

93328

E. Schutzrechte

O. G8hre

*Patent  
Protection Rights*

B. Schutzrechte.

Die Entwicklung auf dem Hydriergebiet bis zum heutigen technischen Stand ist in über 1000 Patentanmeldungen der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft niedergelegt. Diese wurden in Deutschland und je nach ihrer Wichtigkeit auch in anderen Ländern eingereicht. Insgesamt bestehen in der Welt über 3000 Patente der I.G. auf dem Hydriergebiet. Durch die erbitterten Patentkämpfe des Ruhrbergbaues gegen die deutschen Hydrieranmeldungen sind vor Abschluss des Patentfriedens im Jahre 1936 auf verschiedene deutsche Anmeldungen oft nur aus formalen Gründen keine Patente erteilt worden. Daher bestehen von einigen Erfindungen nur Auslandspatente.

Die grundlegenden Patente stammen aus den Jahren 1925-1926. Im Laufe der Weiterentwicklung sind spezielle und wirksamere Katalysatoren und viele Verfahrensverbesserungen gefunden worden, die in jeder modernen Hydrieranlage angewandt werden.

Es sei zunächst auf die Entwicklungsarbeit in den Jahren 1927-1928 verwiesen, in denen die Anwendungsgebiete der Druckhydrierung erweitert und technische Fortschritte erzielt wurden. In diese Zeit fällt beispielsweise die raffinierende Hydrierung, die Vorhydrierung, die Verwendung mehrerer hintereinander geschalteter Öfen, das Arbeiten mit Wasserstoff im Kreislauf und die gemeinsame Aufheizung der Ausgangsstoffe mit Wasserstoff in gasbeheizten Röhrenvorwärmern. Durch diese nicht zu umgehenden Patente sind die Laufzeiten des grundlegenden Patentbesitzes um einige Jahre verlängert.

Es folgten dann die für die technische Durchführung entscheidenden Verbesserungen der Hydrierkatalysatoren, zunächst die spezielle Herstellung der hochwirksamen Sulfide und dann die Auffindung der sogenannten verdünnten Katalysatoren, die neben einer weiteren Ausbeute- und Qualitätsverbesserung des Benzins noch den Vorteil einer erheblichen Ersparnis an wertvollen Metallen, wie Wolfram, aufweisen. Die Herstellung und Verwendung dieser Katalysatoren ist in fast allen Ländern geschützt. Für diese Patente besteht noch ein längerer Patentschutz. Neben den erwähnten Patenten wurde später eine ganze Reihe von Spezialverfahren auf dem Hydriergebiet und den benachbarten Gebieten, z.B. das TH-Verfahren, das DHD-Verfahren entwickelt, die je nach dem Ausgangsstoff und dem gewünschten End-

produkt angewandt werden. Auch hierfür besteht ein umfassender Patentschutz.

Im Folgenden werden die wichtigsten Patente und ihre Entstehung aufgeführt. Zu diesem Zwecke sind sie in die folgenden Gruppen eingeteilt:

I. Katalysatoren

- |    |                          |                                 |
|----|--------------------------|---------------------------------|
| a) | Katalysatoren: allgemein | } (im Text gemeinsam behandelt) |
| b) | " Halogen und Säuren     |                                 |
| c) | " Eisen-Wolfram          |                                 |
| d) | " Synthetische Silikate  |                                 |
| e) | " Regeneration           |                                 |

II. Arbeitsweisen

- a<sub>1</sub>) Gasphase (in den Listen gemeinsam behandelt mit b) und c))
- a<sub>2</sub>) Aromatisierung
- a<sub>3</sub>) Dehydrierung
- a<sub>4</sub>) DHD-Verfahren
- b) Flüssige Phase (gemeinsam behandelt mit a<sub>1</sub>) und c))
- c) Druckbereich (gemeinsam behandelt mit a<sub>1</sub>) und b))
- d) Mehrstufen-Verfahren
- e) Vorbehandlung
- f) Raffinierende Hydrierung
- g) Hydrierschmieröl-Gewinnung
- h) TTH-Verfahren
- i) Druckextraktion
- k) Verwendung anhydrierter Kohle zur Kokserzeugung

III. Rohstoffe und Fertigprodukte.

- a) Spezielle Ausgangsstoffe
- b) Wasserstoff und Hydrierabgase
- c) Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte
- d) Verwendung der Hydrierungsprodukte
- e) Gewinnung niedrig siedender aromatischer Kohlenwasserstoffe
- f) Gewinnung einheitlicher mehrkerniger Verbindungen
- g) Gewinnung von Phenolen

IV. Kombinierte Verfahren.

Hydrieren und Cracken

V. Technisches.

- a) Material
- a<sub>1</sub>) Apparative Anordnung
- a<sub>2</sub>) Wickelöfen
- b) Heizung

Als Anlage ist ein nach diesen Gruppen geordnetes Verzeichnis der deutschen, französischen, englischen und amerikanischen Patente bzw. Anmeldungen mit Angabe ihres wesentlichen Inhaltes beigefügt.

### I. Katalysatoren.

Als die I.G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen/Oppau, im Anschluss an die Ammoniak- und Methanolsynthese die Druckhydrierung kohlenstoffhaltiger Substanzen in Angriff nahm, lagen auf diesem Gebiet einige grundlegende Patente von F. Bergius vor (DRP 301 231, 303 893 und andere). Diese wurden zwar grostechnisch nicht ausgenutzt, doch waren sie für die I.G. zur Durchführung ihres Verfahrens wichtig. Sie erwarb mit der Übernahme der EVAG (=Erdöl- und Kohle-Verwertungs Aktiengesellschaft), die im Besitz der Bergius-Schutzrechte für Braunkohlen-, Braunkohlenteer- und Erdölverarbeitung war, das Ausführungsrecht in Deutschland; für Steinkohle- und Steinkohlenteerhydrierung konnte die I.G. jederzeit Lizenz von der Kobergin (=Steinkohlen-Bergin-Aktiengesellschaft) nehmen, deren Majorität sie besass.

Ein technisch brauchbares Verfahren der Druckhydrierung lässt sich jedoch mit den Patenten von Bergius allein nicht durchführen. Erst durch die Erfindungen der I.G. auf katalytischem Gebiete war es möglich, das Verfahren in die Technik einzuführen und die Ausgangsstoffe praktisch vollständig in wertvolle Erzeugnisse von hoher Qualität umzuwandeln.

Bei der Untersuchung und technischen Durchführung katalytischer Verfahren mit verunreinigten Ausgangsstoffen machten sich Vergiftungserscheinungen der Katalysatoren durch Schwefel und andere Metallöde sehr störend bemerkbar. Bei der Ammoniaksynthese genügten z.B. schon äusserst geringe Mengen Schwefel, um den Katalysator wesentlich zu beeinträchtigen oder völlig wirkungslos zu machen. Auch bei anderen katalytischen Reaktionen, wie bei der Naphthalinhydrierung erlahmte das als Katalysator verwendete Metall, in diesem Falle Nickel, sehr schnell; selbst die reinsten Handelsprodukte liessen sich mit Hilfe von Platin nicht hydrieren, da sie noch Spuren von Schwefel enthielten. Erst nach gründlicher Vorraffination konnte in solchen Fällen die Hydrierung technisch vorgenommen werden.

Als daher Bergius daran ging, die Druckhydrierung von Kohle und schweren Ölen in die Praxis überzuführen, setzte er voraus, dass die technische Ausgestaltung ohne Verwendung von Katalysatoren vor sich gehen müsste. Auch Klever, der sich mit der Herstellung von Schmier-

mitteln aus Teer-, Ölrückständen und dergleichen durch Wasserstoffbehandlung unter hohem Druck befasst hatte, betrachtete den Schwefel als eine die Hydrierung verhindernde Substanz und empfahl, ihn aus den Ausgangsstoffen zu entfernen (DRP 301 773).

Nach allem, was man damals über Katalyse wusste, musste es in der Tat ausgeschlossen scheinen, die hydrierende Spaltung von Kohle, Kohleprodukten oder Mineralölen durch Katalysatoren beeinflussen zu können, da alle diese Rohstoffe stets mehr oder weniger grosse Mengen Schwefel enthalten.

Es war daher zweifellos eine überaus glückliche und kühne Tat, ungeachtet aller Vorurteile doch die Möglichkeit einer Verwendung von Katalysatoren bei diesem Verfahren eingehend zu untersuchen. Dabei ergab sich tatsächlich die damals auf dem Gebiet der Katalyse erstaunliche Tatsache, dass die Umsetzung katalytisch zu beeinflussen ist, und zwar in einer sehr wirksamen Weise, und dass sich unter den wirksamen Katalysatoren gerade solche Stoffe befinden, die das bis dahin am meisten gefürchtete Katalysatorgift, den Schwefel, enthalten.

Unter den verschiedenen Metallen, Metalloiden und deren Verbindungen hoben sich besonders die Metallverbindungen der VI. Gruppe des periodischen Systems und allgemein die Metallsulfide hervor. Die Auffindung der besonderen katalytischen Eigenschaften dieser Metallverbindungen hat tatsächlich die Durchführung der Druckhydrierung im grosstechnischen Maßstab ermöglicht.

Die genannten Katalysatoren haben die wichtige Eigenschaft, dass sie nicht nur die Überführung von Kohle, Teeren und Ölen in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe lenken und beschleunigen, sodass unter mildereren Bedingungen, mit höheren Durchsätzen und besseren Ausbeuten als vorher gearbeitet werden kann; sie machen auch die Befreiung der zu behandelnden Stoffe von den sonst die Katalysatoren schädigenden Elementen entbehrlich. Es ist klar, dass die Anwendung von Katalysatoren von vornherein gescheitert wäre, wenn eine vollständige Entschwefelung und Reinigung der Ausgangsstoffe Voraussetzung hierfür gewesen wäre. So können die Ausgangsstoffe mit ihrem regelmässigen Gehalt an Schwefelverbindungen, Phenolen und anderen Beimischungen

ohne jeden Nachteil für den Katalysator benützt werden, und hierauf beruht die überragende praktische Bedeutung dieser Katalysatoren für die Druckhydrierungsreaktion.

Bei den von Krauch und Pier angemeldeten Katalysatorpatenten aus dem Jahr 1925 handelt es sich um Pionierpatente, die den grossen Marksteinen in der Geschichte der Erfindungen an die Seite zu stellen sind. Diese Erfindungen bilden die Grundlage der grossen Anlagen, in denen das Hydrierbenzin seit Jahren hergestellt wurde (O.Z. 3067, 3073, 3121; 3068, 3072, 3120; 3166<sup>1)</sup>).

Bei der Wichtigkeit dieses Verfahrens ist es erklärlich, dass ein starker Kampf seitens der Industrie gegen die Patentanmeldungen einsetzte. Besonders stark wurde der Angriff in Deutschland von Seiten der Ruhrindustrie, insbesondere der Aktiengesellschaft für Steinkohle-Verflüssigung und Steinkohleveredelung, und der HIAG (=Holzverkohlungs-Industrie AG) in Gemeinschaft mit Professor Varga, Budapest, auf Grund der vorveröffentlichten Bergius- und Krackpatente sowie der Vorveröffentlichungen über katalytische Hydrierungen ungesättigter Verbindungen geführt, sodass sich das Prüfungsverfahren über 10 Jahre erstreckte.

Über den Patentkampf um die grundlegenden Katalysatorpatente soll im Folgenden etwas eingehender berichtet werden. Die Verwendung von Molybdän beim Kracken und bei Hydrierungen unter gewöhnlichem oder nur wenig erhöhtem Druck war aus den Arbeiten von Ellis und McComb bekannt (E.P. 160 907, AP 1 345 589). Wenn der Fachmann durch die genannten Literaturstellen wirklich zur Verwendung von Molybdän (O.Z. 3067, 3073, 3121) gedrängt worden wäre und wenn er die Wirkung des Molybdäns auf Grund der Angaben von Bergius hätte annehmen müssen, so wäre die notwendige Folge, dass vor allem Bergius selbst zum Molybdän gegriffen hätte. Es sei deshalb das Gutachten von Bergius angeführt, in dem der katalytische Erfolg der I.G. unumwunden anerkannt wird:

1) Die den O.Z.-Nummern entsprechenden Patente sind im Anhang aufgeführt.

"Ich kann hierzu sagen, dass mir das Ellis-Patent sowohl wie das Klever-Patent bekannt war, und dass ich hieraus die besondere Eignung von Molybdän, das übrigens im Klever-Patent gar nicht genannt ist, nicht entnehmen konnte.

Bei den Versuchsarbeiten in unserem Mannheim-Rheinauer Laboratorium sind systematische Untersuchungen über Katalysator-Wirkungen bei der Kohlenverflüssigung nicht durchgeführt worden, weil dazu die erforderliche Organisation nicht vorhanden war. Aber selbst bei den gelegentlichen Stichversuchen über die beschleunigende Wirkung verschiedener Stoffe auf die Hydrier-Reaktion, die bei uns durchgeführt wurden und bei denen eine ganze Reihe verschiedener Zusatzstoffe untersucht worden ist, habe ich trotz Kenntnis der erwähnten Patentschriften niemals den Vorschlag gemacht, Molybdän zu verwenden.

