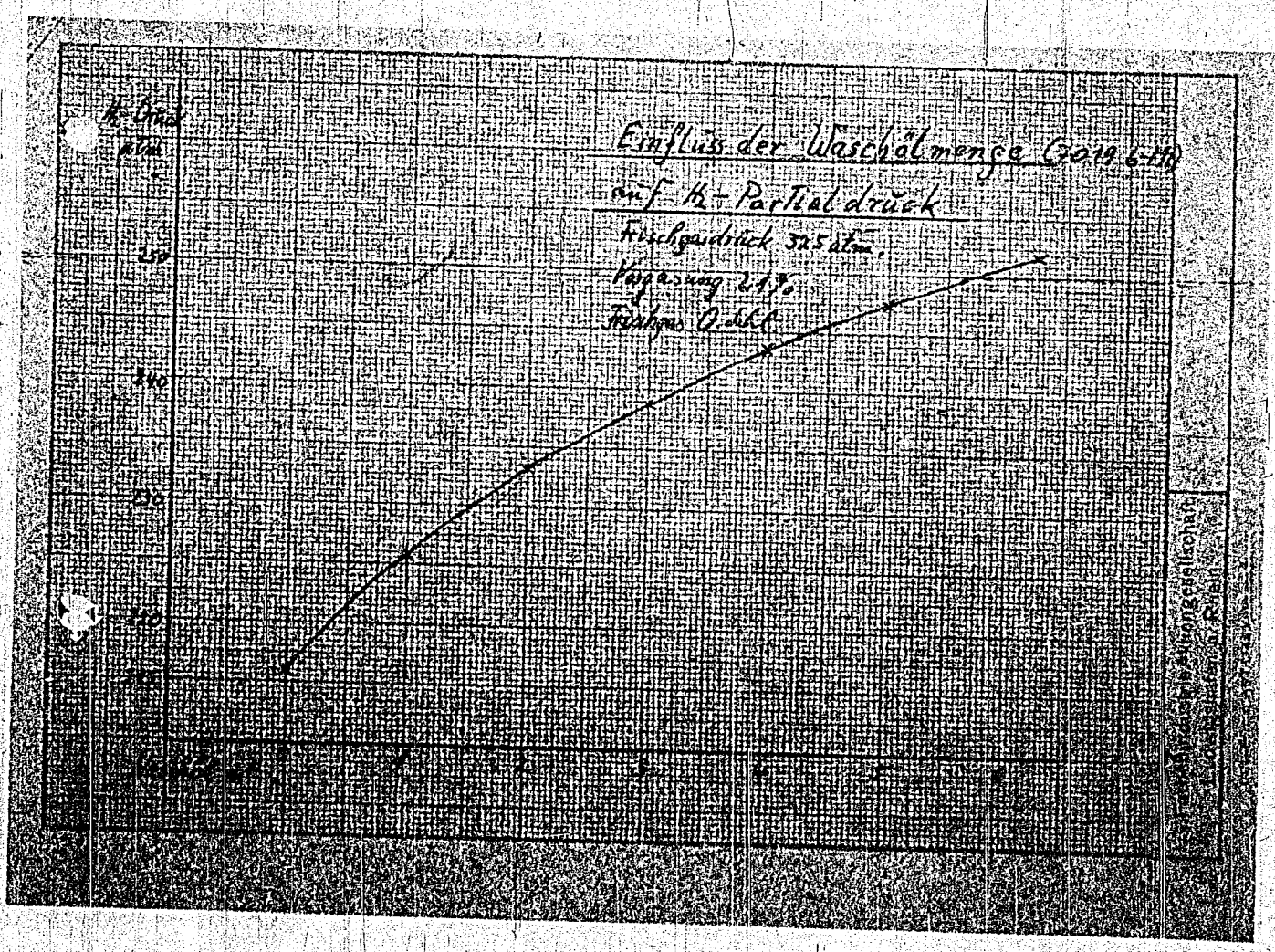
CO ₂	H ₂	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
10,0	0,457	0,264	1,57	7,9	23,45	42,3
0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
10,12	0,587	0,404	1,69	8,02	23,52	42,42

Bei 1 atm lösen sich in 3,34 cbm Abstreifer
 Durch Undichtigkeit gehen verloren

621



Druck des Frischgases in atm: 325, 320, 315, 310, 305, 300, 295, 290
 Frischgasdruck: 325 atm
 % Verg.: 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25
 G. B. Industrietechnikgesellschaft
 Ludwigshafen - Rhein



TITLE PAGE

27. Vergleich der Kosten einer 7019-Kammer
gegenüber einer 5058- bzw. 6434-Kammer.
Comparison of the costs of 7019, 5058
and 6434 chambers.

Frame Nos. 624 - 630

D.4x54, Da, Fr, 3x76, 294.

Luum

Herrn
Dir. Dr. P i e r,

624

Hochdruckversuche Lu 558.

(27)

TD/H-BG/7019

26. Juli 1940/Fy.

Vergleich der Kosten einer 7019-Kammer gegenüber einer 5058- bzw. 6434-Kammer.

In den in der letzten Zeit durchgeführten Kostenermittlungen von Gasphasenkammern wurde eine 7019-Kammer jeweils mit einem Betrag von etwa RM 200.000,- höher eingesetzt als eine 5058- bzw. 6434-Kammer im Mittel.

Da an diesen Mehrkosten in erster Linie der Vorheizor beteiligt ist, ist die nachfolgende Untersuchung im wesentlichen auf die unterschiedlichen Aufheizverhältnisse abgestellt.

In der Tabelle I sind die zur Berechnung der Vorheizor notwendigen Daten aus dem Fließschema Nordstern, Ausbaustufe 30, zusammengestellt, ebenso die entsprechenden Werte für 1 3-fach Kammer 7019. Da nun 6 solcher 7019-Kammern die gleiche Bi-Menge herstellen, wie die 3 x 3-fach 5058- + 3 x 2-fach 6434-Kammern, nämlich 36 to/h, so folgt daraus, daß die 7019-Vorheizung mit der der beiden anderen Systeme in obiger Kombination vergleichbar ist. Nebenbei sei jedoch vermerkt, daß der Vergleich von vornherein zu Ungunsten von 7019 ausfiel, wenn statt 3 x 2-fach 6434-Kammern 2 x 3-fach 6434-Kammern vorgesehen wären. x)

Tabelle II enthält die Wärmetönungen, wie sie für die Scholvenor 5058- und 6434-Kammern ermittelt wurden - die Nordstern-Werte liegen ähnlich, konnten aber bis jetzt nicht so genau erfasst werden - .

Es nun angenommen werden kann, daß die

Wärmetönung für 1 kg Benzin über 7019 Kontakt gleich ist der Wärmetönung für 1 kg Benzin über 5058 + 6434-Kontakt, so errechnet sich aus dem gefundenen Wert von 625 kcal/kg Bi eine Wärmetönung für 7019-Kontakt v. 147 kcal/1 kg Einspritzung.

x) Bi-Leistung von 5058 + 6434: 0,3 kg/l
" " " 7019 : 0,25 "

xx) in Scholven am 26.VII. mit 150 bestätigt.

26.7.

-2-

In Tabelle II sind außerdem die Kontakttemperaturen angegeben, wie sie bei den Kontakten 5058 und 6434 gefahren bzw. für 7019 von den Hochdruckversuchen angegeben worden.

Folgende in den Tabellen I und II bereits erwähnten Betriebsdaten beeinflussen nun die Größe des Vorheizers in starkem Maße

	5058	6434	7019
1) Bi-Konzentration im Abstreifer % bzw. Einspritzung/1 to Bi	30	65	25
2) Temperatursprung im Kontakt	2,4	2,4	1,7
3) Austrittstemperatur aus dem Vorheizer	40	15	15
	420	405	495

Jede einzelne dieser 3 Maßnahmen wirkt sich für die Auslegung des 7019-Vorheizers ungünstig aus; die Gesamtauswirkung ist auf Tabelle III dargestellt. Während die 5058-Kammer infolge des hohen Temperatursprungs im Kontakt aber auch wegen der großen Wärmetönung autotherm läuft und infolgedessen mit einem elektrischen Vorheizer auskommt, benötigen die 6434- und die 7019-Kammern gasbeheizte Vorheizers. Die Rechnung ergibt nun, daß für den 7019-Vorheizer ein Mehrfaches der Heizfläche des 6434-Vorheizers erforderlich ist (350 %), bedingt durch den größeren Wärmewert (siehe oben) und die kleinere mittlere Temperaturdifferenz zwischen Produkt und Wälgas, da einerseits die Rauchgas Eintrittstemperatur im Hinblick auf das Produkt sowie das Hochdruckmaterial mit 600°, andererseits die Wälgasaustrittstemperatur mit Rücksicht auf die Gebläse mit 500° eine obere Grenze haben. Bezieht man die notwendigen Heizflächen auf gleiche Bi-Leistung, so ergibt sich sogar eine 4-fache Heizflächenvergrößerung des 7019-Vorheizers.

Wenn man bisher mit einer geringeren Vergrößerung des 7019-Vorheizers gerechnet hat, so ist dies dadurch begründet, daß man den 6434-Vorheizer mit niedrigeren Wälgastemperaturen als 560° gefahren hat; das heißt dieser Vorheizer ist überdimensioniert, vor allem um auch

eine 4-fach-Kammer und noch größere Durchsätze damit beherrschen zu können.

Der Vollständigkeit halber sind auf Tabelle IV die Wärme-flußbilder sowie die Wärmebilanzen zusammengestellt; auch hier zeigt sich, daß bei 7019 pro 1 to gebildetes Bi eine etwa 4-mal größere Wärmemenge aufgebracht werden muß, als bei der Herstellung nach 5058 + 6434.

Zusammenfassung:

Folgende 3 Gründe bedingen eine größere Auslegung der 7019-Vorheizung gegenüber dem System 5058 + 6434:

- 1) Größere Rückführung bei 7019
- 2) Kleinerer Kontakttemperatursprung
- 3) Höhere Austrittstemperatur aus dem Vorheizler.

Aus untenstehender Tabelle wird der Mehrpreis eines 7019-Vorheizlers gegenüber dem mittleren Preis eines 5058- und 6434-Vorheizlers ersichtlich.

	5058	6434	7019
Anzahl Haarnadeln	4	8	16
Material	H10	H8	NSV
Preis der Haarnadeln	40.000,-	65.000,-	170.000,-
Kompl. Vorheizler (incl. Gehäuse bei 6434 und 7019)	170.000,-	330.000,-	440.000,-
Mehrpreis eines 7019- Vorheizlers gegenüber dem mittleren Preis eines 5058+6434-Vorheizlers			190.000,-
Mehrpreis einer 7019- Kammer gegenüber 5058-oder 6434-Kammer, bedingt durch Formstücke und Rohre höherer Qualität			40.000,-
			230.000,-
		Gesamtpreis einer 7019-Kammer	

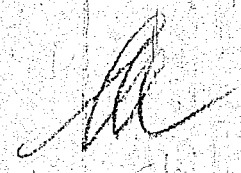
26.7.

626

-4-

Der 7019-Kontakt erfordert auch einen höheren Aufwand an Wärme und zwar 177.000 Cal/1 to Bl mehr als die über 5058 + 6434 hergestellte Benzol.

Dieser Mehraufwand an Wärme ließe sich nur durch den Einbau eines dritten Regenerators reduzieren, wenn auch in diesem Falle der Vorheizer etwas verkleinert werden könnte, so erhöht sich der Preisunterschied dennoch auf etwa 320.000,- RM



Anlagen: 4 Tabellen.

Tabelle I.

①

②

Adressen a. Berlin, GdR 25. Juli 1946/504.

Belastungsverhältnisse der Straßen im Zentrum
 nach Richtung - Auswertung 19.

	5050	5054	7019
Anzahl der Fahrzeuge	113	122	173
Kontaktraum	72	80	24
Einprägung A - Mittelst.	15,7	17,7	19,7
Einprägung Koble-BI	5,3	5,8	4,8
Einprägung B - Mittelst.	10,7	11,9	15,0
Einprägung C - Mittelst.		11,1	
Schnitt-Einprägung	50,7	57,7	59,5
Durchsatz	6,9 (100,53)	6,2 (100,54)	5,0 (100,85)
Benutz. - Anteil	15,6	21,2	6,9
Benutz. - Intensität	4,2	5,6	9,2
Abstreifer - Anteil	11,5	12,0	24
Benutz.-Konzentration im Abstreifer	30	30	25
Durchsatz pro 1 km	7,4	11	11,25

Tabella II.

Bestimmung.

I. Air 5058 und 6434 aus schweizer Eisenern ermittelt.

	5058	6434
Kohl./kg Eisenpulver	250	180
Si - Inhalt/kg Eisenpulver (nach 100.1)	0,3	0,9
Kohl./kg Si - Inhalt	1160	220
Prozentualer Si - Inhalt	42,5	57,5
Kohl./kg Si - Inhalt		625

II. Bestimmung für 1 kg Si aus 7019 soll gleich sein der für 1 kg Si aus 5058 + 6434 errechneten Bestimmung.

	7019
Kohl./kg Si - Inhalt	425
Kohl./kg Eisenpulver	147

Temperaturen.

	5058	6434	7019
Eingang Ofen 1 °C	275	405	400
Ausgang letzter Ofen °C	415	420	510
Temperaturprüfung im Kontakt °C	40	15	15

Tabelle III.

Vorheizgerichte der einzelnen Kammern.

Kammerbezeichnung	5058	6434	7019
Durchsatz pro Kammer	17,6	11,9	25,5
Gas-Eingang	50 000	20 000	40 000
Kühlerwert	17 200	14 200	30 600

- Vorheizger.
- Teppichbild
- Elektr. Vor-
- Heizer außer
- Bedieler, der
- Vorheizgerichte.
- = Ofen-Eingang

aufzubringende Wärme
 mittlere Temp. diff. °C
 Fläche des 7019-Vorheizger., 2
 mehr 6434-Vorheizger. = 100 m²

etc. Bezogen auf die
 Hl-Leistung der 6434-Kammer

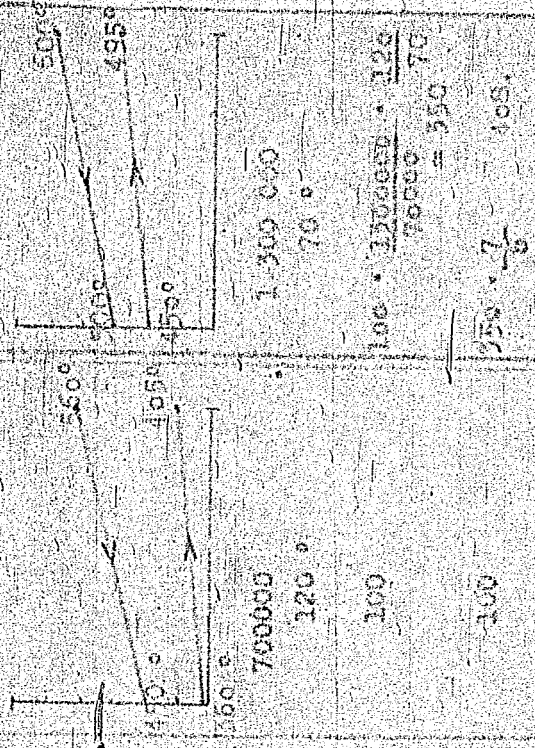


Tabelle IV.

Wärmeflußbild und Wärmebilanz

		5058	6434
Wärmeflußbilder für 1 Kammer			
Wärmetönung	Cal/h	6 000 000	1 750 000
Aufheizung Reg.	Cal/h	5 800 000	0
Aufheizung Vorh.	Cal/h	0	0
Abstrahlung	Cal/h	500 000	0
Kühlerverlust	Cal/h	5 500 000	0
Aufzubringende Wärmemenge pro 1 to B1	Cal/l to B1	0	0
dto. für 5058 + 6434		57 000	

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 Tag 26. 7. 49 Name *Fluor*

Pause hier abschneiden

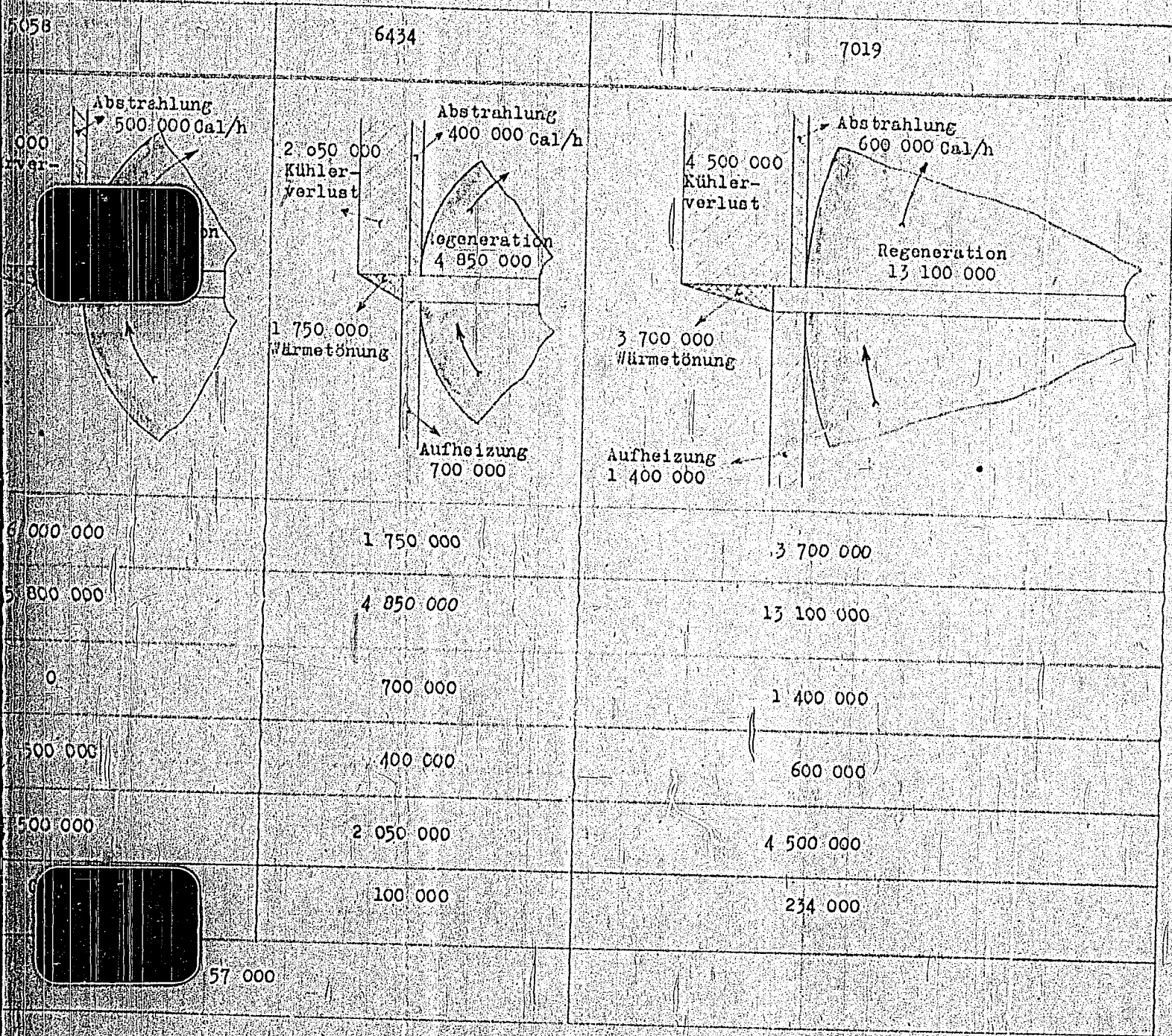
Bau

Betrieb

Kom.