Ich möchte noch betonen, dass ich die Verwendung der Molybdän-Katalysatoren als einen grossen Fortschritt betrachte, der dem Verfahren sehr zur praktischen Ausführung verholfen hat."

Auch C. Ellis nahm zu der Verwendung der genannten Katalysatoren bei der Druckhydrierung Stellung (auszugsweise Übersetzung aus einem Gutachten aus dem Jahre 1935):

"Im Jahre 1925 war der einzig praktisch wichtige Katalysator Aluminiumchlorid. Er gestattet es, Kohlenwasserstoffe bei sehr niedrigen Temperaturen zu spalten und wieder zu verbinden, und steht allein da als Katalysator dieser Art. Die Spaltung mit Hilfe dieses Mittels ist gänzlich verschieden von dem rein thermischen Verfahren und dem Spalten mit anderen Katalysatoren, weil das erstere bei Temperaturen nicht unerheblich unterhalb 300°C arbeitet, während die übrigen ihre Wirksamkeit erst bei höheren Temperaturen zeigen. Es sah einmal so aus, dass es möglich sein würde, dass das Aluminiumchlorid mit den gewöhnlichen nichtkatalytischen thermischen Spaltverfahren in Wettbewerb treten könnte, jedoch hat das nichtkatalytische Spalten grosse Anstrengungen gemacht und die Aluminiumchloridspaltung weit hinter sich gelassen, sodass die Benutzung des letztgenannten Verfahrens sich auf eine Gesellschaft in den Vereinigten Staaten beschränkt, nämlich die Gulf Oil and Refining Company, welche zudem die üblichen nichtkatalytischen Spaltverfahren in grossem Massstab ausübt.

Die Entwicklung der Technik der Erdölspaltung war vor dem Jahre 1925 nur in geringem Mass durch die Benutzung von anderen Katalysatoren als Aluminiumchlorid beeinflusst. .... Der Haupteinfluss, den solche Katalysatoren vor 1925 auf diesem Gebiet hatten, war negativer Art. Die Wirkung von Metallen der Eisengruppe, wie Nickel, Kobalt und Eisen war zwar im allgemeinen anerkannt, weil aber der hauptsächlichste Einfluss dieser besonderen Stoffe darin besteht, eine Kohleabscheidung hervorzurufen, die beim Spalten unerwünscht ist, war das Ergebnis dieser Erfahrung, von der Benutzung dieser Stoffe für katalytische Zwecke abzuschrecken oder sie zu verhindern .....

Es gab vor 1925 Vorschläge, andere Katalysatoren als Aluminiumchlorid zu benutzen, um die Benzolbildung zu vermehren, sogar schon in der frühesten Anfangszeit der Entwicklung der Spalttechnik. Jedoch ist der Einfluss dieser Stoffe in den meisten Fällen zweifelhaft und in jedem Fall so gering, dass er ohne wirklichen praktischen Nutzen bleibt. In einigen Fällen sind Stoffe von grossem Handelswert, beispielsweise Chromoxyd, vorgeschlagen worden, jedoch müsste deren Einfluss sehr gross sein, um die Verwendung eines so teureren Stoffes zu rechtfertigen, wegen der Kosten der Wiedergewinnung des Katalysators aus dem kohligen Rückstand, und nach meinem besten Wissen und Gewissen sind solche Stoffe nicht zur praktischen Verwendung gekommen. Es gab weitere Vorschläge, billige Substanzen vom Typus des Eisenoxyds zu benutzen, deren Wiedergewinnung unnötig wäre. Als Beispiel einer Verwendung dieses Materials möchte ich den sogenannten "Byro-Prozess" aus seiner Anfangszeit anführen, welcher bei ziemlich hoher Temperatur arbeitet und eine Mischung von Eisenoxyd und Zement als Füllkörper in den Crackrohren benutzte, angeblich für katalytische Zwecke. Dieses Verfahren ist nicht annähernd so weitgehend benutzt worden wie die anderen Verfahren, die bei niedrigeren Temperaturen ohne jeden Katalysator arbeiten.

Mit den obigen Ausnahmen haben Katalysatoren bei der Benzinerzeugung durch Spaltung in den Vereinigten Staaten vor 1925 nur geringe oder gar keine Rolle gespielt. Ungefähr zu jener Zeit begann die Veröffentlichung der Mitteilungen über katalytische Druckhydrierung, besonders der Patente, die in den Vereinigten Staaten an Carl Krauch und Mathias Pier erteilt wurden. Die von diesen Erfindern beschriebenen Verfahren unterschieden sich von den vorherigen Spaltverfahren dadurch, dass sie vorzugsweise bei wesentlich höheren Drucken arbeiten als sie zum Spalten gebräuchlich waren, und dass sie freien Wasserstoff verwandten. Das Druckhydrierungsverfahren dieser Erfinder war die erste praktische Mitteilung der Verwendung von Katalysatoren bei Hochtemperaturverfahren, bei denen von der Spaltung von Erdöl durch Hitze Gebrauch gemacht wird. Das Verfahren wird in den Vereinigten Staaten in zwei Anlagen ausgeführt, die mir gut bekannt sind, und ist meiner Ansicht nach zweifellos katalytisch insofern, als die damit erzielten Resultate in Abwesenheit der Katalysatoren nicht erhalten werden könnten .....

Auch das Patentamt setzt sich bei der Bewertung der Erfindung mit der Cracktechnik vor dem Jahre 1925 auseinander.

"Die Cracktechnik brachte zunächst erhöhten Druck nur soweit zur Anwendung, als dies zur Erreichung und Innehaltung der Zersetzungstemperatur, z.B. von etwa 650 bis 720°C, notwendig war. An die Möglichkeit einer katalytischen Beeinflussung der thermischen Zersetzung von schweren Kohlenwasserstoffen dachte



man zunächst nicht. Im Laufe der Zeit entwickelte sich die Kracktechnik weiter, Katalysatoren gelangten zur Anwendung, wobei gleichzeitig auch Wasserstoff zugesetzt wurde, um die leicht eintretende Verharzung (Gumbildung) der erhaltenen Benzine hintanzuhalten. Es muss hierbei aber immer berücksichtigt werden, dass die Anwendung eines - vergleichsweise geringen - Überdruckes bei den Krackverfahren zunächst nur die Erreichung und Innehaltung der gewünschten Spalttemperatur, nicht aber die Erhöhung der Konzentration des Wasserstoffs zum Zweck einer hydrierenden Einwirkung auf die Ausgangsstoffe bzw. deren Spaltprodukte zum Ziele hatte. Dieser Unterschied in den eingeschlagenen Wegen äussert sich in den Verfahrensprodukten und kann daher am eindeutigsten beim Vergleich der gebildeten Produkte festgestellt werden. Während bei den Krackverfahren die Bildung erheblicherer Mengen von Koks sowie von Asphaltstoffen praktisch nicht zu vermeiden war, erhält man bei der spaltenden Druckhydrierung fast keinen Koks sowie verhältnismässig wenig asphalthaltige Stoffe, da der im Überschuss vorhandene Wasserstoff der Bildung dieser Stoffe und insbesondere von Koks durch Absättigung ungesättigter Verbindungen entgegenwirkt. ...."

Die katalytische Druckhydrierung der I.G. stellt also gegenüber dem Cracken und gegenüber der Behandlung mit Wasserstoff unter hohem Druck ohne Katalysatoren einen neuen Weg dar.

Aus dem Beispiel 1 der deutschen Patentschrift 609 538 (=0.2.3073) geht hervor, dass man bei Verwendung von Molybdänkatalysatoren aus einem Braunkohlenteer ein phenolfreies, fast wasserhelles Produkt erhält, das im wesentlichen bis 350°C übergeht. In der als Abbildung 1 beigelegten graphischen Darstellung und in Abbildung 2 wird die überlegene Wirkung des Molybdänkatalysators gegenüber den zuvor bekannten Zusatzstoffen, wie Fullererde, Zinkoxyd, Zinkstaub, Nickeloxyd und alkalisiertem Raseneisenerz, gezeigt, mit denen hochsiedende, dunkelgefärbte, teerige Produkte mit mehr oder weniger hohem Phenolgehalt erhalten wurden.

Der erste Katalysator, der breite technische Anwendung fand, bestand aus Molybdänsäure im Gemisch mit Zinkoxyd und Magnesia. Er bewährte sich bei Raffinations-, Hydrier- und Spaltreaktionen und zeichnete sich besonders durch seine Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung und chemische Einflüsse, wie die Asphaltverunreinigungen der Rohstoffe, aus.

Abbildung 1

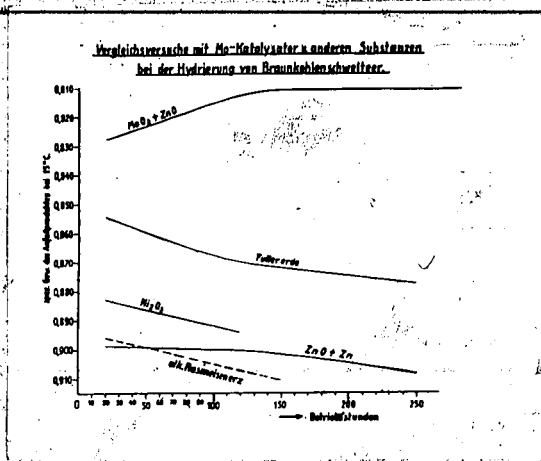
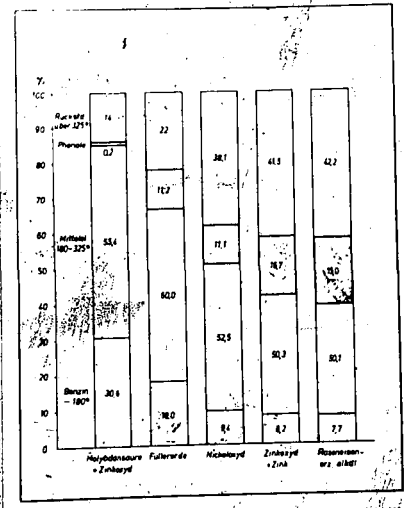


Abbildung 2



Gleichzeitig mit der katalytischen Wirkung des Molybdäns wurde die ausgezeichnete katalytische Wirkung der Schwermetallsulfide erkannt (O.Z. 3068, 3072, 3120). Die Sulfide können für sich allein oder in Mischung zusammen mit Metallen und Metalloiden, z.B. Aktivkohle oder Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten, Halogeniden und dergleichen verwendet werden. Auch Ammonsulfid ist als Katalysator geeignet. Unter den Schwermetallsulfiden zeichnen sich die Eisensulfide durch eine starke Wirksamkeit aus.

Auch um die Sulfidpatente wurde ein harter Kampf geführt, der durch einen Vorführungsversuch vor Vertretern der deutschen Industrie bei den "Hochdruckversuchen" Ludwigshafen/Oppau erfolgreich beendet wurde. Druckhydrierungsversuche mit Eisensulfid und Eisenoxyd zeigten, die überragende katalytische Wirkung der Sulfide.

Bei dieser Vorführung wurden als Ausgangsstoffe Rohkresol aus Steinkohlenteer und ein entwässertes Rohbraunkohlenteer (Generator-teer) verwendet. Der Eisensulfidkatalysator wurde durch Schwefelung von reinem Eisen mit Schwefelwasserstoff bei  $450^{\circ}\text{C}$  gewonnen. Für die Herstellung des Eisenoxyd-Katalysators wurde reines Eisenoxyd aus Oxalat verwendet. Die Versuche mit Rohkresol wurden in Öfen mit 100 ccm Katalysatorraum ausgeführt. Die Katalysatoren waren zu zylindrischen Pillen von etwa 5 mm Durchmesser und etwa der gleichen Höhe gepresst. Die Temperatur des Reaktionsraumes betrug  $450^{\circ}\text{C}$  und der Druck 200 atm. Die durchgesetzte Menge betrug 30 ccm/Stunde und die gleichzeitig durchgeleitete Wasserstoffmenge 150 bzw. 600 Liter. Für die Teerversuche wurde ein Katalysatorraum von 500 ccm gewählt. Die Reaktionstemperatur betrug  $475^{\circ}\text{C}$ .

Hierbei ist für Rohkresol zunächst festzustellen, dass das spezifische Gewicht der erhaltenen Produkte bei Anwendung von Eisenoxyd 0,918, bei Anwendung von Eisensulfid 0,818 war. Der Siedebeginn bei den Produkten mit Eisenoxyd lag bei  $82,5^{\circ}\text{C}$ , mit Eisensulfid bei  $100,5^{\circ}\text{C}$ . Dementsprechend enthielten die mit Eisenoxyd erhaltenen Produkte 12,6 % unter  $100^{\circ}\text{C}$  siedende Benzine, während die mit Eisensulfid erhaltenen Produkte überhaupt keine unter  $100^{\circ}\text{C}$  siedenden Benzinanteile hatten. Die Menge der bis zu  $120, 150, 180$  und  $200^{\circ}\text{C}$  siedenden Benzinanteile war dagegen bei den mit Eisenoxyd erhaltenen Produkten wesentlich geringer als bei den mit Eisensulfid erhaltenen, und zwar:

	<u>Eisenoxyd</u>	<u>Eisensulfid</u>
bis 120°C	31,7 %	76,9 %
" 150°C	43,5 %	80,1 %
" 180°C	50,9 %	90,5 %
" 200°C	62,8 %	92,0 %

Der Neutralölgehalt war bei den mit Eisenoxyd erhaltenen Produkten 50,7 %, bei den mit Eisensulfid dagegen 92,1 %.

Mithin haben die mit Rohkresol durchgeführten Versuche ergeben, dass das Eisenoxyd lediglich hinsichtlich der bis zu 100°C siedenden Benzine gegenüber dem Eisensulfid eine bessere Wirkung hatte. Dagegen war das Eisensulfid in allen anderen Punkten, wie spezifisches Gewicht, Neutralölgehalt und Menge der bis zu 120, 150, 180 und 200°C siedenden Benzine überlegen.

Hinsichtlich der Versuche mit Teer ist zunächst festzustellen, dass auch hier bei Verwendung von Eisensulfid ein Vorteil im spezifischen Gewicht festzustellen war:

Spezifisches Gewicht mit Eisenoxyd	= 0,894
" " " Eisensulfid	= 0,850.

Der Siedebeginn lag unter Anwendung von Eisenoxyd bei 74°C, unter Anwendung von Eisensulfid bei 92,5°C. Zwar sind bei diesen Versuchen die bis zu 100 bzw. 120°C siedenden Benzine nicht bestimmt worden, doch muss im Hinblick auf den Siedebeginn und in Analogie zu den Versuchen mit Rohkresol angenommen werden, dass die Menge der unter 100°C bzw. unter 120°C siedenden Benzine mit Eisenoxyd grösser war als mit Eisensulfid. Dagegen war die Menge der bis zu 150, 180, 200, 250, 300 und 325°C siedenden Bestandteile mit Eisensulfid grösser als mit Eisenoxyd, und zwar

	<u>Eisenoxyd</u>	<u>Eisensulfid</u>
bis 150°C	4 %	8,3 %
" 180°C	9,2 %	18,2 %
" 200°C	16,0 %	25,3 %
" 250°C	36,5 %	47,2 %
" 300°C	55,3 %	70,9 %
" 325°C	68,1 %	79,8 %

Der Phenolgehalt der bis zu 200°C siedenden Benzine betrug mit Eisenoxyd 15,5 %, mit Eisensulfid dagegen 1,35 %. Die Jodzahl der entphenolierten Benzine war mit Eisenoxyd 66,4, mit Eisensulfid 9,6. Bei den erhaltenen von 200 bis 325°C siedenden Mittelölen war das spezifische Gewicht mit Eisenoxyd 0,922, mit Eisensulfid 0,881. Der Phenolgehalt dieser Mittelöle betrug mit Eisenoxyd 13,65 %, mit Eisensulfid 0,92 %, der Anflinpunkt (Maß des Hydrierungsgrades) war mit Eisenoxyd +19,7°C, mit Eisensulfid +30,5°C. Die Jodzahlen waren entsprechend 32 bzw. 15,1. Im Schwefelgehalt konnte ein wesentlicher Unterschied nicht festgestellt werden.

Mithin haben auch die mit dem Teer durchgeführten Vergleichsversuche im wesentlichen das gleiche Bild zu Gunsten des Eisensulfidkatalysators ergeben wie die Versuche mit Rohkresol.

Bei der Verwendung von Kohle ergeben sich die gleichen Vorteile der Sulfide gegenüber Oxyden. Autoklavenversuche mit Brassertkohle (angerieben mit Steinkohlenteeröl) ergaben bei 150 atm Anfangsdruck, 440°C und Zusatz von je 5 % Eisenoxyd bzw. Eisensulfid:

	kg Öl aus 1000 kg <u>Steinkohle</u>	Asphalt % vom <u>Gesamtöl</u>	% Abbau bezogen auf <u>Reinkohle</u>
Eisenoxyd	710	10,0	90
Eisensulfid	760	7,5	98

Im Zusammenhang mit der Erfindung der Sulfidkatalysatoren wurde auch der günstige Einfluss höherer Drücke festgestellt.

In 200 cm-Hochdrucköfen, in denen entweder Tonscherben oder ein Kontakt aus 80 Teilen Kobaltsulfid und 20 Teilen Mangansulfid angeordnet waren, wurde ein Mittelöl bei 15 und 75 atm Gesamtdruck bei 477°C hydriert. Das Ausgangsmittelöl hatte:

spez. Gewicht	0,942
Phenolgehalt	25,1 %
Siedekurve:	
212-225°C	8,6 %
-250°C	51,4 %
-300°C	92,8 %
-Schluß 312°C	96,2 %

nach der Entphenolierung:

spez. Gewicht	0,893
Ungesättigte	ca. 43 %
Schwefel	1,35 %

Die Versuchsergebnisse sind in der Abbildung 3 wiedergegeben:

Abbildung 3:

Druckeinfluss bei der Hydrierung mit und ohne Katalysator.

Druck	15 atm H <sub>2</sub>		75 atm H <sub>2</sub>	
	Tonscher- ben	Kobalt+ Mangan- sulfid	Tonscher- ben	Kobalt+ Mangan- sulfid
Endprodukt				
Phenolgehalt	18,7 %	16,0 %	21,5 %	4,46 %
Entphenoliertes Endprodukt				
spez. Gewicht	0,892	0,872	0,883	0,825
Ungesättigte	31,1%	19,8 %	25,8 %	2,1 %
Schwefel	1,34%	0,88%	1,13%	0,005%
Siedekurve:				
-200°C	13,1%	13,0 %	15,4 %	47,6 %
-250°C	45,7%	45,6 %	48,2 %	77,5 %

Unter den Sulfiden zeichnen sich besonders die Sulfide von Wolfram und Molybdän durch ihre grosse katalytische Wirksamkeit aus.

Anstatt die fertigen Sulfide zu verwenden, kann man von Sulfiten oder Sulfaten ausgehen, die bei der Hydrierung zu Sulfiden reduziert werden, oder freien Schwefel dem Katalysator, z.B. Metallen oder Metalloxyden, zugeben.

Die Sulfide können auf verschiedene Weise, z.B. durch Behandlung der Metalle, Metalloxyde, -hydroxyde oder -halogenide mit Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur hergestellt werden. Es wird auch vorgeschlagen, die Schwefelwasserstoffbehandlung unter erhöhtem Druck auszuführen (O.Z. 7017). Man kann auch unter Verwendung höherer Drucke die Schwefelung in Gegenwart von Wasserstoff ausführen (O.Z. 5851). Es hat sich gezeigt, dass die auf verschiedene Weise hergestellten Sulfide Unterschiede hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit aufweisen.

Werden die Metallsulfide beliebiger Herkunft mit Schwefel oder sauerstofffreien flüchtigen Schwefelverbindungen behandelt, so erhöht sich ihre Wirksamkeit (O.Z. 6935, 10870). Diese Sulfide unterscheiden sich von den bisher bekannten weniger wirksamen Verbindungen dadurch, dass sie mit Schwefel völlig abgesättigte Verbindungen darstellen, die keine Spur Sauerstoff enthalten. Bei den üblichen Herstellungsweisen der Sulfide enthalten diese stets noch kleine Mengen Sauerstoff, was ihre katalytische Wirksamkeit bei der Druckhydrierung von Kohle, Ölen und dergleichen herabsetzt. Nach dem Beispiel des deutschen Patentes 686 456 (O.Z. 10870) erhöht sich beispielsweise die Benzinausbeute bei der Erdölmittelölhydrierung mit sauerstofffreiem nachgeschwefeltem Wolframsulfid gegenüber käuflichem Wolframsulfid von 58% auf 65%.

Eine besonders gute katalytische Wirksamkeit besitzen die Sulfide, die über die Sulfosalze hergestellt sind (O.Z. 6935). Ein derart hergestellter Wolframsulfidkatalysator hat in grossem Umfang Eingang in die Technik gefunden und wird überall da angewandt, wo der Hydrierreaktion die Hauptbedeutung zukommt, z.B. bei der Vorhydrierung, der Schmierölverbesserung, dem TTH-Verfahren, lange Zeit auch bei der Benzinierung.

Zur Herstellung von Sulfiden, die mehrere Metalle enthalten, werden vorteilhaft die Sulfosalze mit Schwermetallverbindungen umgesetzt, die sich in Lösung oder Suspension in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, wie Säureamiden, Säurechloriden, Aminosäuren, Ketonensäuren, Aminen etc. befinden (O.Z. 8233).

Man kann derartige Sulfidgemische auch durch Erhitzen trocken hergestellter Gemische von Ammonsulfosalzen, die Metalle der VI. Gruppe im Sürerest enthalten, mit feinverteilten, aus den Carbonylen gewonnenen Metallen der Eisengruppe auf Temperaturen oberhalb 300°C herstellen (O.Z. 12089).

Nach dieser Anmeldung wird ein für Hydrierungen und Dehydrierungen öfters verwendeter Nickel-Wolfram-Katalysator durch thermische Zersetzung von Nickelcarbonyl, Vermischung mit Ammoniumsulfowolframat im molaren Verhältnis 1:2 und Behandlung bei 400 bis 450°C im Wasserstoffstrom hergestellt. Bei Dehydrierversuchen lieferte ein derartiger Katalysator aus einem Steinkohlensumpfbenzin mit 7 % aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Benzin mit 57 % aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Unter den Sulfidgemischen seien noch die schwach hydrierend wirkenden Sulfide in Verbindung mit einer weniger grossen Menge stark hydrierend wirkender Sulfide erwähnt (O.Z. 9136, 9675, 9982).

So wurde z.B. ein Katalysator verwendet, der aus 85 % FeS und 15% WS<sub>2</sub> besteht. Ein Vergleich der Wirksamkeit dieses Katalysators mit Wolfram- und Molybdänsulfid allein und mit einer Mischung aus 85 % WS<sub>2</sub> und 15% FeS zeigte, dass die Phenolreduktion fast ebenso gut war wie bei Verwendung von Wolframsulfid, dass aber die Hydrierung weit schwächer war, sodass das Neutralöl zu 66 % aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bestand (siehe Abbildung 5).

Abbildung 5.

Katalysator	WS <sub>2</sub>	FeS	85% WS <sub>2</sub> 15% FeS	15% WS <sub>2</sub> 85% FeS
Prozente von neutralem Öl	100	80	98	99
Prozentgehalt des neutralen Öles an aromatischen Kohlenwasserstoffen	3	27	5	66



Die Sulfide lassen sich auf Trägern, wie Bleicherde, Tonerde, aktiver Kohle etc. anordnen. Diese Träger können nun einer besonderen Vorbehandlung unterzogen, mit Säuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder organischen Säuren bespritzt oder getränkt (O.Z. 7732) oder mit Halogen oder Halogenwasserstoff beladen werden (O.Z. 8231). Die katalytisch wirksamste Trägersubstanz besteht aus einer kiesel säurehaltigen Masse, z.B. Bleicherde, die mit Fluor, Fluorwasserstoff oder Flußsäure vorbehandelt ist (O.Z. 8695). Eine derart vorbehandelte Bleicherde, die mit etwa 10% Wolframsulfid versehen ist, hat als Katalysator für die spaltende Druckhydrierung in der Technik weite Anwendung gefunden.

Mit einem solchen Katalysator erhält man z.B. aus einem durch Druckhydrierung von Braunkohle gewonnenen Mittelöl bei 425°C und 200 atm Wasserstoffdruck 60% Benzin (-185°C), während bei Verwendung des gleichen Katalysators, bei dem die Bleicherde nicht vorbehandelt wurde, nur 40 % Benzin (-185°C) anfallen.

Bei der Ausführung der Druckhydrierung mit diesem Katalysator hat sich gezeigt, dass es gelingt, die Bildung des Methans zugunsten der höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffe weitgehend zurückzudrängen. Es ist daher diese Arbeitsweise für die Herstellung grosser Mengen Propan und Butan geeignet (O.Z. 9496).

Zu erwähnen wäre noch, dass man bei Verwendung der Sulfide die Spaltung zugunsten einer Ausbeutesteigerung an wasserstoffreichen Produkten, deren Siedekurve in den Grenzen des Ausgangsstoffes verläuft, zurückdrängen kann, wenn man die Druckhydrierung mit Schwermetallsulfiden unter Zusatz einer geringen Menge basisch wirkender Stoffe, insbesondere von Ammoniak oder Ammoniak bildenden Stoffen, ausführt (O.Z. 8490).