Wärmeflußbild und Wärmebilanz einer Gasphasekammer.

633



Maßst.

Urheberrechtsschutz nach DIN 34

Handwritten signature

TITLE PAGE

28. Löslichkeit der Hygasbestandteile in der Sumpfphase bei Steinkohlenhydrierung mit 700 und 300 atü.
Solubility of the hydrogenation components in the Sumpf phase in the bituminous coal hydrogenation at 700 and 300 atms.

Frame Nos. 631 - 635

Löslichkeit der Hygasbestandteile in der
Sumpffphase bei Steinkohlehydrierung mit
700 und 300 atü.

28
Zahlentafel 1 bringt die auf Grund der großtechnischen Angaben¹⁾ errechneten Löslichkeitswerte sowie Vorschläge für neue Berechnungsgrundlagen unter Berücksichtigung der bisher bekannten sonstigen Zahlenangaben. Letztere sind in der Zahlentafel 2 noch besonders zusammengestellt.

Die dynamische Löslichkeit ist im Abstreifer und im Waschöl allgemein für alle untersuchten Gasbestandteile bei 700 atm kleiner als bei 300 atm. Es muß also zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe bei 700 atm stärker gewaschen werden als bei 300 atm. Da die Unterschiede der H₂-Löslichkeit für 700 und 300 atm geringer sind als die der Kohlenwasserstoffe, so ergibt sich bei 700 atm ein nochmals vergrößertes H₂-Verlust durch Löslichkeit.

Für die Scholvenner Zahlen gilt, daß die dynamische Löslichkeit aller Gase mit steigender Temperatur abnimmt, vgl. Abschlamöl (ca. 400°) gegen Abstreifer (ca. 60°). Die Gelsenberger Löslichkeitszahlen sind für Abschlamm unsicher (Mitreißen von Kreislaufgas beim Entspannen?); hier empfiehlt sich erneute Prüfung. Die großtechnischen Daten Scholven widerlegen also die Theorie, daß der Löslichkeitskoeffizient des Wasserstoffs abweichend von dem aller anderen Gase mit steigender Temperatur zunimmt.

Es bestätigt sich die bekannte Beobachtung, daß die für die Stufenentspannung in Frage kommenden Werte (sog. statische Löslich-

1) Besprechungsberichte Dr. Krönig Gelsenberg v. 8.u.20.3. und Scholven v. 7.3.40.

1654/10

keit) durchweg höher liegen als die für die Gesamtentspannung in Betracht kommenden Werte der dynamischen Löslichkeit. Dabei sind die Unterschiede zwischen dynamischer und statischer Löslichkeit bei 700 atm meist größer als bei 300 atm.

gez. Regel

Hochdruckversuche
Lu 558

Zahlentafel 1. Löslichkeitawerte von Gasen der
Gas m³ bei 150 °C und 735 mm Hg

Kohleabstreifer m³ Gas/t wasserfr. Abstreifer

	Dynamische Löslichkeitswerte				Statische Löslichkeitswerte			Gesamt-Dr. at
	Gelsenberg	Berechn. Grundl. Lu	Scholven	Berechn. Grundl. Lu	Gelsenberg	Scholven	Berechn. Grundl. Lu	
	660	690	274	290	40	19	Ents. v. 700 g/t 26	
H ₂	0,08	0,08	0,084	0,08	0,183 (?)	0,11	0,10	
CO ₂ ¹⁾	0,23	1	1,89002 + H ₂ S	1,4	3,45	1,44 CO ₂ + H ₂ S	2,5	
O ₂	0,17	0,1	--	0,1	0,38	--	0,15	
N ₂	0,085	0,085	0,085	0,1	0,205	0,55	0,15	
O ₁	0,16	0,16	0,254	0,25	0,412	0,806	0,41	
O ₂	0,35	0,35	0,659	0,7	2,32	2,558	2,32	
O ₃	0,72	0,72	2,11	2,1	6,36	5,80	6,36	
O ₄	2,31	2,3	3,83	3,8	3,45 (?)	10,03	3,5	

1) CO₂-Löslichkeitswerte für die Berechnungsgrundlage sind auf wasserfreien Abstreifer bezogen. Für Gelsenberg fehlt eine Angabe, ob das Abstreifer-Wasser abgezogen wurde. Bei Scholven sind die CO₂-Werte nicht vergleichbar, da sie H₂S mit einschließen.

Löslichkeitswerte von Gasen der Sumpfphase bei 700 und 300 atm Gesamtdruck.
 bei 0 und 735 mm Hg

Schollen		Feststoffreies Abschlammschlamm m ³ Gas/t Öl				Waschöl m ³ Gas / t bezw. m ³ Öl				Statische Löslichkeitswerte	
Berechn. Grundl. Lu		Dynamische Löslichkeitswerte		Dynamische Löslichkeitswerte		Dynamische Löslichkeitswerte		Dynamische Löslichkeitswerte		Statische Löslichkeitswerte	
Schollen	Berechn. Grundl. Lu	Gelsenberg	Berechn. Grundl. Lu	Schollen	Berechn. Grundl. Lu	Gelsenberg d ₁₅ = 0,960	Berechn. Grundl. Lu	Schollen	Berechn. Grundl. Lu	Gelsenberg d ₁₅ = 0,960	Berechn. Grundl. Lu
Entsp. v. 700 auf											
26		665	690	276	290	m ³ /t	m ³ /m ³	m ³ /t	m ³ /m ³	m ³ /t	m ³ /m ³
	0,10	0,06	0,06	0,081	0,06	0,097	0,09	0,144	0,1	0,12	0,12
	2,5	0,134	0,5	0,65002 + H ₂ S	0,7	0,058 (?)	1,5	1,49CO ₂ + H ₂ S	1,8	0,66	4,0
	0,15	0,287 (?)	0,08	--	0,08	0,207	0,13	--	0,14	1,17	0,20
0,55	0,15	0,103 (?)	0,07	0,074	0,09	0,11	0,11	0,23	0,13	0,18	0,18
0,806	0,41	0,182 (?)	0,14	0,16	0,20	0,305	0,3	0,6	0,50	0,49	0,49
2,558	2,32	0,197	0,2	0,172	0,25	0,701	0,8	1,95	1,5	3,03	3
5,80	6,36	0,114 (?)	0,3	0,19	0,40	1,18	1,2	3,7	3,5	11,5	11,5
10,0	3,5	0,474	0,4	0,379	0,60	1,72	3,5	3,67 (?)	5,5	--	50

Angabe sind auf wasser-
 eine Angabe, ob das
 ...

Hochdruckversuche
Lu 558

Zahlentafel 2 a) Dynamische Löslichkeitswerte von Gasen
700 atm

Echleap- streifer	Bericht Dr. Hahn 934 v. 20. 2. 40			Dr. Frese v. 24.4.39	Dr. K v. 8. Gels
	Scholven III m ³ / t	Rheinbr. m ³ / t	Oberschles. m ³ / t	m ³ / m ³	m ³
H ₂	0,037	0,04	0,05	0,063	0,
CO ₂	0,08	0,8	1,2	4,94	0,
CO	0,04	0,045	0,1	0,152	0,
N ₂	0,04	0,045	0,08	0,066	0,
O ₁	0,13	0,15	0,2	0,178	0,
O ₂	0,35	0,35	0,75	0,364	0,
O ₃	0,63	0,63	1,6	0,645	0,
O ₄	2,0	2,0	2,3	0,985	2,
Abschlammöl (festfrei)	m ³ / t	m ³ /t	m ³ /t Abschlamm	m ³ Gas/ m ³ Entschl.	m ³
H ₂	0,0866	0,09	0,03	0,074	0,
CO ₂	0,524	0,4725	0,6	---	0,
CO	0,0762	0,0773	0,05	0,078	0,
N ₂	0,0762	0,129	0,05	0,086	0,
O ₁	0,152	0,1883	0,11	0,111	0,
O ₂	0,286	0,2740	0,20	0,098	0,
O ₃	0,305	0,3375	0,25	0,117	0,
O ₄	0,267	0,2682	0,40	0,171	0,
Waschöl	m ³ /m ³	m ³ /m ³	m ³ /m ³		m ³
H ₂	0,078	0,06	0,102		0,
CO ₂	1,3	1,3	2,12		0,
CO	0,083	0,08	0,136		0,
N ₂	0,083	0,08	0,119		0,
O ₁	0,28	0,31	0,314		0,
O ₂	0,80	0,80	1,02		0,
O ₃	1,2	1,2	1,61		1,
O ₄	3,5	3,5	2,38		7,

Leitfähigkeitswerte von Gasen der Sumpfphase.

634

300 atms							
Gas	Dr. Krönig v. 8.3.40 Gelsenberg	Vorschlag f. Berechn.- Grundlage	Dr. Hahn v. 20. 2. 40		Dr. Krönig v. 7.3.40	Vorschlag f. Berechn.- Grundlage	
m^3 / m^3	m^3 / t	m^3 / t	Scholven m^3 / t	Alb. Rohöl m^3 / m^3	Scholven m^3 / t	m^3 / t	
0,063	0,08	0,08	0,038	0,055	0,084	0,08	
4,94	0,23	1	---	---	1,89 CO ₂ + H ₂ S	1,4	
0,152	0,17	0,1	0,815	0,08	---	0,1	
0,066	0,085	0,085	0,03	0,08	0,0958	0,1	
0,178	0,16	0,16	0,215	0,35	0,254	0,25	
0,364	0,35	0,35	,17	1,90	0,659	0,7	
0,645	0,72	0,72	2,37	3,86	2,11	2,2	
0,985	2,31	2,3	9,24	9,5	3,83	3,8	
m^3 Gas/ m^3 Entschl.	m^3/t	m^3/t	m^3/t	m^3/m^3 Abtchl.	m^3/t	m^3/t	
0,074	0,06	0,06	0,094	0,094	0,081	0,06	
---	0,134	0,5	---	---	0,65 CO ₂ + H ₂ S	0,7	
0,078	0,287	0,08	0,14	0,14	---	0,08	
0,086	0,103	0,07	0,13	0,1	0,074	0,09	
0,111	0,182	0,14	0,27	0,27	0,16	0,20	
0,098	0,197	0,2	0,91	0,91	0,172	0,25	
---	0,114	0,3	1,27	1,27	0,19	0,40	
---	0,474	0,4	1,24	1,24	0,379	0,60	
m^3/t	m^3/m^3	m^3/m^3	m^3/m^3	m^3/m^3	m^3/t	m^3/m^3	
0,097	0,09	0,08	0,08	0,08	0,144	0,1	
0,058	1,5	---	---	---	1,49 CO ₂ + H ₂ S	1,8	
0,207	0,13	0,18	0,18	0,18	---	0,14	
0,11	0,11	0,11	0,11	0,18	0,213	0,13	
0,305	0,3	0,42	0,42	0,42	0,6	0,50	
0,701	0,8	2,43	2,43	2,43	1,95	1,5	
1,18	1,2	5,3	5,3	5,3	3,7	3,5	
7,72	3,5	15,0	15,0	15,0	3,67	5,5	

Zahlentafel 2b) Statische Löslichkeitswerte von Gasen der Sumpffphase bei Gesamtdrücken von 700 u. 300 atü.

m ³ /t Kohleab- streifer	700 at			300 at			Vorschlag für	
	Bericht Soholven III	Dr.Hahn 934 v. Rhein- br.	Gelsenb. Ober- schles. 20.2.40	Dr.Hahn v.20.2.40 Sohol- ven	Dr.Krönig v.8.3.40 Alb.Roh- öl	Soholven Dr.Krönig v.7.3.40		
Entspannung auf				40 at			19 at	Berechn. Grundl. der Stufen- entap. von 700 auf 26 at
H ₂	0,05	0,05	0,07	0,183	0,05	0,072	0,11	0,10
CO ₂	2,7	2,70	2,0	3,45	--	--	1,44 CO ₂ + H ₂ S	2,5
N ₂	0,08	0,08	0,12	0,38	0,10	0,10	--	0,15
O ₁	0,08	0,08	0,10	0,205	0,06	0,10	0,55	0,15
O ₂	0,43	0,43	0,4	0,412	0,43	0,50	0,806	0,41
O ₃	2,23	2,23	2,2	2,32	2,23	3,62	2,558	2,32
O ₄	4,56	4,56	4,6	6,36	4,56	7,4	5,80	6,36
O ₄	35	35	35	3,45	35	28,0	10,03	35
Wasch- öl	Entsp. auf			40 at				26 at
	m ³ /m ³	m ³ /m ³	m ³ /m ³	m ³ /m ³	m ³ /m ³	m ³ /m ³		
H ₂	0,1	0,1	0,119	0,12	0,1	0,1		0,12
CO ₂	4,7	4,7	4,0	0,66				4
CO	0,16	0,16	0,17	1,17	0,2	0,2		0,20
H ₂ O	0,16	0,16	0,136	0,18	0,13	0,2		0,18
O ₁	0,5	0,56	0,425	0,49	0,5	0,5		0,49
O ₂	3,2	3,20	2,72	3,03	3,2	3,2		3,0
O ₃	12,9	12,90	1,10	11,5	12,9	11,5		11,5
O ₄	50	43	42,5	--	50,0	45		50

TITLE PAGE

29. Zur Möglichkeit der Phenolgewinnung bei der
Kohlehydrierung.
Possibility for the production of phenol
in the hydrogenation of coal.

Frame Nos. 636 - 637

10. Januar 1940. Pf.

J. v. G. / Hartmann

Zur Möglichkeit der Phenolgewinnung bei der
Kohlehydrierung.

636

In der nachfolgenden Tabelle ist der Phenolgehalt bei der Hydrierung verschiedenster Braun- und Steinkohlen gerechnet auf Reinkohle und auf Ölgehalt, sowie die Zerlegung der Phenole, zusammengestellt.

Die Tabelle zeigt, daß bei jeder Kohle weitgehend unabhängig von O-Gehalt, O-Gehalt und Fahrweise der Bitumen-Mittelöl-Gewinn 5 - 8 % niedere (verwertbare) Phenole enthält. Bei Steinkohlen liegt dieser Anteil etwas höher als bei Braunkohlen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Isolierung der Phenole bei einigen Braunkohlen durch die Gegenwart größerer Mengen Ketone und Aldehyde bedeutend schwieriger als bei Steinkohlen ist.

Die angewandte destillative Zerlegung der Phenole gibt nicht ganz exakte Werte, sodaß aus den in der Tabelle hervortretenden Unterschieden der Zusammensetzung keine Schlüsse gezogen werden können.

gez. v. Hartmann
" W. Krönig
" Hirschberger

1. Tabelle.

Zhenolanfall bei der Hydrirung von Kohlen.

Kohle-Art	Braunkohlen				Steinkohlen				
	K 148 Ostelb. Kleinber- pich	K 149 Ostelb. Friedl.	K 48 Mittel- deutsche Elise	K 1135 Franz. Gardanne	K 241 Ruhr Brassert	K 1013 Ruhr Brassert	K 1152 Saar Luisenthal	K 1090 Ruhr Gelsenbg. (jung)	K 1086 Ruhr Gelsenbg. (alt)
% O in Reink.	68,5	69,2	72,0	75,0	32,0	82,0	83,0	83,9	86,8
% O " "	24,0	26,0	17,0	12,4	9,7	9,7	9,6	8,0	6,8
gefahren auf Druck at H ₂	Bi + Mi 250	Bi + Mi 250	Bi + Mi 250	Bi + Mi 250	Bi + Mi 250	Bi + Mi 250	Bi + Mi 600	Bi + Mi 600	Bi + Heizöl 600
Hochdruckgew. % v. Reink.	63	65	67	67	69	72	71	72	71
Prakt. Ölgew. % v. RK.	56	58	60	60	64	66	65	66	67
% Phenole im Bi + Mi a. RK.	11,7	9,3	10,8	7,5	8,5	9,1	8,6	10,5	4,3
Zusammensetz. d. Phenole									
Carbolsäure	7,5	7,1	5,4	17,5	3	8,6	12,5	5,5	12,9
o-Kresol	4,6	5,8	6,7	4,9	34	8,0	8,1	9,7	5,1
m-u-p-Kresol	8,3	15,2	9,4	18,6	18	8,7	21,4	19,8	16,9
Xylenole	4,6	18,4	11,8	12,6	45	15,4	14,4	13,0	15,7
höhere Phenole	75,0	53,6	66,6	46,4	18	59,3	43,6	52,0	49,4
Phenole C ₇ - C ₈									
% v. prakt. Ölgew.	5,3	7,3	6,0	6,7	7,3	5,6	7,5	7,6	3,2
Carbolsäure	1,6	1,1	1,0	2,2	0,4	1,2	1,7	0,9	0,8
o-Kresol	1,0	0,9	1,2	0,6	4,5	1,1	1,1	1,5	0,3
m-u-p-Kresol	1,7	2,4	1,7	2,3	2,4	1,2	2,8	3,1	1,1
Xylenole	1,0	2,9	2,1	1,6	2,4	2,1	1,9	2,1	1,0
Ofen	451	703	455	455	451	703	411	451	411
Datum	Jan./Febr. 35	März 35	Jan. 35	Febr./März 35	Mai 34	Jan. 35	Mai 39	Febr. 38	Mai 38

TITLE PAGE

III. 1. Polycyclische Aromaten aus Hydrierprodukten.
Polycyclic aromatics from hydrogenation
products.

Frame Nos. 638 - 653

vorwiegend hier noch eine ganze Reihe weiterer Stoffe entdeckt werden.

Grundsätzliches über die Gewinnung polycyclischer Aromaten durch Hydrierung.

Mittels der katalytischen Crackhydrierung lassen sich Erdöl, Teer und Kohle unter mehr oder weniger starker, von den Arbeitsbedingungen abhängiger Spaltung durch Anlagerung von Wasserstoff in asphaltfreie Kohlenwasserstoffe verschiedenen Molekulargewichtes überführen. Dabei besteht grundsätzlich die Möglichkeit, vorhandene polycyclische Systeme zu erhalten. So können z. B. aus Erdölcrackrückständen oder aus Steinkohlenteer auch solche Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Der Nachweis, daß es sich um Mehrringkörper handelt, ist häufig erst durch anschließende Dehydrierung möglich, sodaß die Hydrierung hier als eine Art Vorkaffinierung anzusehen ist. Ganz besonders gilt das für die Steinkohle, bei der man durch Hydrierung die unerwünschten asphaltartigen Substanzen sowie die sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen entfernen und kondensierte Ringsysteme gewinnen kann.