Im Zusammenhang mit den Sulfidpatenten sei noch kurz auf die Arbeiten über die Dosierung der zugesetzten Schwefelmenge hingewiesen. Nachdem die Verwendung von Molybdän- und Wolframsulfid als Katalysatoren für die Druckhydrierung und die Vorteile der Anwesenheit von Schwefelwasserstoff im Reaktionsgefäß, z.B. in einer Menge von 1-6 % bezogen auf das Hydriergut, veröffentlicht waren, wurde von J. Varga zwei Jahre später ein ähnliches Verfahren angemeldet. Die deutschen Patente sind auf eine Arbeitsweise abgestellt, nach der zur Wirkungs-

steigerung der Molybdän- und Wolframbkatalysatoren für jedes Ausgangsmaterial die Schwefelwasserstoffkonzentration im Reaktionsraum solange zu ändern ist, bis die optimale Wirkung in Bezug auf die Ausbeute an dem jeweils gewünschten Reaktionsprodukt erzielt ist. Auf die als günstig ermittelte Höhe wird dann der Schwefelwasserstoffgehalt im Hydriergefäß eingestellt (DRP 639 762, 671 884).

Die I.G. besitzt noch weitere Schutzrechte, welche die Schwefelkonzentration betreffen, beispielsweise wird der Katalysator dem zu hydrierenden Ausgangsstoff vor der Aufheizung und ein die katalytische Wirksamkeit erhöhender Stoff, wie Schwefel enthaltende Substanzen, nach der Aufheizung zugegeben (O.Z. 8425). Auch können die Ausgangsstoffe, z.B. Kohle mit Schwefel vorbehandelt werden (O.Z. 8620, 8621). Eine weitere Arbeitsweise der I.G. besteht darin, dass Schwefel nur von Zeit zu Zeit zugegeben wird und die Zwischenzeiten, in denen nur wenig oder gar kein Schwefel zugegeben wird, solange ausgedehnt werden, bis die durch die vorhergehende Schwefelzugabe erzielte Wirkungssteigerung des Katalysators abfällt (O.Z. 10391).

Nachdem die grundlegenden Molybdän- und Sulfidpatente etwas ausführlicher behandelt wurden, seien die übrigen Katalysatoren-Schutzrechte nur kurz erwähnt. Einzelheiten sind der beigelegten Patentliste zu entnehmen.

Ähnlich wie für Molybdän bestehen für die übrigen Metalle der VI. Gruppe des periodischen Systems, besonders für Wolfram und Chrom besondere Patente (O.Z. 3166, 8863).

Chromverbindungen können zusammen mit den Sulfiden von Molybdän oder Wolfram angewandt werden (O.Z. 12632, 12633, 12986).

Im Gegensatz zu den Metallen der VI. Gruppe ist es bei Verwendung von Eisenverbindungen vorteilhaft, diesen Alkalimetallverbindungen zuzugeben (O.Z. 8483, 8711, 8962). Diese können in Form der Sulfide zur Anwendung gelangen (O.Z. 10735).

Ausser mit den hochwirksamen Katalysatoren der VI. und VIII. Gruppe wurden auch Versuche, mit Silber, Kupfer, Cadmium, Zink, Blei, Wismut, Titan und Zinn in freier und gebundener Form sowie mit Oxiden und Carbonaten von Zink, Mangan, mit Vanadinverbindungen für sich allein oder im Gemisch mit anderen Metallen, z.B. der VIII. Gruppe

oder deren Verbindungen durchgeführt (O.Z. 3283, 3701, 3712). Von diesen hat das Zinn eine grössere Bedeutung gefunden (O.Z. 9124, 9278, 9179), das in Form von Zinnoxalat durch die I.C.I. als Katalysator bei der Hydrierung von Steinkohle bei 300 atm Druck eingeführt wurde.

Beim Arbeiten mit kohlenoxydhaltigem Wasserstoff sind die methanolbildenden Katalysatoren von Bedeutung (O.Z. 3266).

Eine Reihe von Versuchen erstrecken sich auf die Verwendung organischer Metallverbindungen, die auf Träger aufgebracht werden können (O.Z. 6442, 6633, 6636, 6792, 8554, 9222, 9179, 11658).

Es wurden ferner Kombinationen verschiedener Metallverbindungen zum Patent angemeldet. Mit diesen wurden gute Effekte erzielt bei der Verwendung von Verbindungen der Metalle der IV.- VIII. Gruppe mit solchen der II. - VII. Gruppe, die im allgemeinen in geringerer Menge als die erstgenannten verwendet wurden (O.Z. 3699). Bedeutungsvoll ist die Verwendung eines aus drei Metallen bestehenden Katalysators, von denen zwei einer höheren als der IV. Gruppe angehören (O.Z. 5102, 10380).

Abgesehen von den Metallen und dem eine hervorragende Stelle einnehmenden Schwefel spielen auch andere eine grössere Rolle. Halogenwasserstoff und organische Halogenverbindungen bewirken eine Wirkungssteigerung der metallhaltigen Katalysatoren (O.Z. 3700, 7384). Ein grösseres Anwendungsgebiet fanden die halogenhaltigen Katalysatormassen bei der Steinkohlehydrierung. Der Halogenwasserstoff in Form von Salzsäure diente zunächst dazu, die basischen Bestandteile der Kohlenasche vor der Druckhydrierung zu neutralisieren. Darüber hinaus wurden weitere Mengen Chlorwasserstoff zugefügt (O.Z. 8162). Für diesen Zweck sind auch andere Säuren, wie die Sauerstoffsäuren des Schwefels und Stickstoffs, geeignet (O.Z. 7493).

Beim Arbeiten mit Halogen traten Materialschwierigkeiten auf, insbesondere an den Stellen, wo bei der Abkühlung der den Reaktionsraum verlassenden Dämpfe eine Kondensation des gebildeten Wasserdampfes stattfindet. Von der I.C.I. wurden zwischen dem Reaktionsraum und dem Abscheider ein alkalische Verbindungen enthaltendes Gefäss angeordnet, wodurch der Halogenwasserstoff vor dem kritischen Temperaturgebiet gebunden wird. Ähnliche Verfahren wurden auch von der I.G. angewandt (O.Z. 8447, 10020). Es kann z.B. ein halogenbindender Stoff gegen Ende

der Reaktion zugegeben werden (O.Z. 8555). Ferner wurden Versuche angestellt, die Gefässwand durch Zugabe von Arsenverbindungen zu passivieren (O.Z. 8136).

Grössere Bedeutung fanden die Metallhalogenide, die zusammen mit Halogen und Halogenwasserstoff angewandt wurden (O.Z. 8170).

Nicht nur die zur Hydrierung gelangende Kohle kann mit Halogenverbindungen vorbehandelt werden, auch Aktiv-Kohlen und ähnliche Adsorptionsmittel lassen sich einer derartigen Vorbehandlung unterwerfen und dann als Trägersubstanz verwenden (O.Z. 8231). In ähnlicher Weise können die Träger auch mit anderen sauren Stoffen (O.Z. 7732) oder Gasen vorbehandelt werden (O.Z. 7728, 7841).

Besonders geeignet ist die Zugabe der Halogenverbindungen in Form von Halogenwasserstoff oder organischen Halogenverbindungen bei der Verwendung der Verbindungen von Eisen, Zink, Zinn, Titan, Mangan und Blei (O.Z. 8534, 8553, 9174, 9212) sowie von Metallen der V. und VI. Gruppe (O.Z. 7398, 7400).

Von den übrigen Metalloiden wurden Bor, Phosphor, Arsen und ihre Verbindungen mit Erfolg erprobt und angemeldet (O.Z. 3700).

An Trägermassen wurden abgesehen von Bleicherde und aktiver Kohle Magnesia, Chromoxyd sowie Metalle angewandt (O.Z. 4096, 3701).

Nachdem sich die Bleicherde als Katalysator-Träger unter den vielen benutzten anderen Substanzen besonders bewährt hatte und die katalytische Wirkungsweise durch Vorbehandlung mit Halogen, insbesondere Fluor, durch Quellung (O.Z. 9100) oder durch Zugabe von aktiver Kieselsäure (O.Z. 14062) sowie durch Zusatz bestimmter Mengen von Oxyden des Magnesiums, Zinks, oder Berylliums zur Einstellung eines geeigneten Säuregrades (O.Z. 12807) gesteigert worden war, ist man dazu übergegangen, Aluminiumsilikate synthetisch zu erzeugen. Hierzu werden kiesel-säurehaltige Stoffe in Gelform mit Metallsalzlösungen zusammengebracht (O.Z. 10157, 10167). Es ist von Vorteil, das Silikat aus einem kieselgelbildenden Sol bei einem  $p_H$  zwischen 3 und 7 herzustellen (O.Z. 11079, 11081, 11226, 11252, 11316, 11623). Für die katalytische Verwendung ist es wichtig, dass das fertige Silikat frei von Verbindungen der Alkali-metalle ist (O.Z. 11196).

Ein derart hergestelltes Silikat kann als Träger für die Verbindungen der Metalle, insbesondere von Molybdän, Wolfram, Vanadin oder Chrom verwendet werden.

Sehr geeignet sind auch die synthetisch erzeugten Silikate, die Verbindungen der Metalle der II., III. und/oder VIII. Gruppe enthalten und mit Fluor derart vorbehandelt sind, dass in dem fertigen Silikat weniger Fluor enthalten ist, als den in ihnen enthaltenen Metallen der II., III. und/oder VIII. Gruppe äquivalent ist (O.Z. 14782, 14819).

Zur Erhöhung der Festigkeit der bekannten Hydrierkatalysatoren hat man diesen wasserlöslichen Magnesium-Salze oder Metalle der II., III. oder VIII. Gruppe zugemischt (O.Z. 4025, 4517). Um der viel verwendeten Molybdänsäure die nötige Festigkeit zu verleihen, wird sie zusammen mit Zinkoxyd angewandt. Durch Verrühren der feinverteilten Metallverbindungen mit Wasser, Verdampfen desselben aus dem Brei, Vermahlen der Masse und Zugabe trockener Metallverbindungen erhält man einen sehr harten Molybdänsäure enthaltenden Katalysator (O.Z. 8248), der sich dadurch auszeichnet, dass er durch hochmolekulare Substanzen wenig beeinträchtigt wird.

Neben der festen Anordnung im Reaktionsraum kann der Katalysator auch in feinverteiltem Zustand zur Anwendung kommen. Hierbei ist es ratsam, den Katalysator oder Teile desselben an verschiedenen Stellen der Apparatur zuzugeben (O.Z. 7312).

Die Lebensdauer der Katalysatoren erstreckt sich bei der Druckhydrierung auf sehr lange Zeitspannen, z.B. ein bis zwei Jahre; der Katalysator kann dann in verschiedenster Weise wieder gebrauchsfähig gemacht werden (O.Z. 5898, 6403, 8056, 8843, 11079).

## II. Arbeitsweisen.

### a) Gasphase.

Die Erfahrungen aus den grossen technischen Verfahren der Ammoniak- und Methanolsynthese, die beide auf katalytischen Gasreaktionen beruhen, waren zunächst richtunggebend für die Methoden, die im Anfang bei der Veredelung von Teeren und Ölen angewandt wurden. Man leitete die Dämpfe der zu veredelnden Stoffe über festangeordnete Katalysatoren. Bei den höhersiedenden Ölen wurde durch Zerstäubung, feine Vernebelung und dergleichen für eine feine Verteilung der Produkte im Katalysatorraum gesorgt (O.Z. 3161). Dabei zeigte sich aber sehr bald, dass bei den hochsiedenden Produkten nur mit geringer Durchsätzen und niedrigem Partialdruck des Produktes gearbeitet werden konnte, wenn die Bildung niedrig siedender Endprodukte und eine Dauerwirkung der Katalysatoren erreicht werden sollte (O.Z. 3618).

Daher wurden für die Benzinierung Mittelöle als Ausgangsmaterial gewählt, sodass sich die reine Gasphase durchführen liess (O.Z. 3636). Es sei besonders darauf hingewiesen, dass das Arbeiten in Gasphase auf diesem Arbeitsgebiet grundlegend neu war.

Es gelang, die Reaktion in der Gasphase soweit zu beherrschen, dass systematische Untersuchungen über Katalysatoren in der Gasphase und damit eine weitgehende Gruppierung der Katalysatoren nach ihrer Leistung möglich wurde. Die Katalysatoren wurden im Allgemeinen fest angeordnet und eventuell mit besonderen Verfestigungsmitteln gegen Zerfall geschützt (O.Z. 4025, 4517, 8248, 13043). Es wurde auch mit feinverteilten Katalysatoren, die im Gasstrom bewegt wurden, gearbeitet (O.Z. 3678, 6676). Nachdem nähere Kenntnisse über die Ursachen des Nachlassens der Katalysatorwirkung bei hohen Produktkonzentrationen vorlagen, konnte auch bei wesentlich höheren Partialdrücken gearbeitet werden (O.Z. 5839), wenn nur das gebildete Benzin aus dem Ofen herausgenommen und alle anderen Produkte im Kreislauf umgepumpt wurden (O.Z. 4169, 4423). Dadurch wird der Durchsatz gesteigert und die Qualität der Produkte, insbesondere hinsichtlich der Klopffestigkeit der Benzine günstig beeinflusst (O.Z. 5084, 5839).

Die Ausgangsstoffe lassen sich in der Gasphasehydrierung bei geeigneter Wahl der Katalysatoren, z.B. durch Anwendung von Metallsulfiden auf Trägern, auch weitgehend in wertvolle gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Propan, überführen (O.Z. 9157, 9496).

a<sub>2</sub>) Aromatisierung und a<sub>3</sub>) Dehydrierung.

Paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe können je nach der Art der Ausgangsstoffe in der Gasphase dehydriert oder cyclisiert werden. Hierbei tritt unter Wasserstoffentwicklung eine mehr oder weniger weitgehende Neubildung von Aromaten ein. Die zu dehydrierenden Stoffe können auch unter Zugabe von Wasserstoff oder solchen enthaltenden Gasgemischen oder indifferenten Gasen über Katalysatoren geleitet werden. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Gegenwart von Wasserstoff bei der Dehydrierung die Bildung hochmolekularer Verbindungen stark zurückdrängt und dadurch die Wirksamkeit der Katalysatoren erhöht sodass Ausbeute und Durchsatz verbessert werden. Man wählte bei dieser Arbeitsweise Temperaturen von 450-600°C und gewöhnlichen oder erhöhten Druck.

Auf Grund dieser Erkenntnis ging man dazu über, die Druckhydrierung vor Mittelölen und Benzinen, zweckmässig der höhersiedenden Benzinfraktionen (O.Z. 6082), in der Gasphase bei Temperaturen von 500°C und darüber auszuführen, wobei ein an aromatischen Kohlenwasserstoffen angereichertes Endprodukt entsteht. Bei dieser "aromatisierenden Druckhydrierung" wird die Bildung hochmolekularer, koksartiger Substanzen vermieden, nur die Vergasung ist grösser als bei der spaltenden Druckhydrierung, die bei niedrigerer Temperatur verläuft (O.Z. 31617, 3847). Es empfiehlt sich unter Umständen, aus den Ausgangsprodukten zuerst höhere aromatische Kohlenwasserstoffe in mehr oder weniger grossem Reinheitsgrad und daraus erst die gewünschten niedrigsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Spaltung herzustellen. Als Katalysatoren kommen vorwiegend die Oxyde der Metalle der VI. Gruppe, die vorteilhaft auf Träger wie Tonerde, Bimsstein, Aktivkohle aufgebracht sind, in Betracht (O.Z. 3464, 3474, 3617, 3847). Grössere Bedeutung für die Aromatisierung unter hohem Druck erlangte später ein Chrom-Vanadin-Katalysator auf Aktivkohle (O.Z. 11328, 11729).

Aus den Erfahrungen, die man bei der Dehydrierung mit Wasserstoff und der Aromatisierung unter hohem Wasserstoffdruck gewonnen hatte, wurde ein Dehydrierungsverfahren für Benzin entwickelt. Der Ausgangsstoff wird bei geringem Wasserstoffdruck, z.B. 30-60 atm und einem Benzindampfpartialdruck von 0,5-3 atm dehydriert, wobei ein Gemisch der Oxyde oder Sulfide der Metalle der VI. Gruppe mit solchen der VIII. Gruppe Anwendung fand (O.Z. 7950/52, 9987, 10210, 11578). Nach dieser Arbeitsweise werden aus der bis 260°C stielenden Druckhydrierungsprodukten Sicherheitstreibstoffe (safety fuel) hergestellt (O.Z. 10210).

Das Arbeiten mit den anfänglich benützten Katalysatoren auf Tonerdebasis, z.B. Tonerde-Chrom oder Tonerde-Molybdänoxid wurde dann wieder bei gewöhnlichem Druck oder bei 3-50 atm aufgenommen und hiermit die Cyclisierung paraffinischer Kohlenwasserstoffe durchgeführt (O.Z. 10062).

#### a<sub>4</sub>) DHD - Verfahren.

Einige Jahre später führten die Standard Oil Company of New Jersey und die Kellogg Co. die Aromatenbildung mit den erwähnten Tonerde-Katalysatoren bei Drucken von 2-40 atm aus. Gegenüber der aromatisierenden Druckhydrierung bei hohen Drucken verzichtete man auf die lange Lebensdauer der Katalysatoren und wählte die bei den katalytischen Krackverfahren übliche intermittierende Arbeitsweise mit kurzen Cyclen und anschließender Regeneration des Katalysators. Die Reaktion wird in Gegenwart von Wasserstoff ausgeführt, der einmalig zu Beginn der Reaktion zugegeben und während des Verfahrens kontinuierlich zugeleitet wird; sie verläuft ohne Wasserstoffverbrauch, da sich infolge der Dehydrierung stets Wasserstoff bildet. Dieses sogenannte HF-Verfahren wird von der Standard Oil und der Kellogg Co. für die Oktanzahlverbesserung von meist paraffinischen Benzinen angewandt.

Diese Arbeitsweise wurde in der "Abteilung für Hochdruckversuche" der I.G. nachgearbeitet. Hierbei wurde gefunden, dass sich bei den zur Verfügung stehenden Hydrierbenzinen aus Kohle, insbesondere Steinkohle, Drucke oberhalb 40 atm bis zu etwa 90 atm als vorteilhaft erwiesen. Es wurde das Verfahren den deutschen Verhältnissen angepasst und als



sogenanntes "DHD-Verfahren" entwickelt. Durch die Anwendung höherer Drucke wurden bei der Verarbeitung naphthenischer Benzine höhere Ausbeuten erzielt und Benzine mit besseren Oktanzahlen erhalten als bei Verwendung niedrigerer Drucke. Ausserdem war die Lebensdauer des Katalysators grösser, so dass längere Cycles angewandt werden konnten. Bei dem DHD-Verfahren wird ein Wasserstoffpartialdruck gewählt, der 20-70% des Gesamtdruckes beträgt, aber unter 30 atm liegt. Die den Reaktionsraum verlassenden Gase werden in einer Menge von 0,5 - 4 cbm je kg Ausgangsstoff in diesen zurückgeführt (O.Z. 11888). In gleicher Weise lassen sich auch naphthenische Mittelöle verarbeiten (O.Z. 11808), während bei paraffinischen Mittelölen niedrigere Drucke anzuwenden sind (O.Z. 11807). Unter den Tonerden zeichnet sich diejenige durch besondere Aktivität aus, die durch Fällen aus Aluminiumsalzlösungen bei Temperaturen oberhalb 80°C und einem  $p_H$  von 7-10 und anschliessendes Erhitzen hergestellt wurde (O.Z. 12718, 12694, 12916, 15032). Die durch Peptisation mit Salpetersäure gewonnene Tonerde eignet sich besonders gut als Trägersubstanz (O.Z. 12054, 14183, 15033). Diese Tonerden werden mit einer kleineren Menge eines oder mehrerer Oxyde von Molybdän, Chrom, Wolfram oder Vanadin versehen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, dem genannten Katalysator noch andere Metallverbindungen in kleiner Menge zuzusetzen. Unter diesen haben sich die alkalimetallfreien Metall-, Ammonium- oder Metalloid-Fluoride (O.Z. 12747, 12924) sowie die Verbindungen von Lithium, Magnesium, Beryllium, Zink, Zirkon oder Titan (O.Z. 12657) durch eine gute zusätzliche katalytische Wirkung ausgezeichnet.

Der Katalysator kann im Reaktionsraum fest angeordnet sein oder sich in diesem in Schwebezustand befinden (O.Z. 12897, 13679, 12926, 13627).

Das DHD-Verfahren lässt sich auch zur Gewinnung niedrigsiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Entalkylierung höhersiedender aromatischer Kohlenwasserstoffe anwenden, wobei es vorteilhaft ist, dem Katalysator bis zu 30 % Kieselsäure oder Silikate zuzusetzen (O.Z. 14368, 12207).

Ferner kann man auch hochsiedende Kohlenwasserstoffe unter DHD-Bedingungen in Mittelöle und diese durch spaltende Druckhydrierung in klopffeste Treibstoffe überführen (O.Z. 12180, 12769).

Die über der Siedegrenze des Benzins siedenden DHD-Produkte werden durch spaltende Druckhydrierung in Gegenwart aktiver Silikate in klopf-feste Benzine umgewandelt (O.Z. 14123). Die Silikate können ganz oder teilweise durch Tonerde ersetzt und mit Fluorverbindungen behandelt oder mit Metallfluoriden versehen sein (O.Z. 14431).

Auch die raffinierende Druckhydrierung verunreinigter wasserstoff-ärmer Mittelöle lässt sich unter DHD-Bedingungen ausführen, wobei sich ein aus Tonerde, Molybdän und Nickel bestehender Katalysator bewährt hat (O.Z. 12477, 12478, 14410).

Auf Grund der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten stellt das DHD-Verfahren ein Bindeglied zwischen der katalytischen Druckhydrierung und dem katalytischen Crackprozess dar.

#### b) Flüssige Phase.

Die flüssige Phase, die ohne Katalysatoren von Bergius als einzige Stufe angewandt wurde, führte in dieser Form nicht zum Erfolg, da man in der Hauptsache nur schwere und geringwertige Produkte erhielt und ein Arbeiten auf bestimmte Endprodukte nicht möglich war. Es war entscheidend, die flüssige Phase in Kombination mit der Gasphase anzuwenden, worüber in dem Abschnitt "Mehrstufenverfahren" berichtet wird.

Für die Durchführung der Flüssigkeitsphase war die innige Durchmischung des Hydriergases mit der Flüssigkeit wichtig. Die in den Bergius-Patenten DRP 337 388 und 289 946 beschriebene Rührvorrichtung reicht nicht aus, um den Wasserstoff genügend auszunützen und eine Abscheidung asphaltartiger Stoffe zu verhindern. Zur Erzielung einer guten Vermischung von Flüssigkeit und Gas wurde das Arbeiten in dünnen Schichten vorgeschlagen (O.Z. 3590). Später wurde die gute Gasverteilung dadurch erreicht, dass man das Hydriergas durch poröse Platten, z.B. Schaumsteine, in die Flüssigkeit eintreten lässt (O.Z. 3605). Auch mit Hilfe von Düsen und anderen Methoden lässt sich eine gute Gasverteilung erzielen (O.Z. 4420, 4933). Grosstechnisch wird die Mischung beider Komponenten dadurch erreicht, dass man Flüssigkeit und Gas durch mehrere hintereinander geschaltete stehende Öfen führt (O.Z. 4445).

Auch in der Flüssigkeitsphase sind die Katalysatoren von entscheidender Bedeutung. Die speziellen Katalysatoren und die Mittel, sie in inniger Durchmischung mit dem Produkt zu halten, sind in den Patenten

O.Z. 4423 und 5141 beschrieben. Die Anwendung in Flüssigkeiten feinverteilter Katalysatoren führt zum Flüssigkeitskreislauf. Die Katalysatoren werden in bestimmter Konzentration gehalten, und es wird jeweils so viel Frischprodukt zugeführt, als der abgezogenen Menge niedrigerer Produkte entspricht, so dass die ursprüngliche Ausgangskonzentration des Katalysators wieder hergestellt ist (O.Z. 5141, 6136). Durch eine Abzweigung eines Teils des Flüssigkeitskreislaufes kann unter Umständen auch eine Regeneration der Katalysatoren vorgenommen werden (O.Z. 5141).

Bei Bergius, der nur in der Flüssigkeitsphase arbeitete, sind zwar auch gewisse Zusätze (alkalisiertes Eisen, Luxmasse, Alkalimetall) in den Patenten genannt; diese Massen sollen aber nur entschwefelnd oder verteilend wirken. Sie werden in grossen Mengen dem Ausgangsstoff zugesetzt und abgeführt und sind nicht als Katalysatoren zu bewerten.

Bei der Hydrierung von Kohle auf Mittelöl wird im Allgemeinen zum Anpassen des Ausgangsstoffes ein hochsiedendes, bei der Reaktion selbst anfallendes Öl verwendet. Wird aber bei diesem Verfahren als Endprodukt ein Schwer- oder Heizöl gewünscht, so vermischt man die Kohle mit dem anfallenden Hydriermittelöl und dem Rückstand (O.Z. 9187, 9817, 13114, 13555).

Die Druckhydrierung der Kohle lässt sich auch ohne Anpastemittel in Staubform durchführen. Hierbei können die Feststoffe aus den abziehenden Dämpfen und Gasen ohne wesentliche Temperaturverminderung abgeschieden werden (O.Z. 13988).