In der Praxis wird die Kohleverflüssigung zur Zeit vorwiegend zum Zwecke der Benzinerstellung betrieben. Dabei arbeitet man bekanntlich in zwei Stufen, und zwar in der ersten Stufe, der Sumpfphase, auf Mittelöl, das dann in einer zweiten Stufe, der Gasphase, in Benzin übergeführt wird. Die in der Sumpfphase entstehenden schweren, asphaltartigen Anteile dienen als Anreiböl und werden im Kreislauf geführt. Die Hydrierung läßt sich aber auch so leiten, daß neben Mittelöl und Benzin viel Schweröl, z. B. Heizöl, entsteht. Hierbei kann außer einem Teil des Schweröles auch das Mittelöl als Anreiböl für die Kohle verwendet werden. Schließlich läßt sich die Kohle auch zu asphaltreichen Produkten verflüssigen, indem man sie mit wenig Wasserstoff hydriert oder extraktiv mit Wasserstoff abgebenden Lösungsmitteln behandelt.

Im folgenden sollen die bei der normalen Verflüssigung auf mittel- und hohem Drucke anfallenden Produkte besprochen und die Beobachtungen über sie gegeben werden, die hier über die polycyclischen Aromaten gemacht wurden. Im Vergleich zu den Hoch- und Tiefdruckreaktionen läßt sich bei der Verflüssigung auf die Rolle bedingen eine größere Menge an Aromaten gewinnen. Hinsichtlich ihres chemischen Charakters ähneln die Kohlenverflüssigungsprodukte dem Teer, und wie bei diesem ist die Vielfalt der bisher isolierten Produkte nicht so groß wie beim Kokerteer. Es wird sich jedoch bei weiterer Untersuchung der unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen als voraussichtlich noch wesentlich erhöhen.

Bei der katalytischen Druckhydrierung wird mit Wasserstoffdrücken von 200 bis 750 atm gearbeitet. Dann liegt bei 450°C die Temperatur, wie auch bei der Gasphase-Hydrierung (Blich 19) das Gleichgewicht zwischen hydrierten und nicht-hydrierten Ringssystemen für die niedermolekularen Aromaten, wie Benzol, Toluol, Xylol usw., auf der Seite der hydrierten Stoffe. Für die höher kondensierten Verbindungen verschiebt es sich unter sonst gleichen Bedingungen, wie auch auf Grund allgemeiner Überlegungen zu erwarten, in der weiter zu Gunsten der Aromaten. So hat man bei der Hochdruckhydrierung des Gasphaseprodukts, das von etwa 100 bis 200°C siedet, rund 30% Aromaten; im Mittelöl, das bis 325°C siedet, sind weit größere Mengen Aromaten mit bis zu drei Ringen enthalten und im Schweröl herrschen die mehrkernigen Aromaten vollständig vor.

Will man auch den Aromatengehalt der niedrig siedenden Produkte weiter erhöhen, so kann man bei Drücken von 50 atm und darunter arbeiten. Gleichzeitig erhöht man die Temperatur auf 500°C und höher. Dann außer vom Wasserstoffdruck ist der Hydrationsgrad von der Reaktionstemperatur abhängig; höhere Temperatur verschiebt das Gleichgewicht zu Gunsten wasserstoffärmerer Produkte.

Bei der katalytischen Druckhydrierung in der Gasphase wird keineswegs eine völlige Einstellung des Aromaten-

Naphtalen-Gleichgewichten erreicht. Dies ist auch der Grund dafür, daß der Rohstoff einen so großen Einfluß auf den Charakter der Sumpfhaseprodukte hat. Wie weitgehend der Einfluß ist, zeigt die Hydrierung verschiedener Steinkohlensorten. Kohlenstoffreiche ältere Kohlen mit 87 % C liefern wasserstoffärmere Produkte als jüngere Kohlen mit 82 % C.

In Tabelle 1 ist der Wasserstoffgehalt von Druckhydrierungsprodukten aus verschiedenen Rohstoffen zusammengestellt; man sieht, daß dieser abhängig ist vom Rohstoff und bei Destillations- und Crackprodukten außerdem von der Gewinnungstemperatur. Der Wasserstoffgehalt der durch Hydrierung gewonnenen Mittelöle sinkt von 14,5 g H/100 g C beim Erdöl über 13,8 bei Crackrückständen bis auf 9,0 beim Hochtemperaturteer. Weiter geht aus der Tabelle hervor, daß die Schweröle aus den gleichen Rohstoffen wasserstoffärmer sind als die Mittelöle. In manchen

Tabelle 1

Wasserstoffgehalt von Druckhydrierungsprodukten
g H/100 g C

	Mittelöl 200-325°C	Schweröl (asphaltig) über 325°C
Erdöl, asphaltlos	14,5	13,0
Crackrückstand	13,8	12,0
Braunkohlenschwefel	13,8	12,5
Braunkohleverflüssigung	12,0	11,0
Steinkohlenurteer	11,0	9,5
Steinkohleverflüssigung	10,9	8,5
Hochtemperaturteer	9,0	7,8
<u>Zum Vergleich:</u>		
Destillatöle aus Hochtemperaturteer	6,9	6,1
Polyzyklische Aromaten	6,7 Naphtalin	6,4 Fluoren
		5,9 Anthracen
		5,2 Pyren

füllen wird der Unterschied im Wasserstoffgehalt noch dadurch verstärkt, daß das Schweröl bei der Klöckelandaufarbeitung durch Schwelung weiter dehydriert wird. Die Werte für die reinen polycyclischen Aromaten des entsprechenden Siedebereiches liegen jedoch in jedem Fall erheblich tiefer. Auch Mittelöl und Schweröl aus der wasserstoffarmen Hochtemperaturteer sind noch wasserstoffreicher als die ihren Hauptbestandteil bildenden mehrkernigen Aromaten.

Im Zusammenhang mit den gegebenen Gleichgewichtsbetrachtungen sei nochmals auf den Wasserstoffgehalt der Mittel- und Schweröle aus Steinkohlensochtemperaturteer hingewiesen. Während der Wasserstoffgehalt des Schweröles durch Hydrierung um $1,7 \text{ g H}/100 \text{ g C}$ (von 6,1 auf 7,8) zunimmt, steigt der des Mittelöles um $2,1 \text{ g H}/100 \text{ g}$ (von 6,9 auf 9,0) an.

Voraussetzungen über die Zusammensetzung der bei der Dampfphasenhydrierung von Steinkohle zu erwartenden Produkten lassen sich in gewissem Maße dadurch treffen, daß man den Wasserstoffgehalt von Fraktionen des Mittelöles und Schweröles aus der Steinkohlhydrierung mit den Wasserstoffwerten von bestimmten Kohlenwasserstoffen gleichen Siedebereiches vergleicht. Unter der großen Zahl der möglichen Stoffe dürfen natürlich nur diejenigen Körper berücksichtigt werden, deren Entstehung nach ihrer Konstitution wahrscheinlich und möglich ist. In der Tabelle 2 sind 14 von einigen derartigen Stoffe zusammengefaßt. Den gleichen Wasserstoffgehalt wie die Fraktionen der Steinkohlhydrierung besitzen demnach methylierte und teilweise hydrierte polycyclische Aromaten. In den Hydrierölen dieser Siedebereiche finden sich jedoch auch aromatische Stoffe; es müssen daher neben den Aromaten und den möglichen methylierten und teilweise hydrierten Körpern zweifellos noch wasserstoffreichere Stoffe vorhanden sein, deren höherer Wasserstoffgehalt den geringeren der reinen Aromaten ausgleicht.

Tabelle 2

Wasserstoffwerte von Fraktionen der Steinkohlhydrierung und von aromatischen Kohlenwasserstoffen.				
Fraktionen der Steinkohlhydrierung bei 460°C		Hydro- und Alkylverbindungen von Aromaten		
Siedebereich	g H/100 g C	Verbindung	Bruttoformel	g H/100 g C
290-320°C	10,0	Oktahydrophenanthren	$C_{14}H_{18} C_nH_{2n-10}$	10,8
		Tetramethylnaphthalin	$C_{14}H_{16} C_nH_{2n-12}$	9,6
320-350°C	9,2	Dimethyltetrahydrophenanthren	$C_{16}H_{18} C_nH_{2n-14}$	9,4
		Methyltetrahydroanthracen	$C_{15}H_{16} C_nH_{2n-14}$	9,0
350-395°C	8,7	Reten (Methylisopropylphenanthren)	$C_{18}H_{18} C_nH_{2n-18}$	8,4
		Dimethyltetrahydro-pyren	$C_{18}H_{18} C_nH_{2n-18}$	8,4
395-445°C	8,6	Tetramethylphenanthren	$C_{18}H_{18} C_nH_{2n-18}$	8,4
		Tetramethyldihydro-pyren	$C_{20}H_{20} C_nH_{2n-20}$	8,4

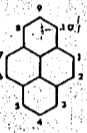

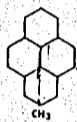


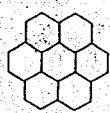
Die technische Gewinnung.

Die Gewinnung der polycyclischen Aromaten erfolgt aus geeigneten Hydrierprodukten vor allem durch fraktionierte Destillation und durch Kristallisation. Durch hohen Aromatengehalt zeichnen sich besonders die bei hoher Temperatur erhaltenen Öle aus. Bei den Sumpffaseprodukten handelt es sich in erster Linie um die Öle, die bei der Schwelung des Hydrierabschlammes anfallen. In der Gasphase wurden polycyclische Aromaten beispielsweise in der bei hoher Temperatur (z. B. bei 500°C und mehr) durchgeführten Aromatisierung erhalten. Auch aus anderen Hydrierölen wurden durch Nachbehandlung feste Aromaten gewonnen. Zum Beispiel ließ sich durch drucklose Behandlung mit Selen oder durch katalytische Dehydrierung bei niedrigem Wasserstoffdruck der Aromatengehalt von Steinkohlenölen erheblich steigern.

Die bisher in Hydrierprodukten hauptsächlich gefundenen Aromaten sind in Abbildung angegeben. Sie wurden mit Ausnahme des Pyrens aus technischen Produkten erstmalig von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft isoliert.

Abbildung 1

Einige mehrkernige Aromaten aus Hydrierprodukten

						
	Pyren	1,2-Dihydro-Pyren	4-Methyl-Pyren	4,9-Dimethyl-Pyren	1,12-Benz-Perylen	Coronen
	$C_{16}H_{10}$	$C_{16}H_{12}$	$C_{17}H_{12}$	$C_{18}H_{14}$	$C_{22}H_{12}$	$C_{24}H_{12}$
Mol. Gew.	202	204	216	230	276	300
C:H	1,06	1,08	1,07	1,08	1,06	1,05
Schmp	150°	132°	143°	230°	273°	432°
Sdp	371°	360°	384°	396°	500°	525°

Das Dihydropyren und die beiden methylierten Pyrene waren vor ihrer Auffindung in Hydrierabschlüssen noch unbekannt. Die Konstitution des Dihydropyrens wurde von E. H. Coulsen (J. Chem. Soc. 1937, 1298), die des Mono- und Dimethylpyrens im Werk Höchst der I. G. Farbenindustrie A. G. ermittelt. Benzperylene war von Clar (B. 65, 846) im Jahre 1932, Coronene in komplizierter Synthese von Scholl und Meyer (B. 65, 902) im gleichen Jahre laboratoriumsäßig dargestellt worden.

Pyren konnte aus dem Schweröl der Steinkohlhydrierung in besonders großer Menge, bis zu 20 %, neben wesentlich kleineren Mengen Coronene isoliert werden. Weiter ließ sich aus dem Schweröl der Steinkohlhydrierung durch Dehydrierung Pyren

in einer Menge bis zu 20 % bezogen auf das Schweröl gewonnen. Schließlich wurden auch aus den Hydrierprodukten von Braunkohle, Braunkohlenteer und Crackrückständen Pyren und Coronen erhalten.

Sin aus der Steinkohlehydrierung stammendes Schweröl entfällt nach einer Hydrierung mit festem Katalysator bei 600 atm und 450°C an polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, praktisch nur Coronen, da unter diesen Bedingungen die anderen, weniger hoch kondensierten Aromaten abgebaut werden.

Die Isolierung der mehrkernigen Aromaten aus den Hydrierprodukten erfolgt am besten durch fraktionierte Destillation in Vakuum und zwar insbesondere der beim Schleudern bzw. beim Schwelen des Schleuderrückstandes anfallenden Öle. Bei gut arbeitender Kolonne erhält man bei einmaliger Destillation 2^o-Fraktionen, aus denen Carbazol, Pyren, Methyl- und Dimethylpyren getrennt auskristallisieren. Durch Filtration und Waschen mit Benzol/Alkohol fallen die Kristalle sofort in fast reiner Form an. Das Dihydröpyren, das meist mit Pyren vermischt ist, wird durch Entfernen des Pyrens als Pikrat (in Tetrachlorkohlenstoff) gereinigt.

Benzopyren und Coronen können ebenfalls durch Vakuumdestillation der hochsiedenden Öle gewonnen werden. Bei 4 mm Hg destillieren diese Kohlenwasserstoffe bei etwa 340°C über, sind dann aber noch durch Harz verunreinigt. Durch Waschen mit Aceton oder Benzol erhält man Benzopyren und Coronen als reine Kristalle. Sie werden durch fraktionierte Kristallisation aus Xylol oder Dichlorbenzol voneinander getrennt.

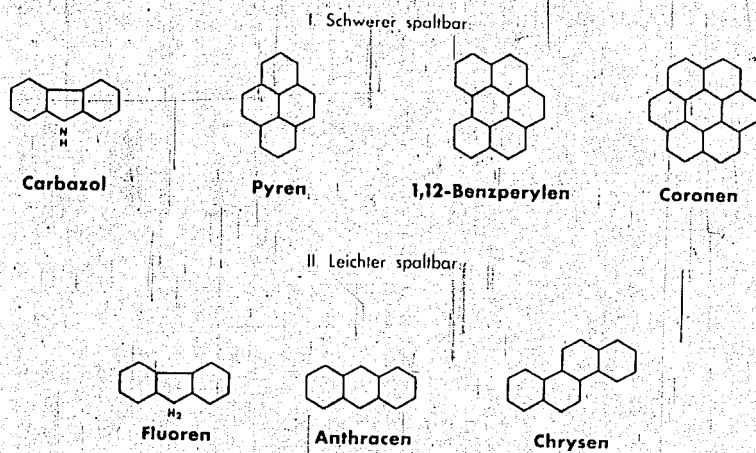
Statt durch Destillation kann man aus den über 400°C bei 760 mm siedenden Anteilen der Öle durch Verdünnen mit Benzol und Fällen mit Benzol Coronen und andere feste Stoffe abscheiden. Das Coronen muß dann noch durch Sublimation oder Kristallisation gereinigt werden. Von Asphalten läßt sich das Coronen auch mit Schwefelkohlenstoff oder Fyridin trennen, wobei die Abtrennung bei kleinen Coronenkonzentrationen verhältnismäßig schwierig ist.

Stabilität und katalytische Spaltung

Weniger häufig als die oben beschriebenen Aromaten mit vier und mehr kondensierten Ringen finden sich in Hydrierprodukten Stoffe wie Fluoren, Anthracen und Chrysen. Die selektive Bildung aromatischer Ringsysteme läßt sich auf konstitutionsbedingte Ursachen zurückführen. Die Gegenüberstellung in Abbildung 2 zeigt, daß Fluoren, Anthracen und Chrysen in ihren äußeren Ringen vier benachbarte OH-Gruppen tragen, während Pyren, Benzperylen und Coronen nur höchstens drei benachbarte OH-Gruppen besitzen. Unter den Bedingungen der katalytischen

Abbildung 2.

Unterschiedliche Beständigkeit mehrkerniger Aromaten bei der katalytischen Druckhydrierung

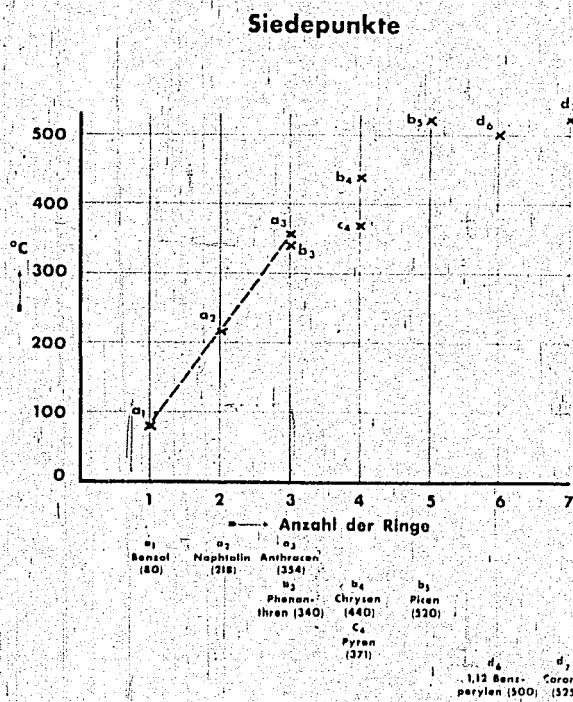


Druckhydrierung werden die Stoffe mit vier OH-Gruppen leichter gespalten und zu methylierten Benzolen und Naphthalinen abgebaut als die mit drei OH-Gruppen. Eine Ausnahme macht das Carbazol, das so beständig ist, daß es mit Hilfe der spaltenden Hydrierung von Anthracen getrennt werden kann. Letzteres wird dabei vollständig zu niedrigeren Kohlenwasserstoffen abgebaut, während das

Carbazol unverändert bleibt. Wahrscheinlich ist dieses Verhalten auf das Vorhandensein des Pyrrolringes zurückzuführen der sich bekanntlich unter sonst gleichen Bedingungen schwerer hydrieren läßt als ein Benzolring.

Die erwähnten schwer spaltbaren Stoffe heben sich gegenüber den leichter spaltbaren durch ihre kompaktere Struktur ab, die auch in anderen Eigenschaften in Erscheinung tritt. Zum Beispiel steigen die Siedepunkte der Aromaten vom Benzol über das Naphthalin zum Anthracen gleichmäßig an, während Phenanthren und dann Chrysen und Picen tiefer liegende Siedepunkte besitzen als nach ihrer Ringzahl zu erwarten wäre (Abbildung 3)

Abbildung 3.



Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei den dicht kondensierten Molekülen des Pyrens, des Benzperylens und des Coronens.

Um in die Stabilität derartiger Verbindungen einen Einblick zu erhalten, wurden in der I.G. Verbrennungswärmen einer Reihe von polycyclischen Stoffen bestimmt, die in der Tabelle 3 zusammengestellt sind¹⁾. Wie zu erwarten, sinkt die

Verbrennungswärmen.
(Bestimmungen in der I.G.)