### c) Hohe Drucke.

Die katalytische Druckhydrierung von Kohle, Teeren und Mineralölen wurde 1925 im kleinen Maßstab bei 200 atm und bei 600-1000 atm ausgeführt (F.P. 616 237). Im Grossbetrieb in Leuna wurde festgestellt, dass es zweckmässig ist, 300 atm anzuwenden. 1930 wurden dann Versuche mit gelöstem Wasserstoff bei 500 atm und darüber durchgeführt (DRP 669 049). Zu gleicher Zeit wurde mit feinverteiltem Katalysator, der kontinuierlich durch den Reaktionsraum bewegt wird, bei 500 und 1000 atm gearbeitet (F.P. 718 956). Im Anschluss daran wurden auch höher-siedende Produkte, wie Braunkohlenteer und Erdölrückstand, mit fein-

verteilten Katalysator bei 400 atm hydriert. 1932 wurde mit verdünntem Katalysatoren, bei denen die Trägersubstanz, wie Bleicherde, mit Wasserstoff oder Säure vorbehandelt war, bei 300, 500 und 1000 atm gearbeitet (F.P. 747 459, 762 324, 44183, Zusatz 750 296).

Als im Verfolg dieser Arbeiten die mit Fluorwasserstoff vorbehandelte Bleicherde als Träger für Molybdän- und Wolframverbindungen gefunden war, erfolgten auch hiermit Versuche bei Drucken von 300, 400, 500, 700 und 1000 atm (F.P. 800 972, 821 792).

Auch die Hydrierung der Kohle selbst wurde, insbesondere für die Schmierölgewinnung aus Braunkohle, bei Drucken von 250-500 atm untersucht.

1935-1936 wurde die Druckhydrierung von Asphalten und Pechen in der Sumpphase bei 300 bis 700 atm näher bearbeitet. Bei umfangreichen Versuchen mit asphalthaltigen Produkten und Kohlen von verschiedenem Kohlenstoffgehalt wurde die Anwendung von Katalysatoren verschiedenen Wirkungsgrades im Druckgebiet von über 300 atm erforscht (O.Z. 9274, 9397, 10101, 10562).

Gleichzeitig mit den bei 700 atm ausgeführten Sumpphaseversuchen wurde auch die Gasphasehydrierung bei 700 atm systematisch bearbeitet (O.Z. 9366). Hierbei wurde gefunden, dass bei 700 atm mit höheren Durchsätzen gearbeitet und gleichzeitig die auf die Trägersubstanz aufgebrauchte Molybdän- oder Wolframmenge verringert werden kann. Bei raffinierten Produkten ist es bei Drucken von 400-800 atm sogar möglich, mit vorbehandelter Bleicherde oder synthetisch hergestellten Silikaten ohne Zusatz eines Oxyds oder Sulfids eines Metalls der VI. Gruppe auszukommen (F.P. 841 898, O.Z. 11056, 12390).

#### d) Mehrstufenverfahren.

Die Mannigfaltigkeit der bei der Druckhydrierung zu verarbeitender Rohstoffe und der Fertigprodukte bringt es mit sich, dass es oft nicht vorteilhaft ist, das Ausgangsmaterial in einem Arbeitsgang bis zu einheitlichen Endprodukten zu verarbeiten. Man führt deshalb die Druckhydrierung in mehreren Stufen aus. Die Mehrstufenverfahren können unter Wahl verschiedener Temperaturen, Drucke, Phasen, Katalysatoren und gegebenenfalls unter Entfernung von Zwischenprodukten erfolgen.

Die grösste technische Bedeutung hat das Mehrstufenverfahren bei der Benzinherstellung aus Kohle, Teeren und hochsiedenden Ölen gewonnen. Die erste Stufe wird in der flüssigen Phase durchgeführt und liefert Mittelöl. Dieses wird für sich oder mit anderen gleichartigen Produkten in der zweiten Stufe in Gasphase benzinisiert (O.Z. 3105).

Die bedeutenden Unterschiede in der Wirkungsweise der Katalysatoren führten zu stufenweiser Katalysatorbehandlung mit abwechselnd spaltenden und hydrierenden Katalysatoren in den einzelnen Stufen, wobei zwischen den Stufen Produkte, die in dieser Form besonders verwendungsfähig sind, entfernt und gegebenenfalls für sich weiterbehandelt werden können (O.Z. 3688, 4445, 4890). Die Vorbehandlung kann besonders auch die Entfernung katalysatorschädigender Polymerisationsprodukte bezwecken, wodurch die Lebensdauer hochwertiger Katalysatoren noch erhöht wird (O.Z. 4481). Zweckmässig ist es, Produkte, die bei mässigen Temperaturen nicht weitgehend veredelt sind, abzutrennen und für sich bei höheren Temperaturen zu behandeln (O.Z. 4444, 5037), da sonst eine starke Vergasung der zuerst gebildeten leichten Anteile erfolgen würde. Die verschiedenen Druckstufen (O.Z. 4334) sind besonders von Bedeutung, wenn neben Motorbrennstoffen andere Produkte, wie Schmieröle, gewonnen werden sollen.

#### e) Vorbehandlung.

Der Raffinationseffekt der Druckhydrierungskatalysatoren kann dazu verwendet werden, die erste Stufe als raffinierende Druckhydrierung auszubilden, so dass die so erhaltenen gereinigten Produkte in der zweiten Stufe selbst unter Verwendung sehr empfindlicher Katalysatoren verarbeitet werden können (O.Z. 3288, 4434, 4809, 5256, 5621, 5768). Wasserstoffarme Ausgangsstoffe, die vorwiegend noch Asphalte enthalten, werden zuvor unter milden Bedingungen hydriert, wobei die etwa vorhandenen Asphalte entfernt werden. Vor der ausschliessenden spaltenden Hydrierung ist es ratsam, die gebildeten Schmieröle und Paraffine abzutrennen (O.Z. 4890). Es lassen sich auch Asphalte und Kerze mit Adsorptionsmitteln oder verflüssigten Methankohlenwasserstoffen vor der katalytischen Druckhydrierung entfernen (O.Z. 5322, 6679, 7106).

Besonders bei der Behandlung von Ölen und Teeren in flüssiger Phase mit festangeordnetem Katalysator ist es ratsam, die harz- und asphaltartige Stoffe - ebenso wie in der Gasphase - mit Adsorptionsmitteln, chemischen Agentien oder durch Vakuumdestillation zu entfernen (O.Z. 5955, 6106, 9752, 10464).

Die organischen Stickstoffbasen wirken in vielen Fällen störend auf die Katalysatoren, besonders auf die verdünnten Gasphasenkatalysatoren. Es ist daher von Vorteil, diese mit stark verdünnten Säuren zu entfernen, wobei die Olefine nicht angegriffen werden (O.Z. 8330, 14733). Eine andere Art der Vorbehandlung kann durch Destillation bei gewöhnlichem oder vermindertem Druck bewirkt werden (O.Z. 6881), wodurch es möglich wird, den Siedepunkt des zu hydrierenden Produkts möglichst hoch zu wählen (O.Z. 8160). In Anschluss daran entwickelte sich die Druckdestillation asphalthaltiger Ausgangsstoffe auf Pech. Die hierbei entspannten dampfförmigen Ölanteile werden katalytisch unter Druck hydriert (O.Z. 11309, 11665, 12209).

Um die Hydrierung den gewünschten Endprodukten anzupassen, ist es vorteilhaft, die Ausgangsstoffe mit selektiven Lösungsmitteln zu behandeln und die wasserstoffarmen Anteile auf kloppfeste Treibstoffe und die wasserstoffreichen auf Dieselöl und Schmieröl zu verarbeiten (O.Z. 7494, 8436, 10632).

Bei der Verarbeitung von Kohle ist es teils notwendig, teils ratsam, diese zuvor zu entwässern (O.Z. 3343, 3676, 4477, 4631, 4771) unter Druck zu erhitzen (O.Z. 4168) oder sie zu entsäuen (O.Z. 9568, 8985), z.B. durch Säurebehandlung (O.Z. 7756, 8088, 9590, 10053, 7962) oder nur die basischen Bestandteile der Asche mit Säure zu neutralisieren.

#### f) Raffinierende Hydrierung.

Die katalytische Druckhydrierung eignet sich, wie bereits erwähnt, auch zur Refination unreiner Produkte. So können Rohbenzole (O.Z. 3288, 5067, 5955), Rohbenzine (O.Z. 4434, 7951, 11960), Rohphenole (O.Z. 7130) und sauerstoffhaltige Kohlenoxydreduktionsprodukte (O.Z. 8520, 8524) sowie andere verdampfbare Kohlenwasserstoffe von der Art der Mittelöle

(O.Z. 4434) ja sogar Schmieröle (O.Z. 6084) in der Gasphase katalytisch raffiniert werden. Die raffinierende Hydrierung kann auch in der flüssigen Phase mit höhersiedenden Produkten durchgeführt werden. So lassen sich Schweröle, Heizöle und Schmieröle durch katalytische Druckhydrierung raffinieren und in ihrer Qualität verbessern (O.Z. 4809, 9721). Auch Paraffine (O.Z. 4793, 6598), Wachse (O.Z. 3731, 7149) und Glycerin (O.Z. 14550) können auf diese Weise von ihren Verunreinigungen befreit werden. Es wurde schliesslich noch die technische Herstellung einer hochwertigen Vaseline über die raffinierende Druckhydrierung bearbeitet (O.Z. 14714, 14810).

#### g) Hydriererschmierölgewinnung.

Über die Raffination hinaus kann bei der Herstellung von Schmierölen auch eine erhebliche Qualitätsverbesserung vorgenommen werden. Nimmt man die Aufspaltung eines Teiles des Schmieröles in Kauf, so erhält man Produkte, die hauptsächlich in Farbe, Viskosität und Viskositätsindex den eingesetzten Ölen wesentlich überlegen sind (O.Z. 7284). Im Laufe der technischen Weiterentwicklung entstanden Verfahren, um aus Kohle zu brauchbaren Schmierölen zu gelangen und diese aus den Hydrierprodukten abzutrennen (O.Z. 8055, 8334, 8693, 9081, 9543).

#### h) TTH-Verfahren.

In das Gebiet der Druckhydrierung unter milden Bedingungen gehört auch das TTH-Verfahren. Es werden danach hochsiedende Asphalte und Harze enthaltende Teere und Öle mit festangeordneten Katalysatoren bei 270-380°C unter so milden Bedingungen druckhydriert, dass bei der Reduktion der Asphalte und Harze eine Zunahme der unterhalb 350°C siedenden Öle um höchstens 10-20 % eintritt (O.Z. 9533, 9656). Erst wenn die Asphalte und Harze umgewandelt sind, kann gegen Ende der Reaktion eine Steigerung der Temperatur über die oben erwähnte Grenze hinaus vorgenommen werden (O.Z. 10128).

#### i) Druckextraktion.

Zur Druckhydrierung der Kohle unter milden Bedingungen rechnet man auch die Druckextraktion, bei der hochsiedende, schmelzbare Stoffe entstehen. Diese Arbeitsweise wurde 1926 unter Anwendung von Teer- mittelölfraktionen, z.B. Steinkohlenteerdestillaten, die zwischen 250 - 320°C sieden, oder niedrigersiedenden, von 180-300°C siedenden Produkten, wie Benzolderivaten oder phenolhaltigen Braunkohlenschwelterdestillaten als Extraktionsmittel durchgeführt. Sie erfolgt bei Temperaturen von 300-400°C und unter Drucken von 75-250 atm, gegebenenfalls auch bis zu 1000 atm. Das Verfahren kann auch in Gegenwart geringer Mengen Wasserstoff ausgeführt werden (O.Z. 3894, 3942). Die Extrakte oder Rückstände lassen sich anschliessend der Druckhydrierung unterwerfen. Zur Erhöhung der Ausbeute kann die Kohle auch vor der Extraktion einer Druckerhitzung ausgesetzt werden (O.Z. 4062). Auch bei der Extraktion besonders unter Verwendung geringer Mengen Wasserstoff ist die Gegenwart von Katalysatoren sehr vorteilhaft (O.Z. 9168). Die bekannten Druckhydrierungskatalysatoren begünstigen auch hier den Verlauf der Reaktion.

Als Extraktionsmittel sind neben den oben erwähnten besonders geeignet die von 80-150°C siedenden Druckhydrier- oder Crackprodukte mit einem hohen Gehalt an aromatischen Verbindungen (O.Z. 4828) oder zweckmässig eine zwischen 170 und 260°C siedende Fraktion des bei der Druckhydrierung des Extraktes erhaltenen Produktes, wobei die Druckhydrierung so geleitet wird, dass die Fraktion 5-40% Kresol enthält (O.Z. 9747).

Auf dem Gebiet der Druckextraktion bei steigender Temperatur haben A.Pott und H.Broche ebenfalls Schutzrechte (z.B. DRP 632 631). Im Jahre 1936 hat die I.G. einen Vertrag mit Stinnes abgeschlossen, wonach die I.G. eine Lizenz auf diese Arbeitsweise erhielt.