Bezeichnung	Formel	Molgew. ber.	Verbrennungswärmen		
			Q _v bei konst. Volumen	Q _v bei konst. Volumen	Q _p bei konst. Druck
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	202,1	9294	1878,3	1879,8
1,2-Dihydropyren	C ₁₆ H ₁₂	204,1	9466	1932,0	1933,8
sym-Hexahydropyren	C ₁₆ H ₁₆	208,1	9771	2033,3	2035,7
Perhydropyren	C ₁₆ H ₂₆	218,2	10553	2302,7	2306,6
1,12-Benzperylen	C ₂₂ H ₁₂	276,1	9124	2519,1	2520,9
Coronen	C ₂₄ H ₁₂	300,1	8957	2688,0	2689,8
Perhydrocoronen	C ₂₄ H ₃₆	324,3	10359	3359,4	3364,8
" (isomeres)	C ₂₄ H ₃₆	324,3	10374	3364,3	3369,7













1) Die Verbrennungswärmen der Proben wurden in der kolorimetrischen Bombe aus V2A-Stahl unter einem Sauerstoffdruck von 30 atm bestimmt. Zur Ausschaltung von systematischen Fehlern wurden zwei Bombentypen, die übliche von Mengershoff und die von Janka und Kunkel, Köln, mit automatischer Dichtung, verwendet. Die Mehrzahl der Proben ließ sich in Pastillenform ohne Schwierigkeit verbrennen, jedoch trat bei einigen Versuchen durch Verspritzen von Substanz zunächst unvollkommene Verbrennung ein, was durch Zerbrechen der großen Pillen in drei bis vier Stücke und, wenn nötig, Benetzen mit einer kleinen Menge Paraffinöl von bekannter Verbrennungswärme beseitigt werden konnte. Es wurde jeweils das Mittel aus mindestens drei Bestimmungen genommen, wenn der mittlere Fehler unter ± 1 % lag.

Verbrennungswärme pro Gramm mit abnehmendem Wasserstoffgehalt.

Aus den Verbrennungswärmen wurden die Bildungswärmen pro Mol und Gramm der Stoffe (fest) ¹⁾ berechnet. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 4, in die außerdem die Kristallformen eingetragen sind.

Tabelle 4.

Bildungswärmen von Aromaten.

Verbindung		Kristallform	Bildungswärme in kcal	
			pro Mol	pro g
Benzol (fest) C ₆ H ₆		rhombisch	-11,3	-0,145
Naphthalin C ₁₀ H ₈		Tafeln monoklin	-16,0	-0,125
Acenaphthen C ₁₂ H ₁₀		Nadeln rhombisch	-19,9	-0,129
Fluoren C ₁₃ H ₁₀		Blättchen	-19,3	-0,116
Phenanthren C ₁₄ H ₁₀		Tafeln monoklin	-23,1	-0,13
Anthracen C ₁₄ H ₁₀		Tafeln monoklin	-27,6	-0,155
Pyren C ₁₆ H ₁₀		Tafeln Blättchen monoklin	-29,0	-0,140
Chrysen C ₁₈ H ₁₂		Tafeln rhombisch	-34,6	-0,152
Perylen C ₂₀ H ₁₂		Plättchen	-39,4	-0,156
Benzoerylen C ₂₂ H ₁₂		Tafeln	-37,1	-0,134
Coronen C ₂₄ H ₁₂		lange, dünne Nadeln	-17,4	-0,050

1) Zur Aufteilung der Bildungsenergie in Anteile, die von chemischen und Assoziationskräften (Gitterenergie) herühren, muß man noch die Sublimationswärmen kennen. Derartige Messungen sind in Bearbeitung.

Bei den Bildungs- ΔH pro Mol zeigt sich ein ziemlich gleichmäßiges Ansteigen des negativen Wertes mit der Zahl der Ringe und der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome bis zum Perylen, dann aber eine Abnahme zum Benzperylen und schließlich ein extrem niedriger Wert bei dem vollständig symmetrisch gebauten Coronen. Demnach muß das Coronen ein außerordentlich stabiler Körper sein.

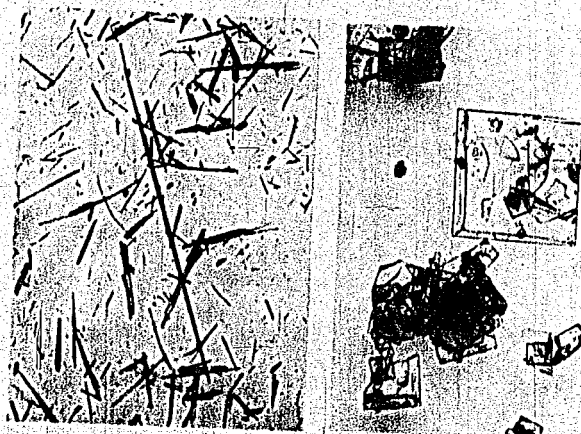
Deutlicher ist noch der Hinweis auf die Beständigkeit der betreffenden Stoffe bei den Bildungswärmen pro Gramm (Division durch das Molgewicht). Man erkennt eine Zunahme der Beständigkeit vom Benzol zum Naphthalin sowie die größere Stabilität des Phenanthrens gegenüber dem Anthracen und im allgemeinen ein Absinken der Stabilität mit wachsender Ringzahl bis zum Perylen. Viel stabiler ist dann das Benzperylen, das zwischen Naphthalin und Benzol steht; endlich zeigt das Coronen wieder einen extremen Wert der Bildungswärme: er beträgt nur rund ein Drittel von dem des Benzols.

Die Kristallformen zeigen in der ganzen Reihe der hier erwähnten Aromaten, ihrer ebenen Struktur gemäß, Tafeln oder Blättchen; eine Ausnahme macht wiederum das in Nadeln kristallisierende Coronen. Nach der üblichen Strukturvorbildung muß man zwar annehmen, daß es auch eben gebaut ist; offenbar besitzt es aber im Gegensatz zu den übrigen Aromaten aus der Ebene herausragende Restvalenzen. Der auffallende Unterschied der Kristallformen zweier chemisch so ähnlich konstituierter Körper wie Benzperylen und Coronen ist in der Mikrophotographie besonders augenfällig (Abbildung 4).

Allerdings finden wir auch beim Acenaphthen nadelförmige Kristalle, doch liegt hier ein durch die Struktur bedingter Sonderfall vor. Während der Atomabstand in einer aliphatischen C-C-Bindung $1,54 \text{ \AA}$, in einer aromatischen $1,4 \text{ \AA}$ beträgt, finden wir als Abstand der beiden C-Atome der CH_2 -Gruppen im Acenaphthen $2,01 \text{ \AA}$. Diese Atome sind also wegen der Starrheit des Naphthalin-Gerüsts, an dem sie in peri-Stellung haften, trotz

Abbildung 4

Vergleich der Kristallformen



Coronen 1,12 Benzperylene
(50 fach vergr.)

ihrer Verbundenheit extrem weit voneinander entfernt, sodas auch hier vermutlich abnorme Restvalenzen auftreten.

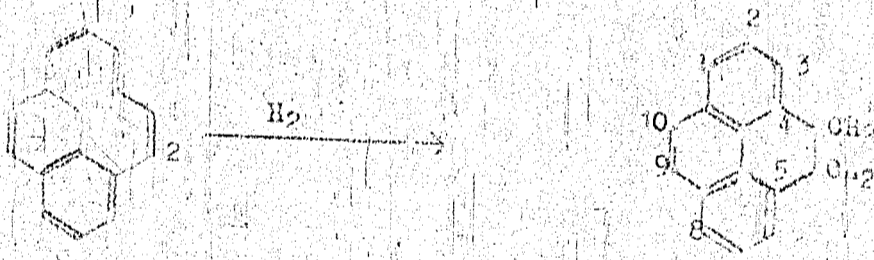
Einem weiteren Einblick in die Stabilität der mehrkernigen Aromaten unter den Bedingungen der Druckhydrierung gibt die Betrachtung der Hydrierungswärmen. Während die olefinische Doppelbindung Hydrierungswärmen von etwa +26 bis +33 kcal pro Mol aufweist, liegt die mittlere Wärmetönung für die Hydrierung aller Doppelbindungen in Aromaten bei etwa 15 kcal pro Mol. Man muß jedoch beachten, das bei der Wasserstoffanlagerung an Aromaten die Aufrichtung der ersten (aromatischen) Doppelbindung in einem Kern ganz besonders hohe Energien erfordert; so ist die Wärmetönung für die Hydrierung der ersten Doppelbindung in Benzol sogar negativ, nämlich -5,6 kcal, im Naphthalin nur +1,8, wogegen die Anlagerung des zweiten (und gegebenenfalls dritten) Wasserstoffmoleküls Hydrierungswärmen von der Größe der bei Olefinen auftretenden zeigt, nämlich beim

152

Benzol 26,5 und 29,9, bei Naphthalin 25,9 kcal.

Bei Naphthalin tritt dieser Effekt ein zweites Mal auf bei der Hydrierung des zweiten aromatischen Ringes. Bei der Hydrierung der dritten Doppelbindung (Naphthalin zu Hexalin) tritt wiederum eine Normierung von nur +1,5 kcal auf, während die Hydrierwärmen für die beiden letzten Doppelbindungen +25 und +22 kcal betragen.

Das ist der Grund, warum Dihydroaromaten bei katalytischer Hydrierung in allgemeinen nicht saßbar sind. Eine Ausnahme bildet das Xanthin die Normierung für die Hydrierung der ersten Doppelbindung beträgt +14,3, die mittlere für alle sechs Doppelbindungen +14,9. Hierdurch wird die Auffindung von Dihydroxyron in dem Produkt der katalytischen Hydrierung verständlich. Genauso ist erklärbar, daß die Hydrierung durch, daß diese in 1,2-Stellung des Pyren erst stattfindende Hydrierung noch ein normales, vollaromatisches Verhalten zeigt, während die 0-Atome 4 und 5 durch eine CH_2-CH_2 -Brücke verbunden sind.



Bei Xanthin findet man für die mittlere Hydrierwärme aller Doppelbindungen den ungewöhnlich niedrigen Wert von nur 12 kcal pro Mol, eine gewisse Erklärung für die große Saßbarkeit des interessanten Stoffes gegen Hydrierung.

TITLE PAGE

2. Über das Coronen.
Coronen.

Frame Nos. 654 - 673

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Fischer

Über das Coronen.

Bestenfalls

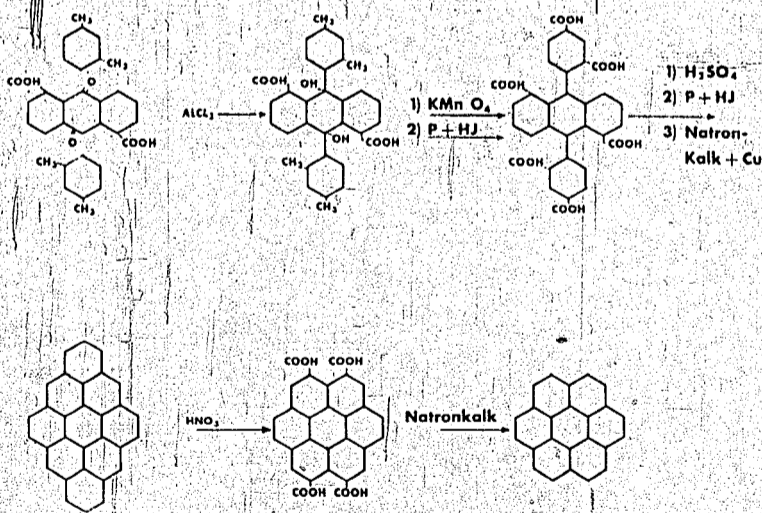
H. J. fürst
Hindenburg
Pflanzmann
Schiffman

Das Coronen oder in anderer Bezeichnung Hexabenzobenzol
oder Dibenzperylene hat als hochkondensierter Kohlenwasserstoff mit
7 Ringen immer grosses Interesse erregt. Es lag ja auch ein beson-
derer Reiz darin, gerade diesen Kohlenwasserstoff wegen seiner
symmetrischen Bauweise zu studieren. Deshalb haben in den früheren
Jahren verschiedene Forscher versucht, das Coronen durch Synthese
zu gewinnen. Z.B. im Jahre 1931 J.v. Braun und E. Weissbach¹⁾,
ferner E. Clar und H.D. Wallenstein²⁾. Im Jahre 1932 gelang es
R. Scholl und K. Meyer diesen Kohlenwasserstoff in sehr kompli-
zierter Synthese darzustellen, ausgehend vom Anthracen und Xylo-
molekülen³⁾.

Abbildung 1.

Synthese von Coronen (Schema)

nach Scholl und Meyer



- 1) B 64, 1787 (1931)
- 2) B 54, 2076 (1931)
- 3) B 65, 902 (1932)

Diese Synthese verläuft über 14 verschiedene Zwischenprodukte. Das Schema der Synthese soll hier nur in einzelnen charakteristischen Reaktionsstufen ganz kurz angedeutet werden (Abbildung 1). Ausgangsprodukt war Anthrachinon-1,5-dicarbonsäurechlorid und 2 Mol m-Xylol. Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid erhält man 9,10-Dim-xylol-9,10-dioxy-9,10-dihydroanthracen-1,5-dicarbonsäure. Durch Oxydation und Reduktion entsteht die Hexacarbonsäure. In einigen weiteren Reaktionen, durch Ringschluss usw. kommt man zum anti-peri-Dibenzocoron. Schliesslich kann hieraus durch Oxydation über die Tetracarbonsäure des Coronens das Coronen selbst gewonnen werden.

Im Jahre 1935 gelang es im organischen Laboratorium der Hochdruckversuche der I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen-Opau, erstmalig, das Coronen aus Druckhydrierungsprodukten, also aus technisch anfallenden Produkten, zu isolieren. So wurde dieser interessante Kohlenwasserstoff, der, wie Scholl einmal später erwähnte, als synthetisches Produkt das Gramm mehrere Tausend Mark gekostet hatte, jetzt in weit grösseren Mengen zugänglich und kann auch technisch gewonnen werden.

Im Rahmen unserer Arbeiten auf dem Hydriergebiet interessiert uns zunächst in der Hauptsache die Hydrierung des Coronens und dann beim Studium der Zusammensetzung der Druckhydrierungsprodukte auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Hydrocoronene.

Zunächst soll jedoch der Kohlenwasserstoff selbst näher beschrieben und eine kurze Wiederholung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, soweit sie bereits bekannt sind, gegeben werden. Das Coronen kristallisiert in blaßgelben, äusserst feinen langen Nadeln von Schmelzpunkt 432° (korr.). Der Siedepunkt liegt

bei 760 mm bei 525° und zwar lässt sich der Kohlenwasserstoff bei dieser Temperatur unzersetzt destillieren. Die Löslichkeit in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol usw. ist in der Kälte äusserst gering, ca. 0,1 %. In den siedenden Lösungsmitteln ist die Löslichkeit etwas grösser, sodass Coronen aus Xylol oder noch besser aus o-Dichlorbenzol umgelöst werden kann.

Auffallend ist die leichte Sublimierbarkeit des Coronens. Diese Eigenschaft des Kohlenwasserstoffs kann sich in der Technik sehr störend auswirken. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie beim Naphthalin, das wegen seiner leichten Sublimierbarkeit mit Gasen mitgerissen wird und sich dann in den Gasleitungsrohren an den Rohrwandungen absetzt. Ebenso sublimiert auch Coronen bei der Destillation von Hydrierölen mit den niedriger siedenden Öldämpfen leicht über. Im Kondensat kristallisiert dann das Coronen wegen seiner schweren Löslichkeit im Öl leicht aus und kann so zu Verstopfungen Anlass geben.

Wegen seines hohen Siedepunktes und seines hohen Molekulargewichtes reicht Coronen in das Gebiet der Asphalte hinein und verhält sich auch in gewisser Hinsicht ähnlich wie diese Substanzen. So wurde z.B. aus einem Schwelöl, das bei der Steinkohleverflüssigung anfiel, 1,1 % Asphalt mit Normalbenzin ausgefällt; dieser "Asphalt" bestand zu 25 % aus Coronen. Auch die Adsorptionsfähigkeit an aktive Stoffe wie Tierkohle oder Bleicherden ist beim Coronen fast ebenso gross wie bei den Asphalten.

Das technisch gewonnene Coronen ist stark gelb gefärbt. Diese Färbung ist mitbedingt durch Spuren einer Begleitsubstanz, das sogenannte Chrysogen des Kohlenwasserstoffs. Die Natur dieses Chrysogens ist noch unbekannt. Vielleicht ist es auch ein interme-

gelb gefärbter Kohlenwasserstoff; so wie das Naphthalen, das als Chrysogen des Anthracens und Chrysens bekannt ist, diese Kohlenwasserstoffe gelb färbt. Die Entfernung dieser Spuren Begleitsubstanz des Coronens ist äusserst schwer. Auch durch selektive Adsorption mit aktiver Tonerde kommt man nur schwer zum Ziel. Durch Hydrierung und anschliessende Dehydrierung kann man das Chrysogen zerstören.

Im übrigen zeigt das Coronen im ultravioletten Licht als feste Substanz eine stark gelbgrüne, in Lösung eine blaue Fluoreszenz. Zur Chemie des Coronens wäre noch zu erwähnen, dass der Kohlenwasserstoff durch heisse Schwefelsäure sulfuriert werden kann. Durch Einwirkung von Halogenen entstehen halogenierte Produkte. Mit Oxydationsmitteln bilden sich chinonartige Stoffe. Die Farbstoffe, die Coronen als Grundlage haben, zeichnen sich besonders durch gute Echtheiten aus.

Im Zusammenhang mit den Hydrierversuchen soll zunächst die Konstitution des Kohlenwasserstoffes diskutiert werden (Abbildung 2).

Abbildung 2.

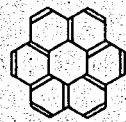
Zur Konstitutions-Formel des Coronens



I



II



III



IV



V



VI

Für die Verbindung $C_{24}H_{12}$ sind eine ganze Reihe von Formeln konstruierbar, z. B. I - VI. Ein innerer Ring ist von einem äußeren umgeben und beide sind miteinander durch eine Art Speicher verbunden. In I und II sind es einfache, in III Doppelspeicher; IV - VI sind gemischte Typen. Alle Formeln unterscheiden sich voneinander nur durch die Anordnung der Bindestriche, also der Elektronenpaare (jeder Strich ist ein Elektronenpaar). Wir wissen heute, dass in allen Fällen, in denen man mehrere Formeln konstruieren kann, die sich voneinander nur durch die Elektronenverteilung unterscheiden, in denen aber die Atomreihenfolge die gleiche ist, den verschiedenen Formeln kein realer Sinn zukommt, d. h. es gibt keine wirklichen isomeren Individuen I - VI, sondern nur ein einheitliches Coronen und obige Formeln sind nur Symbole, die den wirklichen Bindungszustand des Coronens eingrenzend beschreiben.