Auf dem Extraktionsgebiet besteht eine umfangreiche Literatur. Schon in den Jahren 1918 und 1922 haben die Rütgerswerke (DRP 320 056) und E.Berl (DRP 411 540) Kohle mit hochsiedenden Steinkohlenteerölen und hydrierten Naphthalinen unter Druck bei erhöhter Temperatur extrahiert, sodass nur noch die Extraktion mit speziellen Mittelölen sowie die Verwendung von Wasserstoff neu war. Durch die Ausführung



der Druckextraktion in Gegenwart von Wasserstoff hat die I.G. 1926 die Brücke zwischen der gewöhnlichen Druckextraktion und der Druckhydrierung geschlagen.

Von F.Uhde wurde 1934 ein Druckextraktionsverfahren zum Patent angemeldet, wobei mit im Vergleich zur Aufnahmefähigkeit der kohlenstoffhaltigen Substanzen unzureichenden Wasserstoffmengen gearbeitet wird (O.Z. 10708). Schon 1927 haben aber H.C.Lander, F.S.Sinnatt und I.G.King die Kohle durch unvollständige Hydrierung unter Druck in eine plastische und klebrige, bei erhöhter Temperatur flüssige Masse, die sich beim Abkühlen in eine pechartige Masse verfestigt, übergeführt (E.P. 301 720). 1928 hat sich die I.C.I. ein Bindemittel für Briketts schützen lassen, das durch Druckhydrierung von Kohle-Öl-Paste unter solchen Bedingungen hergestellt wurde, dass eine unvollständige Hydrierung stattfindet. Hierunter wird eine Wasserstoffaufnahme von 2-3 Gew.% Wasserstoff verstanden (E.P. 322 194).

Die I.G. hielt es, um Patentkämpfe zu vermeiden, für ratsam, die Patentanmeldungen von F.Uhde zu übernehmen. Der Vertrag mit der Firma F.Uhde wurde 1936 abgeschlossen.

1938 wurden von Neuem Versuche zur Druckextraktion mit geringer Wasserstoffaufnahme aufgenommen. Angepastete Kohle wurde unter den Bedingungen der Druckhydrierung aber mit so grossen Durchsätzen verarbeitet, dass nur eine Anhydrierung der Kohle zu einem schmelzbaren Produkt stattfindet,

k) Verwendung von anhydrierter Kohle zur Kokserzeugung.

Die durch Druckextraktion in Gegenwart von Wasserstoff gewonnenen Produkte lassen sich ähnlich wie Pech in der Kokerei und Schwelindustrie zur Brikettierung verwenden. Z.B. können sie mit Kohle zu einer festen Masse gepresst werden, die bei etwa 500°C zur Gewinnung von Teer und Koks geschwehrt wird (O.Z. 10740). Die gepresste Masse kann auch verfeuert oder vergast werden. Dabei ist es ratsam, dass die anhydrierte Kohle einen Erweichungspunkt von 45-150°C, zweckmässig 60-100°C, aufweist. Wird diese Forderung nicht erfüllt, so unterzieht man das Produkt einer Vorbehandlung, z.B. Destillation, Extraktion.

Zugabe von Pech oder organischen Lösungsmitteln oder Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen (O.Z. 12510 und Zusätze).

Sehr geeignet sind derartige Extrakte zur Herstellung von Kohleelektroden (O.Z. 14115/16).

### III. Ro h s t o f f e u n d F e r t i g p r o d u k t e .

#### a) Spezielle Ausgangsstoffe.

Das Druckhydrierungsverfahren ist nicht auf die Verarbeitung von Kohlen, Teeren und Mineralölen beschränkt, sondern wird auch angewandt zur Behandlung von Ülschiefer (O.Z. 12785), Lignin (O.Z. 8685, 10154), Harzen (O.Z. 9452), Fetten und fetten Ölen (O.Z. 7809), verdickten Waschölen (O.Z. 9452), Polymerisationsprodukten (O.Z. 3541, 7677, 10035), Kondensationsprodukten (O.Z. 5471, 13386), Aldehyden und Ketonen (O.Z. 12277, 12339, 14190), organischen Säuren (O.Z. 6599, 6865), um aus diesen Ausgangsstoffen wertvolle Produkte zu erzeugen.

#### b) Wasserstoff und Hydrierabgase.

Da die Kosten des Wasserstoffes bei den Veredelungsverfahren stark ins Gewicht fallen, ist die Gewinnung billigen Wasserstoff, die richtige Behandlung des Kreislaufgases und eine zweckmässige Verwertung der entstehenden Kohlenwasserstoffgase von Bedeutung.

Für die Hydrierung lässt sich Wasserstoff jeden beliebigen Ursprungs verwenden, Arbeitet man mit Elektrolytwasserstoff, so muss dieser vor seiner Verwendung von Sauerstoff befreit werden (O.Z. 6631). Auch der bei der Entgasung fester Brennstoffe erhaltene Wasserstoff wird erst von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Stickoxyd befreit (O.Z. 6640).

Bei der technischen Durchführung wird der Wasserstoff im Kreislauf geführt. Das Kreislaufgas enthält ausserdem die bei der Reaktion gebildeten gasförmigen Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff etc.

Durch Druckwaschung der Kreislaufgase mit niedrig siedenden Ölen, wie Benzin oder Mittelöl, gegebenenfalls auch mit höhersiedenden Ölen, werden die Konzentrationen an Methankohlenwasserstoffen und Schwefel-

wasserstoff so weit herabgesetzt, dass die Gase in den Reaktionsraum zurückgeführt werden können (O.Z. 3604, 4601). Durch fraktionierte Entspannung erfolgt eine Trennung in kohlenwasserstoffreichere und kohlenwasserstoffärmere Fraktionen (O.Z. 3604, 4889).

~~Durch eine nochmalige Kompression oder Tiefkühlung der entspannten Gase ist die weitere Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus den Abgasen möglich (O.Z. 5103, 6967).~~

Die Kohlenwasserstoffgase können zur Herstellung von Hydrierwasserstoff durch Umsetzung mit sauerstoffhaltigen Gasen, z.B. Luft, Wasserdampf, Kohlensäure dienen (O.Z. 3226, 3339, 3781, 7211, 6933, 6934, 7182). Aus Fraktionen, in denen Kohlenwasserstoffe wie Propan, Butan angereichert sind, erhält man bei dieser Arbeitsweise Olefine neben sauerstoffhaltigen Produkten.

Die einzelnen Fraktionen werden gesondert verwendet, z.B. durch Umsetzung mit sauerstoffhaltigen Gasen zur Herstellung von Olefinen, die weiterhin zu Aromaten umgesetzt werden (O.Z. 3398, 3855, 4226).

Eine andere Methode der Wasserstoffgewinnung besteht in einer Umsetzung der Kreislaufgase in zwei Stufen bei verschiedenen Temperaturen. Bei höheren Temperaturen wird Methan mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlenoxyd umgesetzt, bei niederen Kohlenoxyd mit Wasser zu Kohlensäure und Wasserstoff (DRP 435 588); diese Umsetzung ist jedoch unvollständig und daher nicht wirtschaftlich. Es kommt hinzu, dass der Kohlenstoff in den Kohlenwasserstoffen in wertvollere Bindung vorliegt und deshalb zweckmässig nicht in Kohlensäure bzw. Kohlenoxyd übergeführt wird.

Ausser den aufgeführten Patenten über Wasserstoff und Hydrierabgase, die auf Erfindungen der "Hochdruckversuche" zurückgehen, besteht noch eine grosse Anzahl von Patenten anderer I.G.-Stellen auf diesem Gebiet, die hier nicht aufgeführt sind.

c) Aufarbeitung der Hydrierungsprodukte.

Grosse Schwierigkeiten hat anfänglich die Aufarbeitung der bei der Druckhydrierung anfallenden festen, kohlenstoffhaltigen Rückstände bereitet. Zuerst wurden Extraktionsversuche, z.B. mit Methanol allein oder im Gemisch mit Cyclohexan durchgeführt (O.Z. 3267, 3247). Im grösseren Maßstab erfolgte 1927 die Behandlung des Rückstandes durch Erhitzen mit Spülgasen in Schneckenfen, wobei das in den Rückständen enthaltene Öl wiedergewonnen wurde (O.Z. 4095). Mit der Entwicklung der Steinkohlehydrierung wurde von 1935 an ein Drehofen entwickelt (O.Z. 9165, 10185), der mit Kugeln oder anderen Füllkörpern versehen ist. Gleichzeitig wurde die Trennung der Feststoffe von den lanteilen durch Zentrifugieren nach Zugabe eines Lösungsmittels durchgeführt (O.Z. 4391, 7949, 7966, 11234, 11340). Nach der Durchbildung der kontinuierlichen Extraktion der Rückstände mit den verschiedenartigsten Lösungsmitteln, z.B. mit flüssiger schwefliger Säure, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Gemischen dieser oder mit Druckhydrierungsprodukten von der Art der Mittelöle (O.Z. 4394, 4484, 4756) wurde sie mit einer Filtration verbunden (O.Z. 4591, 5399, 5432, 10435).

Durch längeres Erhitzen der Rückstände oder Zugabe von Flockungsmitteln konnte die Trennfähigkeit von Öl und festen Anteilen erleichtert werden (O.Z. 4831, 5540, 5733, 5907, 6457, 7913, 8434, 8616).

d) Verwendung der Hydrierungsprodukte.

Als bei der Verwendung von Benzin als Motorbetriebsstoff steigende Anforderungen hinsichtlich der Klopfestigkeit gestellt wurden, konnte man diesen beispielsweise gerecht werden durch spezielle Wahl der Ausgangsstoffe für den Druckhydrierungsprozess, durch vorherige Überführung ungeeigneter Ausgangsstoffe in geeignete, durch Vermischen klopfender Benzine mit aromatischen Benzinfractionen (O.Z. 3850, 4342, 4530, 4829, 5153, 5249).

Die Druckhydrierungsbenzine lassen sich im Gemisch mit anderen niedrigsiedenden Produkten, z.B. Benzinen anderer Herkunft (O.Z. 3306, 3321), Polymerbenzin (O.Z. 6549, 7144), Erdgasbenzin (O.Z. 4707) oder mit alkylierten Benzolen (O.Z. 12422, 12080, 14153, 14516) verwenden.

Auch Hydrierbenzine von verschiedenen Siedegrenzen oder verschiedener Klopfestigkeit können gemischt werden (O.Z. 5623, 4629). Es ist überraschend, dass zu Verpöschung neigende Benzine durch einen Zusatz von hydrierend raffinierten Benzinen verwendungsfähig werden (O.Z. 7891). Eine besondere Wirkung wird durch den Zusatz metallhaltiger Antiklopfmittel zu den Steinkohlehydrierbenzinen erzielt (O.Z. 8557).

Die Verwendung von Hydrierprodukten als Waschmittel für benzolhaltige Gase sowie als Lösungs- und Reinigungsmittel (O.Z. 3324, 8384) ist geschützt. Die Verarbeitung der Kohlehydrierungsrückstände zu technisch wertvollen Materialien, wie z.B. Filtermaterial oder Aktivkohle, ist in O.Z. 5412 und 5530 enthalten. Die Hydrierrückstände können auch als Weichmachungs-, Imprägniermittel oder Füllstoff für kautschukartige Massen angewandt werden (O.Z. 10177, 12345, 12707). Die Harze aus Druckextrakten oder Hydrierprodukten bilden einen Grundstoff für Lacke und Isoliermassen (O.Z. 13187).

e) Gewinnung einheitlicher niedrig siedender aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Niedrigsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol und seine Homologen, können in einfacher Weise aus hochsiedenden, cyclischen Verbindungen oder solche enthaltenden Produkten, z.B. Schwerbenzol, gewonnen werden. Zu diesem Zweck wird das Schwerbenzol erst durch Druckhydrierung raffiniert und anschliessend aromatisiert, wobei erhebliche Mengen an Benzol, Toluol und Xylol erhalten werden (O.Z. 8116). Diese Produkte können auch durch Behandlung von Aromaten, Hydroaromaten oder heterocyclischen Verbindungen wie z.B. Teerfraktionen, Schwerbenzol oder durch Behandlung von Kresol und dergleichen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren mit Wasserdampf (F.P. 612 327 und 32260) oder mit Wasserstoff, gegebenenfalls im Gemisch mit Stickstoff, Kohlendioxyd oder Wasserdampf bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck hergestellt werden (F.P. 612 908). Ferner kommen als Ausgangsstoffe für die Aromatengewinnung Cycloparaffine (O.Z. 3499) und Naphthalin (F.P. 629 838) in Betracht. Es besteht auch ein Verfahren, um Phenole in Benzol, Toluol und dergleichen überzuführen, wobei die Phenolreduktion im ersten Arbeitsgang nur teil-

weise erfolgt und die unveränderten Phenole des Reaktionsraum wieder zugeführt werden (O.Z. 7301). Die Phenolreduktion durch Behandlung mit Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von Molybdän auf Aktivkohle ist in O.Z. 7441 beansprucht.