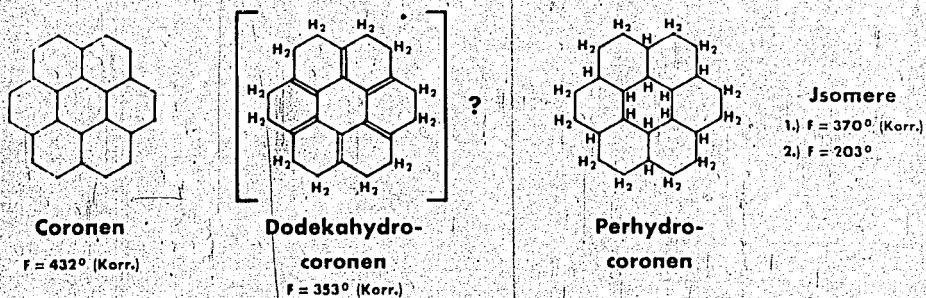
Man spricht hier bekanntlich von einer quantenmechanischen Resonanz bzw. Mesomerie zwischen Grenzzuständen, die man sich als sehr rasche Oszillation vereinbildlichen kann. Solche mesomeren Systeme sind energiereicher als sich für jede Grenzformel berechnet. Die Grenzformeln können indes als Reaktionsformeln auftreten. Es ist also durchaus möglich, dass sich die eine oder andere Formel "in Form ihrer Umsetzungsprodukte fassen" lässt, ohne dass damit etwa bewiesen wäre, dass die betreffende Formel die einzig richtige ist. Wenn man also z. B., wie später gezeigt wird, durch vorsichtige Hydrierung des Coronens eine Dodekahydroverbindung, deren Formel sich z. B. in einer in Abbildung 3 dargestellten Weise schreiben lässt, erhält, so hat hier das Coronen nach Formel III reagiert. Es ist aber zu vermuten, dass Formel III die Eigen-

schaften des Coronens im allgemeinen nicht wiedergibt. Formel I und II mit den einfachen Spalten und dem Kranz der konjugierten Doppelbindungen dürften begünstigter sein. Im Hinblick damit erhält man bei der Hydrierung des Coronens nur sehr schwer Zwischenstufen; es erfolgt im wesentlichen sofort Perhydrierung, ganz ähnlich wie bei dem symmetrisch gebauten Benzol, bei dem bei der direkten Hydrierung mit Wasserstoff unter Druck das Di- und Tetrahydrobenzol nicht gefasst werden und man gleich zum Hexahydrobenzol gelangt.

Es wurde also zunächst die Perhydrierung des Coronens durchgeführt. Ungünstig ist hierbei die schwere Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes. Wir wählten eine Aufschlammung des Coronens in 5-facher Menge Decalin. Als Kontakt diente Wolframsulfid. Der Wasserstoffpartialdruck war 500 oder 600 atm, die Temperatur 270°C . (Selbstverständlich tritt bei 450°C und darüber selbst unter hohem Wasserstoffdruck wieder Dehydrierung des hydrierten Coronens ein.)

Abbildung 3.

Zur Hydrierung von Coronen



Das so in einer Stufe hergestellte perhydrierte Coronen ($C_{24}H_{36}$) kristallisiert aus Benzol in langen feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt $370^{\circ}C$ (korr.). Es siedet bei $430^{\circ}C$ und ist gegen Schwefelsäure auch in der Hitze unempfindlich. Durch Erhitzen mit Selen bei $360^{\circ}C$ wird Coronen zurückgebildet.

Bei dem perhydrierten Coronen (Abbildung 3) sind zahlreiche Isomere möglich. So konnte z.B. bei der Aufarbeitung des bei der Hydrierung von Coronen anfallenden Reaktionsproduktes aus der Mutterlauge ein isomeres perhydriertes Coronen gefasst werden. Dieses ist in Benzol besond. leichter löslich als das in der Hauptsache anfallende hydrierte Produkt. Es sind ebenfalls weisse, aber mehr mattweis. Nadeln vom Schmelzpunkt $203^{\circ}C$. Auch dieses Produkt wurde mit Selen wieder zu Coronen dehydriert. Das Anfallverhältnis der beiden Isomeren vom Schmelzpunkt $370^{\circ}C$ (korr.) und Schmelzpunkt $203^{\circ}C$ ist da. 10 : 1. Einen etwas grösseren Prozentsatz an niedrigschmelzendem Produkt kann man gewinnen, wenn man als Hydrierungskataly-

ator einen Kontakt wählt, der Nickel enthält¹⁾.

Versuche, durch Änderung der Versuchsbedingungen nur teilweise hydriertes Coronon zu erhalten, verliefen zunächst negativ. Man erhielt immer nur ein Gemisch von unverändertem und perhydriertem Coronon. Mit einem sulfidischen Nickelkatalysator gelang es zuerst, ein teilweise hydriertes Produkt zu gewinnen. Gessen Elementar-Analyse genau auf das Dodekahydro-

- 1) Mit Nickel als Kontakt scheinen bei der Hydrierung von polycyclischen Aromaten vorzugweise die niedriger schmelzenden Isomeren zu entstehen. Dies zeigt sich besonders ausgeprägt bei der Perhydrierung von Pyren. Mit Nickel als Katalysator wurde im Ammoniakwerk Merseburg gearbeitet; ferner liegen hierüber Arbeiten von Ituo Kagehira vor (C 1932, I, 1359). Hierbei entsteht in der Hauptsache ein flüssiges perhydriertes Pyren vom Kp. 750 = 290-310°; daneben in geringer Menge ein festes Isomeres vom Schmelzpunkt 88-89°. Wir hydrierten dagegen Pyren mit Wolframsulfid als Katalysator und erhielten als neues Isomeres fast nur ein festes Produkt und zwar glasklare prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 104°; daneben in Spuren ein weiteres Isomeres, mattweisse Nadeln, vom Schmelzpunkt 67°.

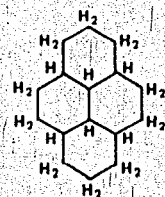
Abbildung 3a.

Zur Hydrierung von Pyren



Pyren

F = 150°



Perhydro-pyren

Isomere

1. Kp ₇₄₀ = 290-310°	Ni
2. F = 88-89°	
3. F = 104°	WS ₂
4. F = 67°	

coronen stimmt ($C_{24}H_{24}$). Es kristallisiert in kleinen gelben quadratischen Platten und hat den Schmelzpunkt 353° (korr.). Es bildet kein Pikrat. Während Coronen in heisser Schwefelsäure eine schöne grüne Färbung gibt, mit blauer Fluoreszenz, gibt dieses Dodekahydro-coronen eine blutrote Färbung mit roter Fluoreszenz. Dieses Dodekahydro-coronen ist allerdings im Reaktionsprodukt neben unverändertem und perhydrierten Coronen nur in äusserst geringen Mengen vorhanden. Wenn man die in Abbildung 3 erwähnte Formel des Dodekahydro-coronens in Betracht zieht, so erscheint dieses Produkt wenig stabil. Es wird anscheinend sehr leicht weiterhydriert.

Abbildung 4.

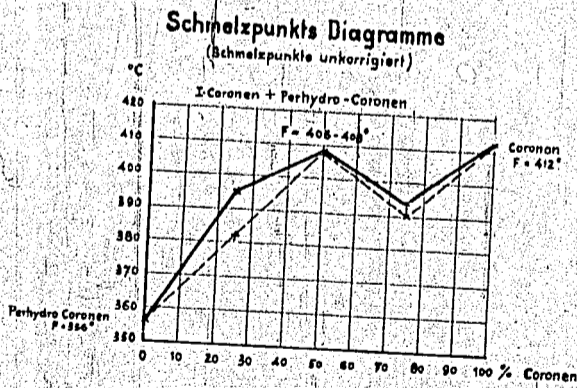
**Eigenschaften von Coronen
und dessen Hydrierungsprodukte**

	Formel	Schm.-P. (korr.)	Sdp. 760 mm	Pikrat	Heiße H_2SO_4
Coronen	$C_{24}H_{12}$	432°	525°	308°	grün; blaue Fluoresc.
Dodekahydro-Coronen	$C_{24}H_{24}$	353°		kein Pikrat	rot; rote Fluoresc.
Perhydro-Coronen	$C_{24}H_{36}$	370°	500°	"	wird nicht ange- griffen
Isomeres-Perhydro- Coronen	$C_{24}H_{36}$	203°	500°	"	"
Molekülverbindung Coronen + Perhydro- Coronen 1 : 1	$C_{24}H_{24}$	428°		"	"

In Abbildung 4 sind die Eigenschaften des Coronens und der hier besprochenen Hydrierungsprodukte zusammengestellt, dazu die einer Molekülverbindung, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll:

Das perhydrierte Coronen bildet mit Coronen eine sehr stabile Molekülverbindung. Wenn man beide Komponenten im Verhältnis 1:1 mischt und diese Mischung aus Äther kristallisieren lässt, so fällt die Molekülverbindung in Form von dicken Nadeln an von Schmelzpunkt 405-408° (unkorr.). Diese Molekülverbindung ist so fest, dass das Coronen, das ein Auszug schwer löslichen Pikrat bildet, mit Pikrinsäure nicht aus diesem Komplex herausgeholt wird. Wenn also bei der Hydrierung von Coronen ein Reaktionsgemisch unverändertes Ausgangsprodukt und perhydriertes Coronen vorliegt, mithin also auch die Molekülverbindung, so kann man sehr leicht getäuscht werden in der Annahme, dass ein Dodekahydro-coronen vorliegt, da ja die Elementar-Analyse genau auf die Verbindung stimmt.

Abbildung 5.



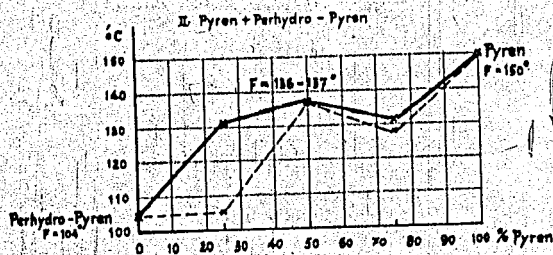
Diese Molekülverbindung zeigt sich auch sehr deutlich, wenn man die Diagramme der Schmelzpunkte (unkorr.) der Einzelkomponenten aufnimmt (Abbildung 5). Die Kurve der Mischschmelzpunkte von Coronen Schmelzpunkt 412° und perhydriertem Coronen Schmelzpunkt 350° zeigt ein deutliches Maximum bei der Mischung 1:1, also der Komplexverbindung, mit einem Schmelzpunkt von $406-408^{\circ}$. Diese gibt wieder in üblicher Weise mit den Einzelkomponenten Schmelzpunktsdepressionen¹⁾.

Eine andere besondere Eigenschaft des perhydrierten Coronens ist die, dass diese Substanz in Verbindung mit ca. 2 % Coronen eine starke Phosphoreszenz zeigt, also bei kurzer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, Tageslicht oder künstlichem Licht stark orangegelb nachleuchtet. Es ist dies eine ähnliche Erscheinung, wie bei den Kristall-Phosphoren z.B. des Zinkulfids.

- 12 -

1) Eine ganz ähnliche Erscheinung zeigt sich beim Pyren, Schmelzpunkt 150° C in Mischung mit perhydriertem Pyren, Schmelzpunkt 104° C. Das Schmelzpunktdiagramm (Abbildung 6) zeigt auch hier deutlich eine Molekülverbindung vom Schmelzpunkt $136-137^{\circ}$ C. Diese Komplexverbindung zerfällt jedoch wieder leicht in ihre Komponenten.

Abbildung 6.



Hier müssen in den Sulfidkristallen Spuren von Schwermetallsulfiden eingebaut sein. Die Phosphoreszenz des mit Coronen verunreinigten perhydrierten Coronens ist an den kristallinen Zustand der Substanz gebunden; man lässt beide Komponenten aus Lösungsmitteln auskristallisieren oder aus dem Schmelzglas erstarrten. Interessant ist diese Verbindung ferner darin, dass sie in kurzwelligem Licht blau fluoresziert (aufleuchtet), dagegen in orangegelber Farbe nachleuchtet. Erhitzt man die Substanz, so schlägt bei 74°C die Farbe des Nachleuchtens reversibel in blau um, offenbar wegen einer Modifikationsänderung. Die Dauer dieser Lichterscheinung beträgt ca. 1 - 2 Minuten, also eine für die Phosphoreszenz einer organischen Substanz lange Zeit.

Bei diesen zuletzt erwähnten Erscheinungen, der relativ starken Molekülverbindungen und der Phosphoreszenz spielen möglicherweise die Wasserstoffatome, die im Inneren des hydrierten Moleküls eingebaut sind, beim Coronen an inneren Benzolkern, beim Pyren an der inneren Doppelbindung, eine besondere Rolle (Wasserstoffbrücken).

gez. B o e n t e

Hochdruckversuche
Nr. 558

Handwritten notes:
Aromatisierung
Führung
Kupfer

668

18.9.1941 12/2

Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmitteln
mit wechselnden Dampfbenzinsätzen bei 600 atm über
einen Bleicherdekontakt.

Zusammenfassung:

In einem 30-tägigen Versuch wurde im Anschluss an die Prüfung des Kontaktes 8246 (6108, 5 GrZ₃, 2 WC₃) Steinkohleverflüssigungsmittel mit wechselnden Dampfbenzinsätzen bei 600 atm aromatisiert. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Tabella 1.

Ausgangsgut	P 1271 P 1305 64:36	P 1271+ P 1305 60:40	P 1271+ P 1305 40:60	P 1271+ P 1305 20:80	P 1271+ P 1305 ohne
Rückführung	1 : 1	3 : 2	3 : 2	3 : 1	9 : 1
B-St. % bis 160° im Spritzprodukt	0	21	24	49	72
160° Benzin					
Konzentration	47	59	62	79	90
Leistung	0,60	0,87	0,70	0,90	1,02
Neuleistung	0,60	0,44	0,43	0,35	0,20
% Vergasung/Ri + Verg.	12,9	10,9	13,5	9,4	9,4
% bis 100°	31	44	48	62	71
Gew. % Aromaten	36	30	26	20,5	18,5
O.Z. Kot. Meth. (I.G. Mot.)	75	72,5	73,5	79,5	89
O.Z. H.M. + 0,12 Pb (I.G. Mot.)	89	89	89,5	80,5	92

Bei konstantem Durchsatz 1,5 und konstanter Temperatur 26,5 konnte mit steigendem Sumpfbenzinzusatz festgestellt werden:

- a) eine Abnahme der Aromatenkonzentration im Benzin,
- b) eine Abnahme der Benzinneuleistung,
- c) ein Ansteigen der Gesamtbenzineleistung und der Vergasung bezogen auf die Benzinneuleistung,
- d) eine Abnahme der Gesamtvergasung,
- e) eine Zunahme der bis 100° siedenden Anteile,
- f) eine stetige Senkung des B-Mittelblendpunktes.

Bei den Oktanzahlen der Benzine hat sich keine klare Abhängigkeit von Sumpfbenzingehalt des Einfüllproduktes ergeben; es konnte nur festgestellt werden, daß die Grundoktanzahl nach der Motor-Methode bei Mitverarbeitung von Sumpfbenzin schlechter wird und die Bleiempfindlichkeit steigt. Der Anilinpunkt des B-Mittelöls zeigt nur geringe Schwankungen. Die erhaltenen Benzine sind testgerecht, die Jodzahlen gut. Die Aromatenverteilung im Gesamtdestillat ist aus den Anilinpunktkurven (Abb. 3) ersichtlich. Ein Unterschied in der Aromatenverteilung ist nur in den Fraktionen bis 170° festzustellen. Der Sumpfbenzineinfluss bei der 600 atm Aromatisierung ist dem Sumpfbenzineinfluss bei der 300 atm Aromatisierung völlig analog. (Vgl. Ber. Tro/R 18 888 1 v. 23. Juni 1941.)

Gemeinsam mit Dr. v. Fünser
 Dr. Peters " Fürtt
 " Graßl " Meier
 " Günther " Dehn
 " Rötter

gez. Trofimow

Einspritzprodukte.

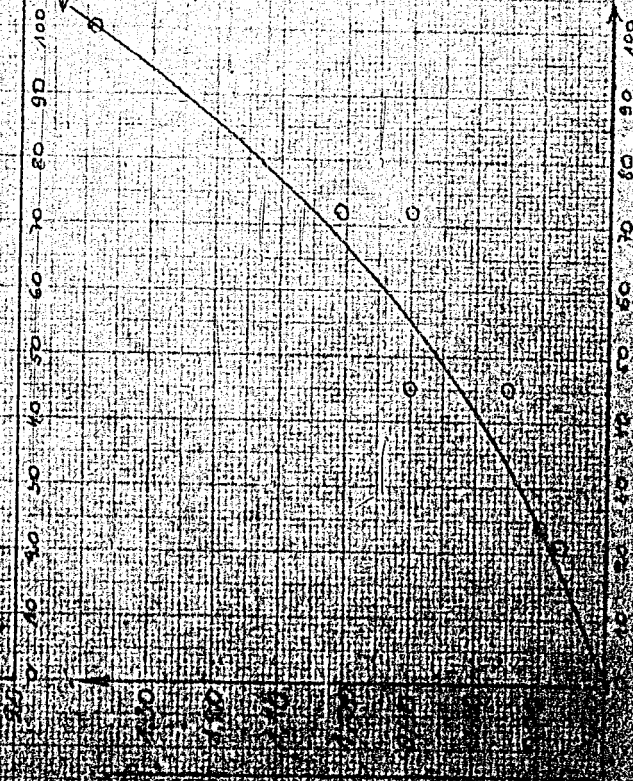
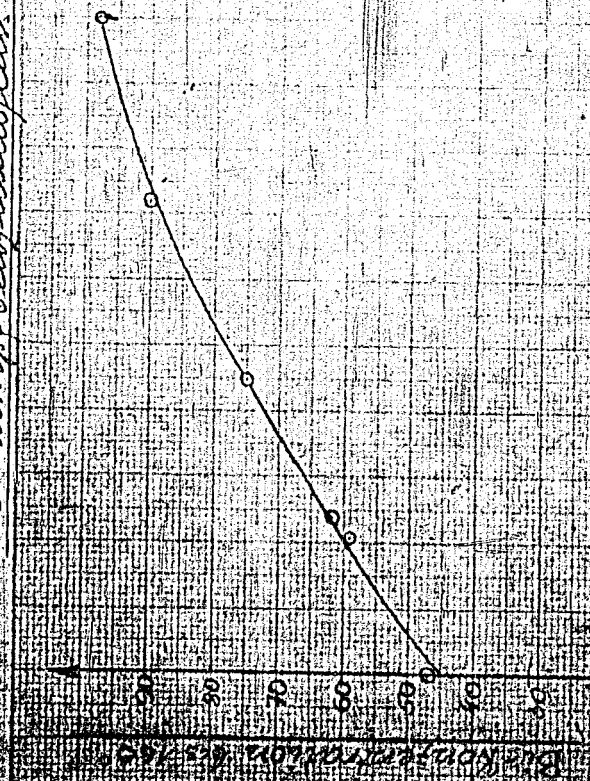
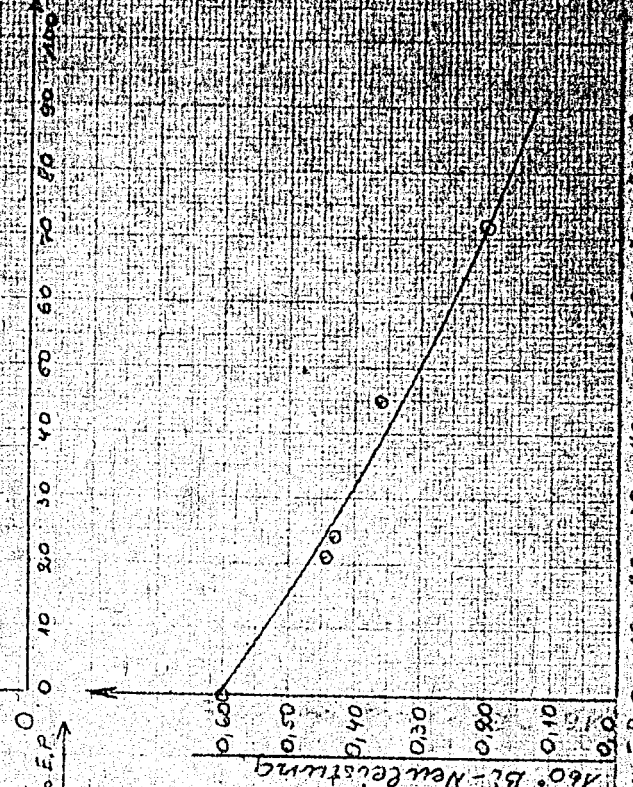
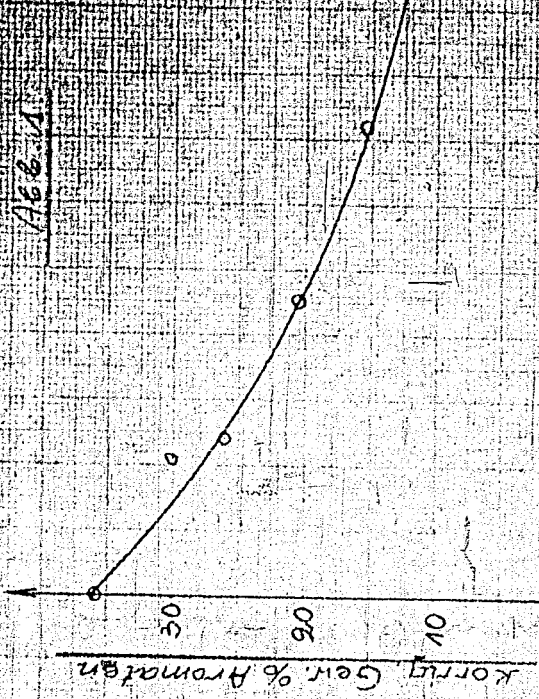
In nachfolgender Tabelle sind die wesentlichen Eigenschaften der Einspritzprodukte zusammengestellt.

	P 1271	P 1271+ P 1305 64 : 36	P 1271+ P 1305 60 : 40	P 1271+ P 1305 40 : 60	P 1271+ P 1305 20 : 80	P 1305
Spez. Gewicht	0,968	0,884	0,870	0,824	0,782	0,745
Anilinpunkt	- 21	+ 3,0	+ 0,5	+ 14,5	+ 25,0	+ 35,0
Phenole	20,6	11,4	11,5	7,3	4,0	---
Arom. Gew. + %						16,5
Siedebeginn	185	63	58	57	58	59
% - 160°	--	36	40	60	80	100
S.P.	328	325	326	319	313	153

Allgemeines.

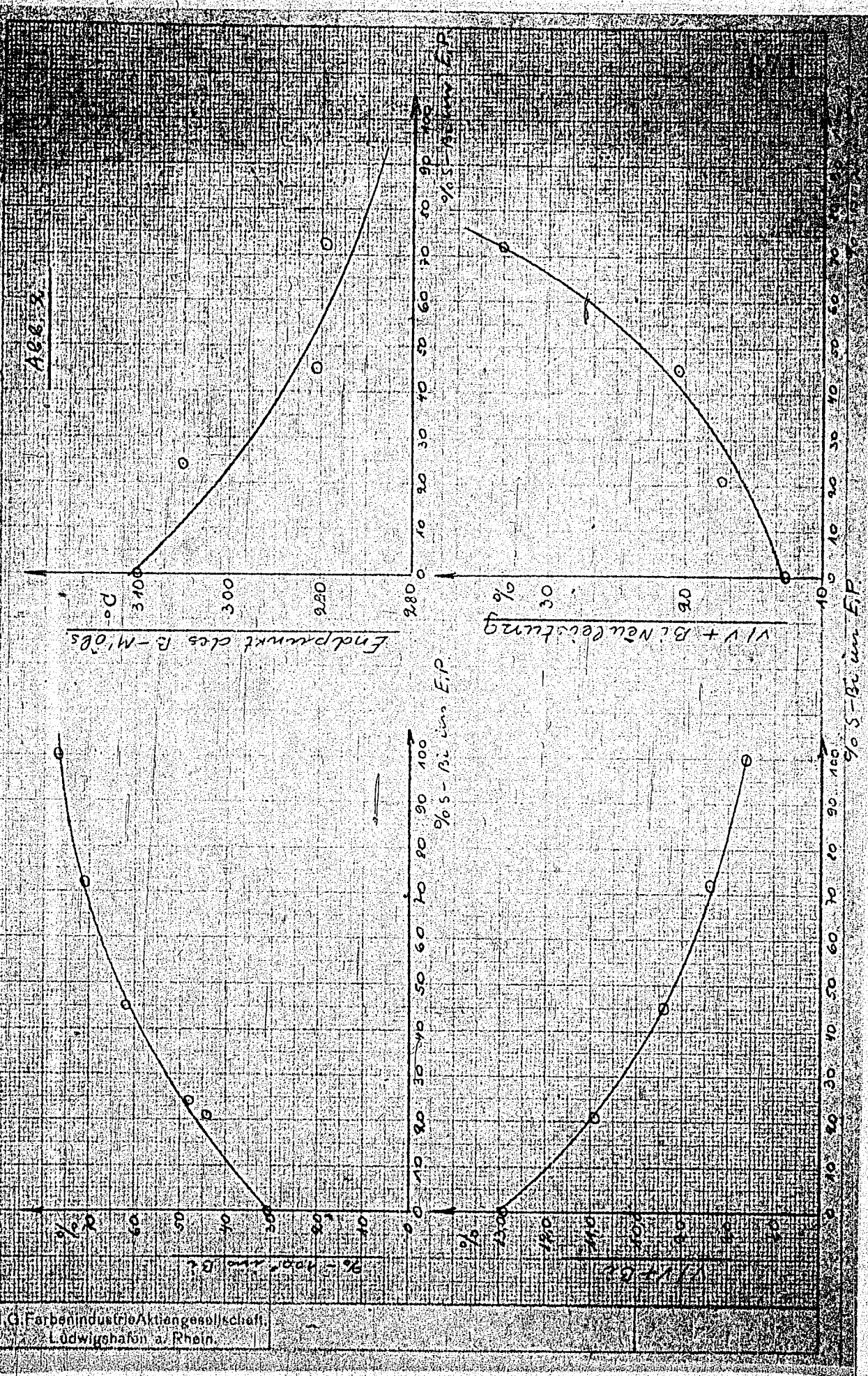
Der Versuch ist vor dem Umstellen auf Mittelöl + Benzinmischungen 1260 Stunden mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl gefahren worden. Der Versuchsverlauf der Aromatisierung mit Sumpfbenzinzusätzen ist aus der Abb. 4 ersichtlich. Charakteristische Zahlen der einzelnen Versuchsergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Abhängigkeit der Versuchsergebnisse vom Sumpfbenzinanteil des Einfüllproduktes veranschaulichen die Abb. 1 und 2, während die Abb. 3 die Aromatenverteilung im Abtreifer wiedergibt.

I
Der Sumpfbewässerungsfluss auf die Versauerungsbeiwerte



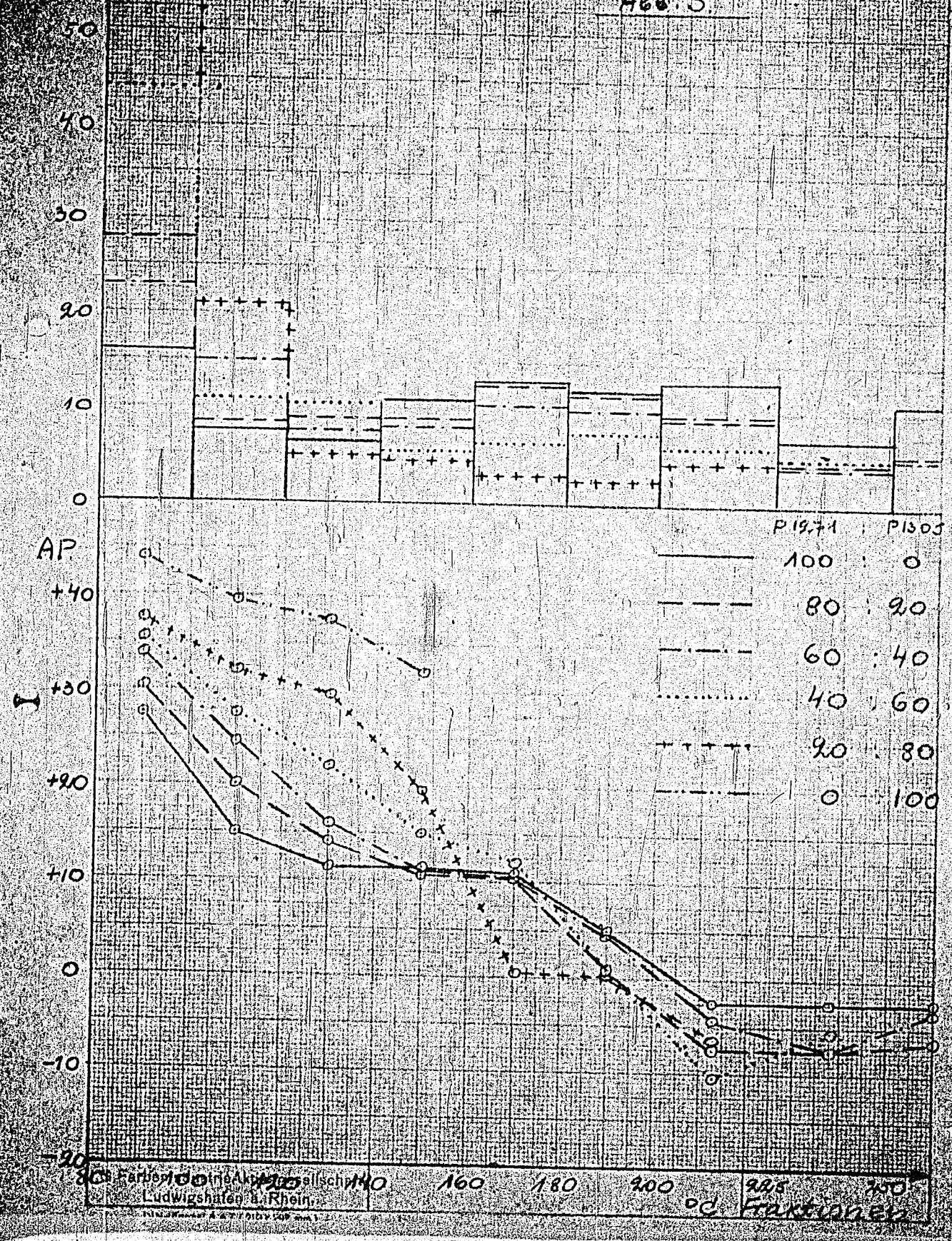
Die Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhin.
Druck Nr. 1234 (1910)

I Der Sumpfbewässerungsfluss auf die Pflanzungsweise

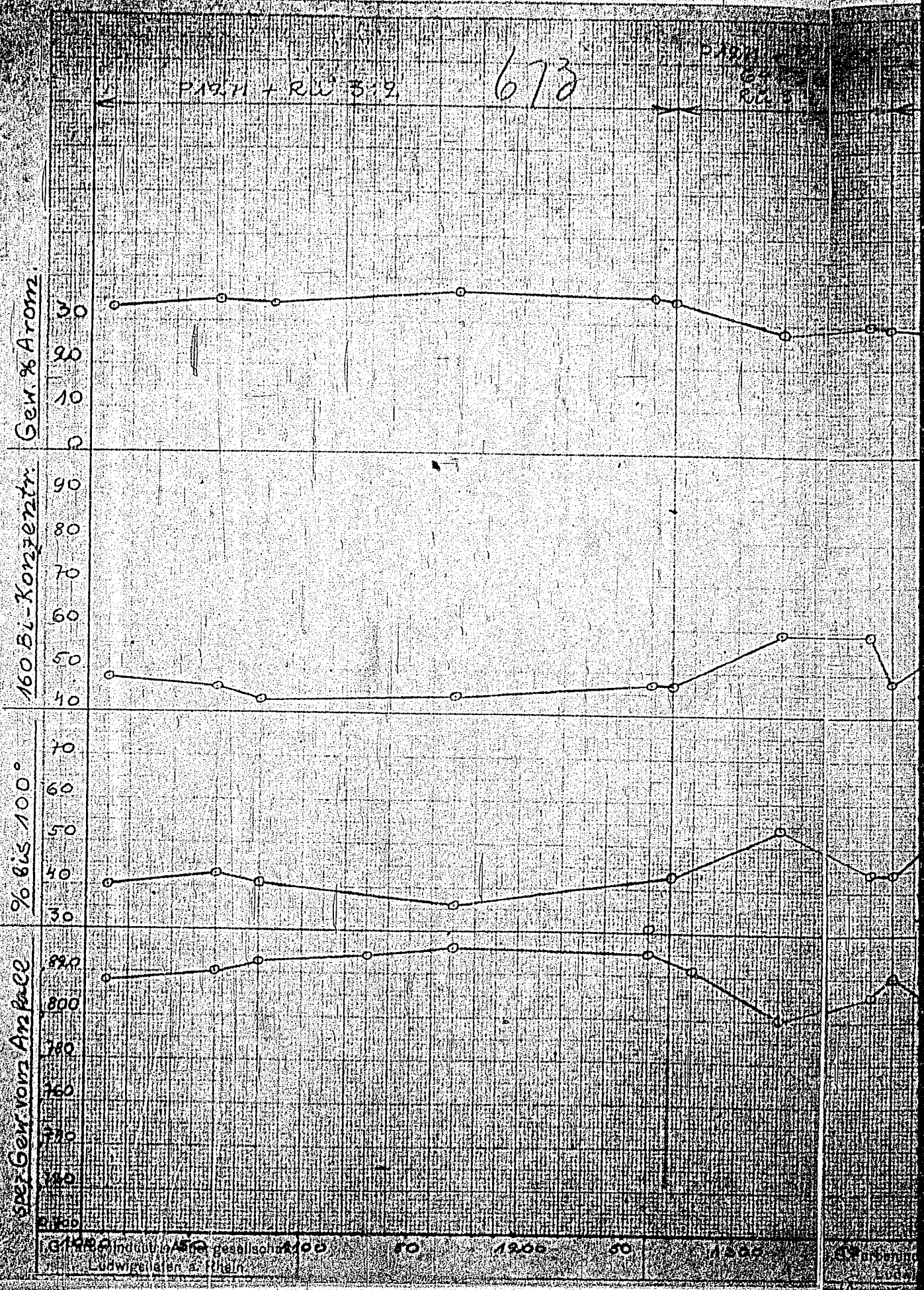


Anliegpunkte der Fraktionen

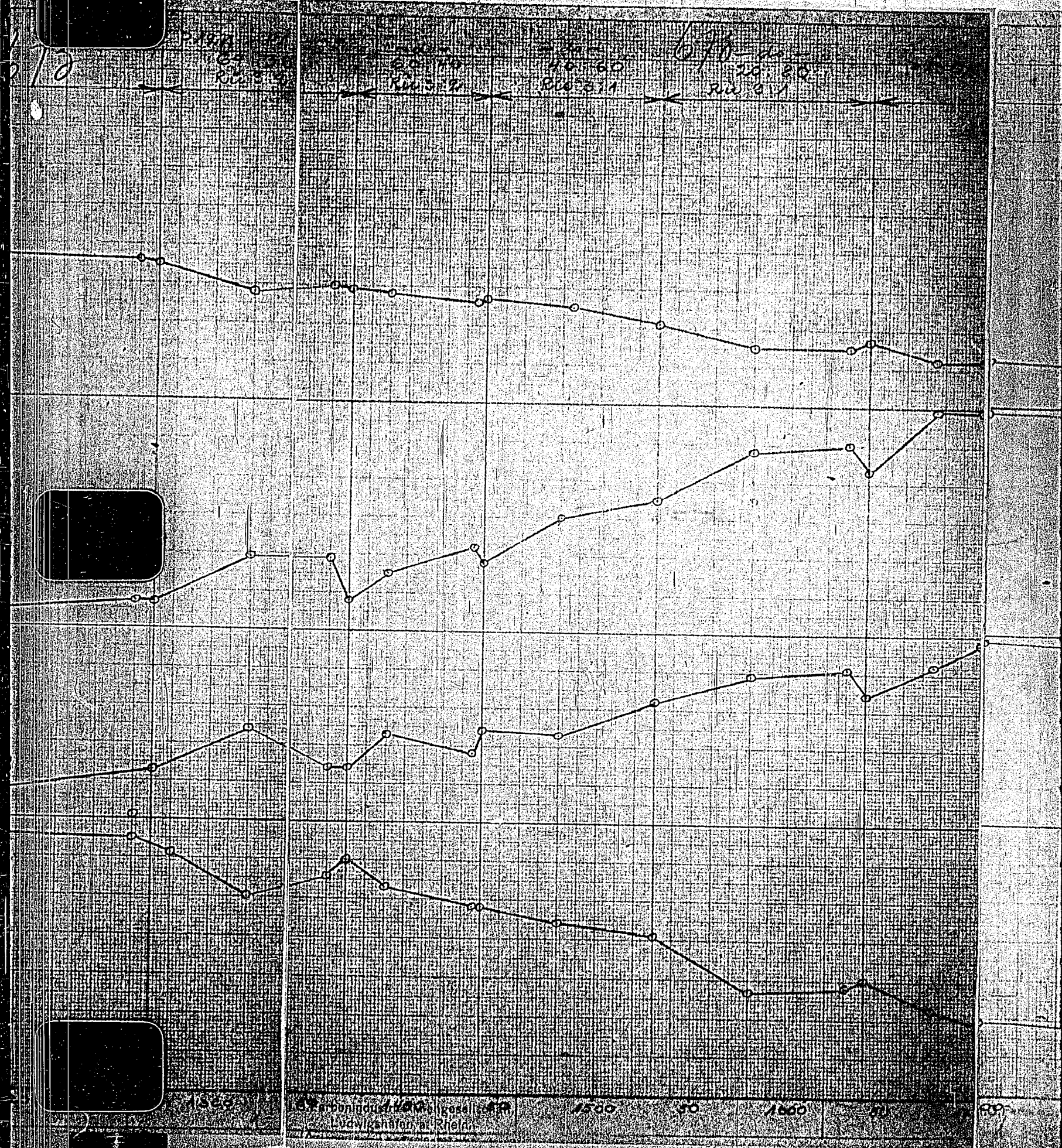
Abb. 3.



80 100 120 140 160 180 200 OD. FRAKTIONEN
 Farbwerke Bayer AG, Ludwigshafen a. Rhein.



G 1950 Industrielle AG Gesellschaft AG 10 1955 50 1960
 Ludwigshafen a. Rh. Ludwigshafen a. Rh.

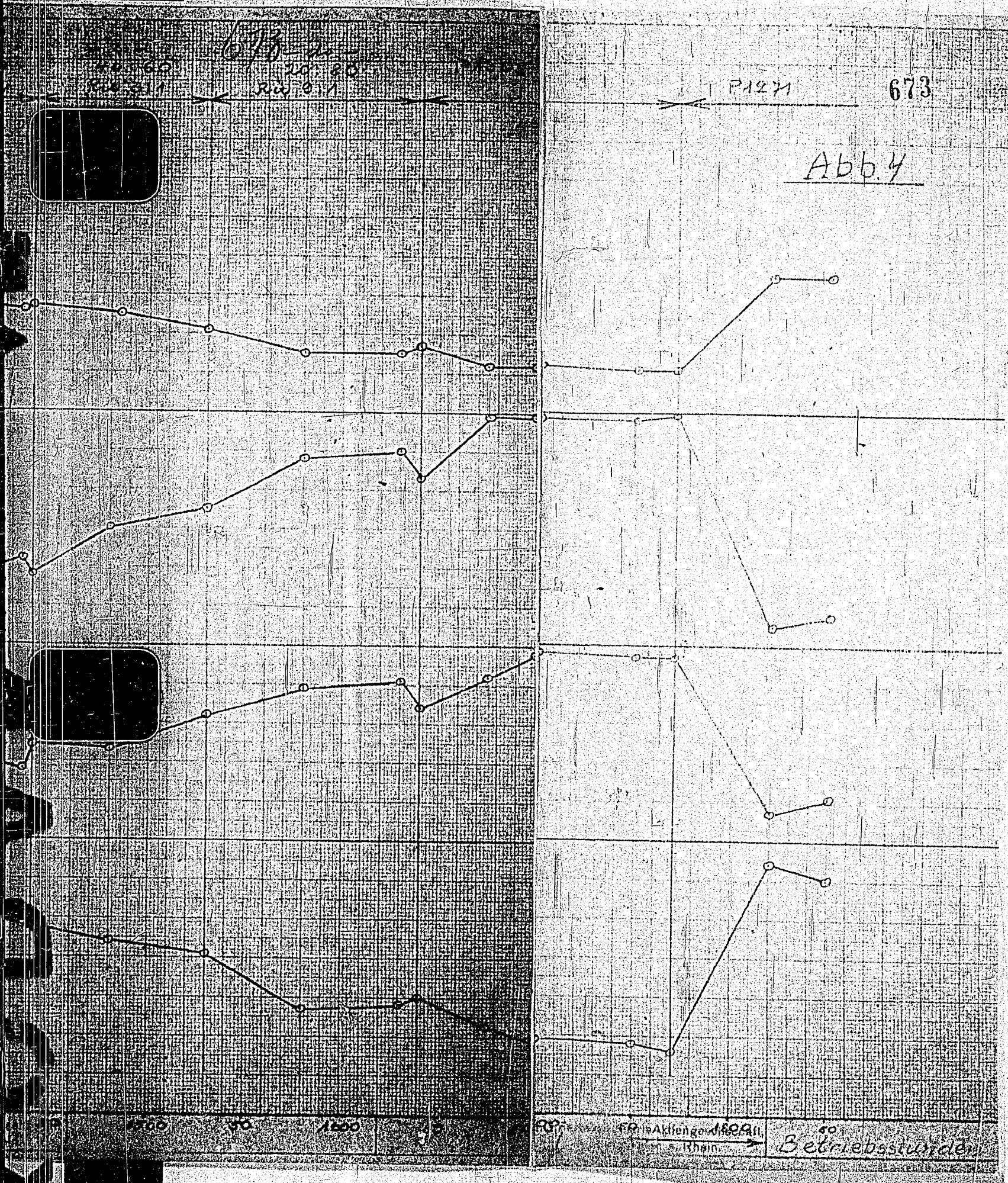


673

P1271

673

Abb. 4



Aktienge... Rhein... Betriebsstunden

TITLE PAGE

3. Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven F. 1271 bei 600 atm über den in Lu hergestellten neuen Welheim Kontakt (Lu Nr. 8213).
Aromatisation of bituminous coal liquefaction middle oil Scholven F 1271 at 600 atm. over the new Welheim catalyst (Lu Nr. 8213) produced at Ludwigshafen.

Frame Nos. 674 - 679

Hochdruckversuche
Lu 558

8. August 1941 Tr/K1

674

Aromatisierung von Steinkohleerflussigungsmittelöl
Scholyen P 1271 bei 600 atü über den in Lu hergestellten
neuen Welheim Kontakt (Lu Nr. 8213)

Es wurde in Lu von Dr. v. Fülz ein Terrana Kontakt (Nr. 8213) mit der Zusammensetzung wie der am 28. I. 1941 aus Welheim erhaltene Aromatisierungskontakt (Lu Nr. 7978) hergestellt. In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten Versuchsergebnisse zusammengefasst und den mit dem neuen Welheim Kontakt erhaltenen Ergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle 1

Kontakt	8213	7978 neuer Welheim
Durchsatz	1,0	1,2
Temperatur MV	25,0	26,5
Rückführung	2:1	3:2
Benzinkonzentration -160°	48	40
Benzinleistung	0,42	0,42
V/V + Benzin	15,4	14,6
ΣC ₄ in Vergasung	46,0	44,5
iso C ₄ in Gesamt-C ₄	47,0	35,5
Benzin Spez. Gewicht	0,776	0,778
Anilinpunkt I/II	13/52	15/49
% - 100°	36	40
Gew. % Aromaten	40,0	36
OZ. I.G. Motor	78,0	77
Reaktion % - 100°	55,0	45,5
O.Z. Motor Methode	74,8	71,0
+ 0,12 Pb	92,8	90,0

Den Versuchsergebnissen ist folgendes zu entnehmen:

1. Der in Lu von Dr. v. Fünser hergestellte neue Welheim Kontakt (8213) zeigte bei einer $\frac{1}{2}$ MV tieferen Temperatur eine bessere Spaltleistung als der Original Welheim Kontakt (7978).
2. Die Vergasung betrug 14-15%. Der $iso-C_4$ -Gehalt im Gesamt C_4 war mit 42-47% wesentlich höher als beim Original Welheim Kontakt, die entsprechende Zahl mit diesem Kontakt = 36%.
3. Der Aromatengehalt des Benzins war mit 43% um 6-7 Einheiten höher als beim 7978.
4. Die Aromatenverteilung im Benzin und die Motoroktanzahlen weisen keine nennenswerten Unterschiede auf. (s. Abb. 1)
5. Das bei 25,0 MV erhaltene Restbenzin hatte eine Motoroktanzahl von 74,8 bei 55% bis 100° siedenden Anteilen. Bei 26,0 MV wurde ein Restbenzin mit Motoroktanzahl 71 und 47,5% bis 100° siedenden Anteilen erhalten. Die entsprechenden Zahlen mit dem Welheim Kontakt bei 26,5 MV sind 0%, 71,0 und 45,5% bis 100°.
6. Die Phenolreduktion war in den ersten 400 Betriebsstunden gut (< 0,02%), am Ende des Versuches ungenügend (0,35%).
7. Der Bombentest des Benzins war ungenügend.
8. Ein Abklingen des Kontaktes im Verlauf von 700 Betriebsstunden konnte nicht festgestellt werden.
9. Die Versuchsergebnisse der 400.ten und 700.ten Betriebsstunde sind in Tabelle 2 und die Restbenzeigenschaften in Tabelle 3 zusammengefasst.

gez. Trofimow

Gemeinsam mit

Dr. Peters	Dr. v. Fünser
Grassl	Fürst
Günther	Dohn
Potter	Lajus
	Meyer

Einspritz-Produkt	Steinkohleverflüssigungsmittelöl Boholven P 1871		
	red. 8.6.1941		25.4.1941
spez. Gewicht	0,960		0,960
Anilinpunkt	-19		-19
Siedegrenzen	170/336		158/328
Phenolgehalt	20,0		18,0
Kontakt Nr.	8213		7978
Druck atü	600		600
Temperatur MV	25,0	26,0	26,5
Durchsatz	1,0	1,2	1,2
Gas : Öl	1,5		2,5
spez. Gewicht	0,828	0,831	0,844
Konzentration	48,0	50,0	40,0
Leistung	0,42	0,52	0,48
% Vergasung / B+V	12,4	14,3	14,6
% C ₄ im Gas	46,0	41,0	44,5
% iso C ₄ im Gesamt C ₄	47,0	42,0	35,5
Restbenzin			
% bis 100°	x)		
O.Z. Mot. Methode	65,0	47,5	45,5
O.Z. Mot. Meth. + 0,12 Pb	74,8	71,0	71,0
	92,8	80,3	90,0
Bombentest			
Abfall atü	0,2	0,2	-
Glasschale: vorher, mg	3,2	2,3	-
nachher, mg	35/28	36,3/-	-
Cu - Streifen	teilweise korrod.	gut	gut
Doktor Test	negativ	negativ	schwach positiv
Schwefelsäure Test	> 1	> 2	> 2
Jodzahl	2,4	2,4	3,65

Fortsetzung s. Seite 2

x) Die angeführten Zahlen für das Restbenzin
beziehen sich auf ein Sammelbenzin vom
8.6. - 18.6.1941 s. a. Tabelle 3

Benzin			
spez. Gewicht	0,776	0,782	0,778
Anilinpunkt I/II	+ 13,2/51,5	+ 9,5/51,2	+ 15/48,5
Siedebeginn	47,0	47,0	53,0
% - 70	6,5	4,8	3,0
% - 100	36,0	34,5	40,0
% - 150	93,0	91,5	93,0
% - 160	96,0	95,5	96,0
Endpunkt	164	163	165
Zusammensetzung: Korr. Gew. %			
Paraffine	22,5	20,0	18,0
Naphthene	35,5	35,0	44,0
Aromaten	40,0	43,0	36,0
Ungesättigte	2,0	1,0	2,0
O.Z.			
Motor	78,2	78,0	77,0
Motor + 0,12 Blei	92,3	91,5	
Mittelöl			
spez. Gewicht	0,884	0,890	0,898
Phenole	0,2	0,42	0,86
Anilinpunkt	-7,0	-10,6	-12,5
Endpunkt	294	300	310
Ofen / Latum	328/ 14,15,6,41	328/ 25,28,6,41	330/ 5,8,5,41
Betriebsstunden	386	384	850
Ofenblatt	4044	4044	3932
Bemerkungen	in Lu hergestellter Neuer Welheim Kontakt		Neuer Welheim Kontakt

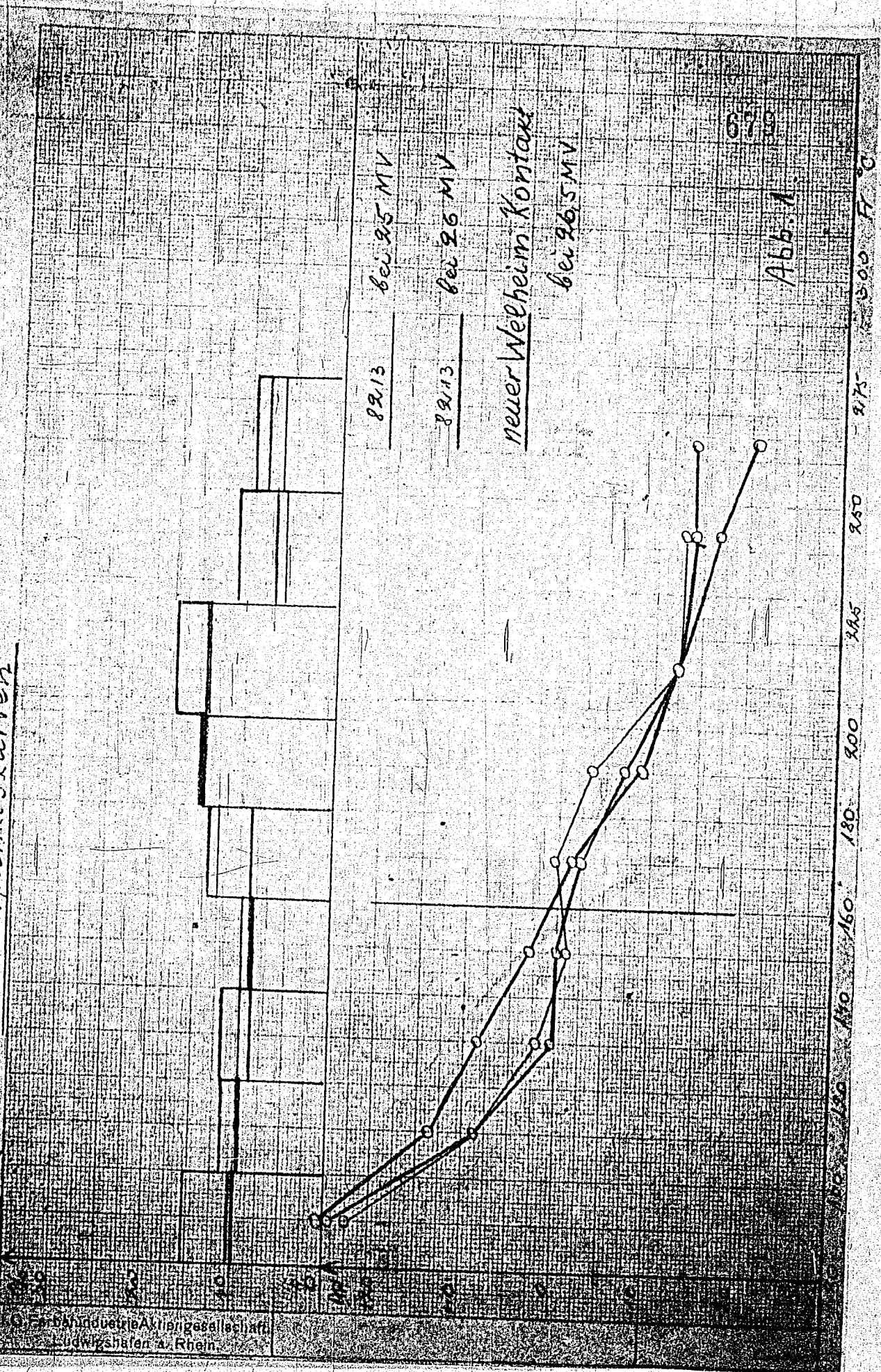
Tabella 3

678

Restbenzin bis 160°

Kontakt	8213 Neuer Welheimer Kontakt, in Lu hergestellt		7978 Neuer Welheimer Kontakt	
Benzenkonzentration -165°		48,0	50,0	40,0
Benzenlastung		0,42	0,52	0,42
30 i. % Aromaten im Benzin		40,0	43	36,0
% -100° im Benzin		45,0	36,0	40,0
Anilinpunkt v. B-M1-81		-7,0	-10,6	-12,5
		Restbi. > 100		
% Raffinat im Benzin	60,0	%: 23,0	57,0	54,0
Spez. Gewicht	0,736	0,769	0,743	0,742
Anilinpunkt I/II	49,6/51,0	49,6/52,2	50,1/51,6	48,1/49,8
Siedebeginn °C	47	102	46	51
% - 70°	15,0		8,0	4,5
% - 100°	65,0	-110: 23,5	47,5	45,5
% - 120°	84,5	67,0	75,0	74,8
% - 150°	95,5	93,9	93,8	93,5
Endpunkt	156	160	159	162
% Paraffin + Olefine	33,5	40,0	38,5	37,5
% Naphthene + Aromaten	66,5	60,0	61,5	62,5
Oktanzenahlen:			Naphth bis 100	
Motor Methode	74,8	63,7	80,5	71,0
Motor Mett 166 + 0,12 P	92,8	86,0	97,5	89,3
Ofen		308	328	330
Datum		9.6. bis 18,6.41	25.-26. 6.41	5.-6.5.41
Ofenblatt		4044	4044	3932

I
Anilinpunktskurven



© Farbindustrie Aktien-Gesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Abb. 1

500 F. C.

TITLE PAGE

4. Bemerkung über die Aromatisierung bei 250
und 600 atu.
Notes on aromatisation at 250 and
600 atms.

Frame Nos. 680 - 687

(L)

*1. Versuchsweg
Aufn
Lupin
Lupin*

Beziehungen über die Arsenkonzentration bei 250
und 600 atü

Die Spaltwirkung von A-Kohle-Or-V-Kontakt wird bei den höherer Terrana-Kontakten bei 250 atü nicht erreicht, bei den Torerde-Zn-Or-Mo-Kontakten aber wesentlich übertrieben. Terrana-Kontakte zeigen zur Polymerisation der Spaltprodukte eine Neigung sich in der gelbgrün fluoreszierenden Farbe der Produkte und einer Erweichung des Siedepunktes der α -Mittelole und kann bei 600 atü durch geringe Mengen hydrrierender Zusätze sowohl unterdrückt werden, das kein Kontaktabblängen stattfindet. Diese Zusätze bewirken aber gleichzeitig schon eine gewisse Auflockerung der Benzine, sodass die Aromatenkonzentration nicht die 40% erreicht, wie mit Aktivkohle-Kontakten bei 250 atü. Bei Weissen der hydrrierenden Zusätze zur Terrana ist noch bei 600 atü die Raffinationwirkung der Kontakte mangelhaft. Bei allen Terrana-Kontakten verhalten sich folgendes bei 250 atü und ca. 15 atü Produktpartialdruck Kontaktabblängen zu beobachten (vgl. Seite 1).

Welbekontakt gibt z. B. bei 250 atü sehr schlecht aussehende Produkte, kleine Leistung und schnelles Kontaktabblängen. Bei 600 atü erreicht der Welbekontakt nur sehr langsam die endgültige Aromatenkonzentration. Bei einem Versuch im 1-ltr-Ofen (Dr. Donath) war die Aromatenkonzentration 47% gegenüber 38,5% bei dem in vorliegender Tabelle angeführten Versuch im 100-cm-Ofen. Trotz des hohen Druckes war das Produkt gelbgrün gefärbt. (5)

Terrana-MgO-Kontakte (7 und 8) spalten bei 600 atü schon bei niedrigerer Temperatur wesentlich stärker als der Welbekontakt. Um eine bessere Aromatenkonzentration zu erhalten, müsste die Menge der aktiven Metalle (Or, V, Mo oder W) auf dem Terrana-MgO-Träger stark vermindert werden. Ein Versuch mit Terrana + 10% MgO ohne aktive Metalle gab maximal nur 42%

... Die ...

Ein ... Versuch ... 600 ...

Bei ... Kontakt ...

... Kontakt ...

Tonerkonzentration ...

Zur Zeit läuft ein Versuch mit 2 % Molybdän statt 4 bzw. 2 %
 Ba wird erwartet, daß dieser Kontakt bei einer Spaltleistung höherer
 Aromatenkonzentration besser wird als Kontakt 7019.

Die Proben der 7019-Produktion gehen seit August 1940
 etwas bessere Werte als die vorangegangenen 7019-Produkte. Die
 150°-Benzolfraktion lag im Mittel bei 0,34 gegenüber 0,20 bei
 die 100°-Benzolfraktion bei 0,42 gegenüber 0,28. Die
 Aromatenkonzentrationen von 57 % gegenüber 54 % bzw. 51 % prozent.
 Ein Teil ist dafür die Kontaktverstellung verantwortlich, ein
 Teil ist dies aber auf eine andere Beschaffenheit von Spaltgasen
 Verflüssigungsmitteln zurückzuführen.

Es zeigt sich auch hier die starke Abhängigkeit der
 Spaltleistung von den Eigenschaften des Einspritzproduktes.

Bei der Aromatisierung von Teermittelöl mit besonders
 hocharomatischen und daher technisch besonders beständigen Be-
 standteilen in den oberen Fraktionen ist auch die Spaltleistung
 wesentlich geringer.

In solchen Fällen kann die Spaltleistung der Kontakte
 dadurch erhöht werden, daß durch schwache Aufhydrierung vor der
 Aromatisierung in den schwer spaltbaren höheren Aromaten ein-
 ringe zu Hydroaromaten aufhydriert und dadurch spaltbar gemacht
 werden. Das kann z. B. dadurch geschehen, daß das gesamte Teer-
 mittelöl einer schwachen Vorhydrierung unterworfen wird, oder
 besser (wie ein Versuch für Pölitz mit Lütkeisdorfer Teermittel-
 öl gezeigt hat), indem man nur die höchsten Fraktionen z. B.
 von 275 bis 325° hydrierend vorgeschandelt. Ein anderer Weg, der
 dieselbe Lösung bringt, ist die Anwendung höherer Drücke. Auch
 Kontakte mit höheren Konzentrationen an aktiven Metallen aufste-
 bei 250 atm zum gleichen Ziele führen.

Die Beobachtung, daß der Träger beim 7019-Kontakt
 durch den Wasserstoff bei hohem Druck teilweise rehydriert
 wird, hat sich durch einen Versuch bei 500 atm, der mit Wasser-
 stoff allein ausgeführt worden ist, bestätigt. Versuche, diesen
 Uebelstand zu begegnen, sind im Gange.

Bei einer Erhöhung des Drucks...
Kontakt mit dem Anodenstrom...
verändert wird. Es wirkt die...
Zunahme der stationären...
Anodenstrom (Vollkontakt plus...)

Die bei einer Erhöhung...
Anodenstrom...
Erhöhung...
Anodenstrom...
Anodenstrom...

Die bei einer Erhöhung...
Anodenstrom...
Erhöhung...
Anodenstrom...
Anodenstrom...

Durch Erhöhung des Drucks...
Durchsatz und Gas...
Produkt...
Druck...
Erhöhung des Drucks...
Erhöhung...

Druckerhöhung von 250 auf 600 atü bewirkt bei allen
Kontakten eine starke Erhöhung der Denkvolumen, eine Vermin-
derung der Vergasung und eine Veränderung der Anodenkonzent-
ration im Reaktor. Beim Aktivkohlekontakt ist aber die Abnahme
der Anodenkonzentration bei 600 atü gegenüber 250 atü nicht so
stark wie bei Ferranalkontakten.

Ein Tippversuch zeigte, daß der Aktivkohle-OrV-Kontakt
(6) bei 600 at sehr stark spaltet und offenbar noch wesentlich

Die Paraffin- und Aromatisierungsreaktionen...

Die Spaltwirkung... die Paraffin- und Aromatisierungsreaktionen...

Bei 600 Atmosphären... die Paraffin- und Aromatisierungsreaktionen...

Die Paraffin- und Aromatisierungsreaktionen... die Paraffin- und Aromatisierungsreaktionen...

Die Polymerisation... die Paraffin- und Aromatisierungsreaktionen...

Die Paraffin- und Aromatisierungsreaktionen... die Paraffin- und Aromatisierungsreaktionen...

gehtollt

Von den Versuchen, den Aktivkohle-Kontakt 7019 für die Aromatisierung bei 290 atü durch einen anderen Kontakt zu ersetzen, erscheinen Versuche mit aktiver Tonerde als Träger und Zusätzen von Zink-Carbon und 2 bis 3 % Molybdän an besonders weichen Ml. etwas molybdänreicheren Kontakten dieser Art können aus Steinkohlverflüchtungen mittelst sehr hoher Leistung und ohne Kontaktabklagen sehr naphthenreiche Benzine hergestellt werden, die sich besonders gut für die Dehydrierung eignen dürften.

Versuche gemacht mit

gen. Peters.

Dr. von Eiler

Dr. Grahl

Dr. Glatzer

Troff. Gow.

687

Aromatisierung bei 250 und 600

Einspritz-Produkt	Steinkohle-Verflüssigungs-Mi				
	7019 A-Kohle 15 Gr 5 V	7912 A-Kohle 15 Gr 2 Mo	7577 Terrana 10 MgO 15 Gr 5 V	7894 akt. Ton 10 ZnO 10 Gr 8 Mo	Wa Ke (e
Druck	250 atm				
Temperatur °C	500	500	500	510	
Durchsatz	1,0	1,0	1,0	1,0	
Gas : Öl	2,0	2,0	2,0	1,0	
Spezifisches Gewicht	0,858	0,840	0,878	0,838	
Benzinkonzentration	48	48	35	62	
Leistung	0,42	0,42	0,32	0,53	
% Vergasung/Bi + Vergasung	15,5	ca. 16	20,9	15,5	
Farbe Anfallprodukt	farblos	farblos	gelbgrün	farblos	
Benzin Spez. Gewicht	0,816		0,803	0,800	
Anilinpunkt °C	-11/49		-4/50	+2/47	
Siedebeginn °C	51		52	55	
% - 70°	3		4	3	
100	16		25,5	20,0	
150	70		79,5	71,0	
180	95		96	94,0	
Endpunkt °C	186		185	187	
Zusammensetzung:					
% Paraffine	12,5		15,5	13	
Naphthene	29,0		32	42	
Aromaten	57,0	ca. 50	51	43	
Ungesättigte	1,5		1,5	2,0	
Oktanzen: Research	90		89,5	82	
Motor	77		77	75,5	
" + 0,12 Pb	89		91	ca. 88	
Mittelöl Spez. Gewicht	0,900		0,944	0,918	
Anilinpunkt °C	-15	-2	-33	-18	
Phenole	<0,02	<0,02	0,2	<0,02	
Ofen / Datum	Durchschn.	21	16	21	
Betriebsstunden	Produktion	72	350	600	
Ofenblatt	ab 4.8.40	3674	3105	3627	
Bemerkungen	kein Abklingen	Anfangs- werte	rutscht langsam	kein Abklingen	rut sch

1 2 3 4

250 und 600 atm mit A-Kohle- Terrana- und Tonerde-Kontakten.

Reinigungs-Mittelöl Scholven P 1271

687

7894 akt. Ton 10 ZnO 10 Cr 5 Mo	7495 Welheim- Kontakt (aus Me)	7019 A-Kohle 15 Cr 5 V	7577 Terrana 10 MgO 15 Cr 5 V	7591 Terrana 10 MgO 4 Cr 1 V	7621 Terrana 10 MgO	Welheim- Kataly- sator	6434 Terrana 10 WS ₂	
250 atm				600 atm				
500	510	500	510	495	490	500	500	4,35
1,0	1,0	1	1,0	1	1	1	0,8	
0	1,0	2	2	2	2	1,0	1,0	
0,878	0,838	0,920	0,826	0,790	0,770	0,874	0,854	
35	62	28	80	70	81	44	49	67
0,32	0,53	0,24	0,50	0,56	0,65	0,41	0,34	0,50
20,9	15,5	ca. 11	19,7	12,8	13,7	13	14,7	6,0
gelbgrün	farblos	grün	farblos	farblos	farblos	gelbgrün	gelbgrün	
0,803	0,800		0,811	0,766	0,776	0,804	0,796	0,749
-4/50	+2/47	+20/51	-10/44	22/52	20/51	7/51	9/49	42
52	55		75	41	35	58	58	
4	3			11	8,5	2	2	
25,5	20,0	ca. 20	27	41	34,5	21	22	
79,5	71,0		84	79,5	83	70	80	
96	94,0		97,5	97	96,5	94	96	
187	187	180	180	182	180	180	187	178
				28	84	21	18	36
				42	45	35	42	53
		32	51	28	29	42,5	38,5	10
				2	2	1,5	1,5	1
89,5	82			80,5	80	86,5	85	73
77	75,5			75,5	75	75	75	70,5
91	ca. 88			88,5	87,5	86,5	90,5	-
0,944	0,918		0,890	0,882	0,892	0,930	0,916	0,843
-33	-18	-21	-10	+6	-1	-25	+17	+44,5
0,2	<0,02	8	<0,02	0,1	0,2	2,0	0,8	<0,02
16	21	19	329	328	329	329	325	330
350	600	75	100	175	150	600	1000	
3105	3627	2942	3666	3127	3128	3153	3080	1330
rutscht langsam	kein Abklingen	rutscht schnell	Tipp- Versuch	kein Abklingen	kein Abklingen	rutscht sehr langsam	kein Abklingen	kein Abklingen
3	4	5	6	7	8	9	10	11

TITLE PAGE

5. Verhalten von Aromaten und Aromat-
benzinen bei Zusatz von Bleitetraethyl.
Behavior of aromatic and aromatic
gasolines on the addition of lead
tetra ethyl.

Frame Nos. 688 - 692

10. September 1940/Pr.

Verhalten von Aromaten und Aromatenbenzinen

bei Zusatz von Bleitetraäthyl.

1) Verhalten verschieden hergestellter Benzine.

1.) Aromaten: Fliegerbenzol, Diäthyl- und Äthylpropylbenzol, Monoäthylbenzol und die Aromaten aus der 7019-Aromatisierung geben nach dem Sauerstoffbombentest keinen Druckabfall und gute Glas- und Kupferschalenteste.

Dasselbe gilt auch für die genannten Aromaten mit Bleizusatz, mit Ausnahme des Monoäthylbenzols, das mit Bleizusatz starken Druckabfall zeigt.

Aromaten aus 7019-Aromatisierung zeigten nach mindestens einjähriger Lagerung ohne Blei noch sehr gute Tests, mit Bleizusatz etwas erhöhte Glas- und Kupferschale, aber keinen Druckabfall.

Nach Refination der gelagerten Aromaten mit $AlCl_3$ alle Tests sehr gut, mit Blei jedoch etwas Druckabfall und etwas erhöhte Schalenteste.

Fliegerbenzol mit $AlCl_3$ raffiniert ergab mit Blei keinen Abfall.

2.) Aromaten-Gemische: Mischungen von Fliegerbenzol, Diäthyl- und Äthylpropylbenzol mit einem 8/er Flugbenzin (VT 705 Scholven) sind ohne Blei vollkommen testgerecht, w. Bleizusatz ohne Druckabfall, jedoch etwas erhöhten Schalentesten.

Zwei seit einem halben Jahr gelagerte Proben von Mischungen mit Fliegerbenzol und Diäthylbenzol mit VT 705 zeigten

M. B. L. N.

Original
K. R.
Lu
3.

(5)

Glasschalen von 13,7 bzw. 6,0 mg und etwas Druckabfall und erhöhte Schalenteste. Zu bemerken ist hierbei, dass mit diesen Mischungen im frischen Zustand 100-Stunden-Läufe im Vollmotor bei Bromo ausgeführt wurden, die bei der Benzolmischung nach 50 Stunden Ringstecken ergab, während die Mischung mit Diäthylbenzol volle 100 Stunden ohne Beanstandung durchhielt.

3.) Aromatisierungs-Benzine (7019): Die CV₂b-Lieferungen des Jahres 1939 von Lu zeigten im frischen Zustand sowohl ohne als auch mit Bleitetraäthyl keinen Druckabfall und gute Schalenteste. Auch ein CV₂b, das mit AlCl₃ raffiniert war, ergab mit Blei keinen Druckabfall und gute Schalenteste.

Auch höher abgeschnittene Benzine z.B. CV₂^a-185^oC und ST₁ 160-220^oC waren mit und ohne Blei testgerecht.

Die CV₂b-Lieferungen des Jahres 1940 von Lu, die eine steigende Tendenz in der Jodzahl aufweisen (3,6-9), zeigen mit und ohne Blei keinen Druckabfall. Die Schalenteste bei Bleizusatz sind nach dem Bomben-Test ziemlich hoch; jedoch war auch eine Rückstellprobe einer Lieferung, die mit Blei vier Monate gelagert war, in allen Testen gut. Die letzte Lieferung von Lu vom 16.8.40, die katalytisch raffiniert war (in Kammer 504 über 7360) ist in allen Testen, auch Jodzahl (2,8) sehr gut, mit Blei hat sie jedoch Druckabfall und hohe Glasschale (36 mg) nach Alterung.

In einem 1 Ltr.-Ofen wurde dem Kontakt 7019 der Kontakt 7360 als Refinationskontakt nachgeschaltet. Bei Temperaturen von 340-390^oC des 7360 wurde ein Benzin mit gutem Bombentest mit Blei erhalten, das allerdings noch die zu hohe Jodzahl von 5 hatte. Dieser Weg der Refination wird weiter verfolgt.

Die CV₂b-Lieferungen von Scholven, die ebenfalls steigende Jodzahl (4-9) haben, sind in den Testen ohne Blei gut, mit Blei ergeben die ersten fünf Lieferungen Druckabfall und hohe Schalen (20-40 mg). Die letzten Lieferungen hatten auch mit Blei keinen Druckabfall und bessere Glasschalen, aber schlechte Kupferschalen.

- 4.) Dehydrierbenzine. Von DHD-Benzinen wurden nur die mit nachgeschaltetem Raffinationskontakt erhaltenen betrachtet. Einwandfrei in ihren Testen, auch Bombenteste mit Blei, waren 5058/6434-Benzin Scholven und Merseburg, 6434-Benzin Merseburg.

Von 5058-Benzin Vorhydrierung Scholven und 6434-Vorhydrierung Brabag liegen sowohl gute wie schlechte Werte vor. 5058-Benzin Merseburg hat schlechten Bombentest mit Blei. Eine Mischung dieses Benzins mit 6434-Dehydrierungs-Benzin zeigte jedoch wieder gute Tests. Ähnlich wie die Vorhydrierungsbenzine scheinen sich die Aromatisierungs-Benzine zu verhalten.

- 5.) Eine Probe Wilhelm-Benzin ergibt mit Blei geringen Druckabfall, erhöhte Glasschale (17,3 mg) und Kupferschale (25,4 mg).
- 6.) Ein Restbenzin aus CV₂b hatte mit und ohne Blei keinen Druckabfall ergeben.

Zum Vergleich:

- 7.) Ein 6434-Benzin aus Scholven VT 705 hat auch mit steigendem Bleizusatz keinen Abfall, gute Glasschalen und erhöhte Kupferschalen.

8.) Allgemeines: Mit steigendem Bleitetraäthylzusatz (von 0-0,27 %) steigt bei einem dehydrierten Aromatisierungsbenzin (70 % Aromaten) der Druckabfall von 0-1 at, die Glasschalenteste nehmen von 2,8-34,7 mg zu, die Kupferschalen von 1-15 mg.

Die Fraktionen zeigen mit zunehmendem Siedebereich ebenfalls steigende Tendenz in Glas- und Kupferschalen. Der Druckabfall ist in der Fraktion 120-140° (ev. Monoäthylbenzol) am grössten (2 at).

B) Raffination, Oxydation, Extraktion.

Zusatz von Inhibitoren.

1.) Raffination: a) onemisch: Starke Raffination z.B. mit $AlCl_3$, konzentrierter Schwefelsäure und Chromsäure erhöht nach Bleizusatz den Druckabfall in der Bombe und teilweise auch stark die Schalenteste, obwohl Jodzahl und alle Tests ohne Bleizusatz sehr verbessert werden. (Dasselbe war bei der katalytischen Raffination (über 7500) eines Aromatisierungs-Benzins der Fall).

Versuche mit alkoholischer Salzsäure, Natriumäthylat, waren negativ. Waschen mit Doktorlösung brachte geringe Besserung. In Vorbereitung sind Versuche mit: Borfluorid, Formaldehyd, wässriger $AlCl_3$, $AlCl_3$ + Phenol, Silikagel, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Terrana.

b) katalytisch: Auf die katalytische Raffination wurde schon bei den Aromatisierungs-Benzinen eingegangen.

2.) Oxydation: Künstliche Alterung in der Bombe mit Sauerstoff bei 100°C/12 Std. und Abdestillieren von geringen Mengen Harz ergibt mit Blei gute Tests.

Ein Versuch mit H_2O_2 und Kupferbronze brachte ebenfalls sehr gute Werte. Gleichzeitig wurde die Jodzahl von 8,8 auf 1,4 erniedrigt.

Oxydationen mit Hypochlorit, Chlorkalk, HNO_3 verd. Chromsäure und Permanganat waren negativ. In Arbeit sind Versuche mit Peroxyden von Blei, Mangan, Baryum, Magnesium.

3.) Extraktion: Versuche mit Methanol, Äthylenglykol, Essigsäure waren negativ. Noch beschäftigt sind Versuche mit Nitrobenzol und Harnstoff.

4.) Zusatz von Inhibitoren:

Zusatz von Carbonsäure und α -Naphthol u. p-Aminophenol wirkten sich mit Bleizusatz günstig aus. Ohne Wirkung waren Taps, Pyridin, Inden, Hydrinden. Noch erprobt werden Kresol, Aminophenol, Anilin.

Zusammenfassung:

Für die Refinement der Benzine kommt nach dem derzeitigen Stand infrage:

- 1.) Katalytische Refinement zur Verbesserung der Jodzahl. Verbesserung der Tests mit Bleizusatz, wenn nicht schon genügend, kann durch Zugabe von Inhibitoren erreicht werden.
- 2.) Chemische Refinement (Schwefelsäure) zur Verbesserung der Jodzahl und Zugabe von Inhibitoren zur Verbesserung der Tests mit Bleizusatz.

gez. Hirschberger.

TITLE PAGE

IV. 1. Hydrierung und Schwelung in der Treibstoff-
versorgung.

Hydrogenation and low temperature carboniza-
tion in the field of synthetic motor fuel
production.

Frame Nos. 693 - 700

^a
(Documents missing)

TITLE PAGE

2. Über den derzeitigen Stand der Steinkohlen-
schwelung und die Ausbaupläne der GB chemie.
The present status of the low temperature
bituminous coal carbonization and plans for
enlargement of the GB chemie.

Frame Nos. 701 - 730

(Documents Missing)