Der wichtigste Ausgangsstoff zur Gewinnung niedrigsiedender Aromaten ist Benzin. Dieses wird bei Temperaturen oberhalb 500°C in Gegenwart von Katalysatoren mit Wasserstoff unter Druck (O.Z. 3617, 3847) oder bei gewöhnlichem Druck (F.P. 619 838) behandelt. Die Dehydrierung des Benzins wird zweckmässig mit speziellen Katalysatoren wie Nickel-Wolfram bei einem Gesamtdruck von ca. 50 atm (O.Z. 7950 und 7952) oder mit feinverteilten Katalysatoren (O.Z. 7757) ausgeführt. Es ist auch vorteilhaft, nicht die gesamte Benzinfraktion zu verarbeiten, sondern nur Teilfraktionen derselben, insbesondere die über 100°C siedenden Anteile (O.Z. 5839, 6082). Diese können auch ohne Gegenwart von Wasserstoff in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt werden (O.Z. 8291, 6957). Die Behandlung von Benzinen mit Wasserdampf sowie ohne Anwendung eines Zusatzgases ist in den F.P. 629 838 erwähnt. Mitunter kann es zweckmässig sein, die Benzine vor der Spaltung oder Aromatisierung einer hydrierenden Raffination zu unterziehen (O.Z. 7642, 7835). Zur Erhöhung der Klopfestigkeit des Benzins lässt sich dieses mit Metallhalogeniden isomerisieren und dann dehydrieren (O.Z. 8203). Die geeignete Methode, um die Aromaten aus dem Benzin zu isolieren, ist die Behandlung mit Propan und schwefliger Säure bei tiefer Temperatur (O.Z. 8907).

Zur Gewinnung der niedrigsiedenden Aromaten kann man auch von Mittelölen, die beispielsweise durch Destillation, Cracken oder Druckhydrierung von Kohle, Teeren, Mineralölen oder dergleichen erhalten werden, ausgehen. Diese werden der aromatisierenden Druckhydrierung unterworfen (O.Z. 3617, 3847, 3636, 7453). Zur Erhöhung der Ausbeute an niedrigsiedenden Aromaten ist es zweckmässig, die Mittelöl-Aromatisierung in mehrere Stufen aufzuteilen (O.Z. 7152, 8591). Da die Gefahr besteht, dass die in dem Öl enthaltenen leichtpolymerisierbaren Stoffe die Wirksamkeit des Katalysators beeinträchtigen, ist es ratsam, die schädlichen Bestandteile vor der Aromatisierung durch Destillation (O.Z. 8160), raffinierende Druckhydrierung (O.Z. 4333), Aufhydrieren zu wasserstoffreichen Produkten (O.Z. 4930), durch Propanbehandlung (O.Z. 7106, 8436, 8160), milde Vorhydrierung unterhalb 300°C (O.Z. 7835)

oder durch Behandlung mit Chemikalien (F.P. 703 696) zu entfernen. Wird eine Raffination nicht vorgenommen, so ist es vorteilhaft, die Aromatisierung in flüssiger Phase mit feinverteilten Katalysatoren auszuführen. Man kann auch das Mittelöl mit selektiven Lösungsmitteln behandeln und nur die wasserstoffarme Fraktion zu besonders klopfestem Benzol druckhydrieren. Die Gewinnung der niedrigsiedenden Aromaten kann durch spaltende Cyclisierung mit Wasserdampf oder ohne Anwendung eines Zusatzgases ausgeführt werden (F.P. 629 838, 612 327, 32 260).

Ferner können auch Schweröle oder Rückstände zur Gewinnung niedrigsiedender Aromaten dienen. In dem F.P. 629 838 ist eine Massnahme als zweckmässig empfohlen, wonach zuerst die höheren Aromaten hergestellt und aus diesen dann durch Spaltung oder Aromatisierung die niedrigsiedenden gewonnen werden.

#### f) Gewinnung einheitlicher mehrkerniger Verbindungen.

Aus Druckhydrierungsprodukten oder Druckrückständen können auch mehrkernige Kohlenwasserstoffe, wie Pyren, Phenanthren etc. gewonnen werden. Zu dem Zweck werden hochsiedende Druckhydrierungsprodukte dehydriert und auf physikalischem oder chemischem Wege die mehrkernigen Verbindungen abgeschieden (O.Z. 8165). Aus den Hydrierückständen erhält man durch Destillation 1,12-Benzperylen und Coronen, die aus dem Destillat abgeschieden werden (O.Z. 9207, 9265, 9894, 10456, 10533).

#### g) Gewinnung von Phenolen.

Phenole fallen bei der Kohlehydrierung in der flüssigen Phase neben Kohlenwasserstoffen in grosser Menge an. Die Abscheidung der Phenole aus den Druckhydrierungsprodukten wird vorgenommen mit Wasser unter Druck (O.Z. 11025), mit Hilfe niedrigsiedender, wasserstoffreicher Kohlenwasserstoffe bei bestimmter Temperatur (O.Z. 11027), mit verflüssigtem Ammoniak oder mit selektiven Lösungsmitteln, die Neutralöle gut, Phenole dagegen schlecht lösen (O.Z. 14004). Es lassen sich auch Phenole aus Steinkohlenteeren durch schonende Druckhydrierung gewinnen, wobei die hochmolekularen Phenole in niedermolekulare übergehen (O.Z. 13151, 14241, 15000).

#### IV. Kombinationsverfahren.

##### Hydrieren und Cracken.

Die Verarbeitung von Ölen und die Beschäftigung mit den Bedürfnissen ölreicher Länder mit Raffinerie-Industrie führte zu Kombinationen der Druckhydrierung mit dem Cracken. Die Druckhydrierung zeigte sich zunächst in der Lage, schwefel- und asphaltreiche, nicht spaltbare Öle crackfähig zu machen (O.Z. 4333). Falls genügend Wasserstoff in die Produkte hineingebracht wird, werden auch Produkte, die bisher für das Cracken als vollständig ungeeignet angesehen werden, wie beim Cracken anfallende, nicht weiter spaltfähige Mittelöle oder Steinkohlenteere, den Crackprozess zugänglich (O.Z. 4880). Es wurden die verschiedensten Kombinationsmöglichkeiten erprobt und die hierbei sich ergebenden neuen Verfahren weitgehend unter Patentschutz gestellt (O.Z. 4337, 4940, 10364, 11371, 11543).

Eine besonders glückliche Ergänzung für das Crackverfahren bringt die Druckhydrierung bei der Verarbeitung asphalthaltiger Rohöle. Es können auf diese Weise die Destillations- oder Crackrückstände dieser Öle weitgehend in wertvolle Produkte übergeführt werden (O.Z. 6894, 10059), Durch aromatisierende Druckhydrierung von Crackmittelölen lassen sich besonders hochwertige Benzine erzeugen (O.Z. 7718).

#### V. Technisches.

##### a) Material und spezielle Apparaturen.

Durch die Beschaffenheit der Rohstoffe werden an das Apparatematerial bei der Druckhydrierung noch grössere Anforderungen gestellt als bei der Ammoniak- und Methanolsynthese, hauptsächlich in Bezug auf Verschleiss, Schwefelangriff und Warmfestigkeit.

Umgekehrt zeigt sich ein gewisser Einfluss des Apparatematerials auf die Hydrierungsprodukte durch Zersetzung dieser Produkte unter Koks- und Methanbildung, vor allem an den durch Wasserstoffangriff vergrösserten Metalloberflächen.



Alle diese Anforderungen an das Material zwingen dazu, sich ganz besonders mit der Entwicklung neuer Spezialmaterialien zu befassen.

Beim Arbeiten mit Wassergas oder mit Gasen, wie Kohlensäure und Kohlenoxyd, die bei der Reaktion zum Teil entstehen, gelten zunächst die gleichen Massnahmen wie bei der Methanolsynthese (O.Z. 3104). Infolge der starken Verunreinigung der Ausgangsstoffe für die Druckhydrierung, insbesondere durch Schwefel, scheidet jedoch Kupfer bei diesen Temperaturen aus. Aluminium ist bei nicht zu hohem Phenol- und Wassergehalt bis zu Temperaturen von etwa 500°C geeignet (O.Z. 3323). Auch die Auskleidung der Apparatur mit Silber hat sich bewährt (O.Z. 3892). Als sehr geeignet haben sich die Chromstähle erwiesen (O.Z. 3277, 3279, 6186). Bei Verwendung von kohlenoxydfreien Gasen empfiehlt es sich, unter Ausschluss von Eisen zu arbeiten, umso mehr je kohlenstoffreicher die Ausgangsstoffe sind. Dazu ist erforderlich, dass der Reaktionsraum und die mit dem heissen Reaktionsstoff in Berührung kommenden Teile der Apparatur aus widerstandsfähigem Material bestehen oder damit überkleidet sind (O.Z. 3698, 3892). Hierbei haben sich die Legierungen mit Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadin und Mangan sehr gut bewährt.

Der gleichzeitige Angriff durch Wasserstoff und Schwefel unter hoher Druck führte dazu, als Reaktionsgefässe doppelwandige Gefässe zu benutzen. Es wurde für das innere Gefäss ein Spezialstahl von hoher chemischer Widerstandsfähigkeit und für das äussere Gefäss ein mechanisch widerstandsfähiger Spezialstahl verwendet (O.Z. 4328). Man ging dann dazu über, bei den doppelwandigen Hochdrucköfen die teuren Spezialstähle dadurch einzusparen, dass man den Ofenmantel aus gewöhnlichem S2-Material herstellt und ihn mit Entlüftungslöchern versieht. Auf Grund weiterer Versuche erwies sich Messing als brauchbares Material, das gegen Wasserstoff-, Schwefel- und Kohlenwasserstoffangriff widerstandsfähig ist (O.Z. 5688, 5689). Es fand vor allem zur Auskleidung von Hochdrucköfen Verwendung. So kann man statt des doppelten Mantels nur einen Mantel verwenden und diesen mit einem wasserstoff- und schwefelfesten Überzug auskleiden (O.Z. 6015, 5688, 7618, 8420). In neuerer Zeit werden die Hochdrucköfen mit einer Wärmeisolationsschicht versehen, auf der ein chemisch widerstandsfähiges Material, das nicht druckfest zu sein braucht, angeordnet ist.

Zur Erleichterung der Herstellung der Hochdruckapparaturen entstanden die gewickelten Hochdrucköfen, die aus einem Kernrohr bestehen, auf dem Stahlbänder in mehreren Lagen wendelförmig aufgewickelt sind (O.Z. 10392, 10519). Hierbei hat es sich als zweckmässig erwiesen, die Stahlbänder auf der einen Seite mit Rillen, auf der anderen Seite mit in Form und Lage den Rillen genau entsprechenden Wulster zu versehen (O.Z. 10554, 10812, 10733).

In Vorheizern und Regeneratoren haben sich als wasserstofffestes Material Legierungen mit einem Gehalt von weniger als 10% Chrom, z.B. 6% Chrom, bewährt, wobei das allgemein schädliche Nickel, z.B. durch Molybdän ersetzt ist (O.Z. 6186).

Aus der Krackliteratur sind ebenfalls verschiedene Spezialstähle bekannt. Die Materialbeanspruchung bei den Arbeitsbedingungen der Druckhydrierung lässt sich jedoch aus den Verhältnissen beim Cracken nicht voraussagen. Das geht auch daraus hervor, dass in der Krackliteratur Materialien, die für die Hochdruckhydrierung brauchbar sind, zusammen mit solchen empfohlen sind, die für die Druckhydrierung ungeeignet sind.

#### b) Heizung.

Die von F. Bergius und St. Löffler verwendeten Heizverfahren (D.F. 303 332), die sich insbesondere auf die Heizung mit Hochdruckmedien, wie Stickstoff oder Heisswasser im Kreislauf beziehen, wurden anfänglich noch angewandt, sind jedoch sehr kompliziert. Da man damals noch nicht über ein genügend wasserstoff- und schwefelfestes Material verfügte, musste die für den Prozess erforderliche Wärme durch überhitzten Wasserstoff, der an einem elektrischen Brenner analog wie bei der Ammoniaksynthese aufgeheizt wurde, zugeführt werden (O.Z. 3682). Das Produkt wurde dabei - wie bei F. Bergius - in einem Schmelzbad oder durch Heisswasser auf etwas niedrigere Temperatur vorgewärmt. Da bei den für die weitere Entwicklung in Frage kommenden grossen Durchsätzen diese Art der Aufheizung nicht mehr anwendbar war, wurde sie sehr bald verlassen und eine andere Form der Vorheizung gewählt (E.P. 192 849, E.P. 192 850, AP 1 592 772).

Die spezielle Ausführung der Vorheizung der Ausgangsstoffe war die Ausbildung des Reaktionsgefässes selbst als elektrischer Widerstand (O.Z. 3805). Zur Ersparnis von Energie wurde der grösste Teil der Wärme durch Regeneration innerhalb des Reaktionsgefässes wiedergewonnen (O.Z. 4085).

Die Erkenntnis, dass eine Flüssigkeitsschicht einen gewissen Schutz der drucktragenden Wand gegen Wasserstoff- und Schwefelangriff bietet, ermöglichte die gemeinsame Aufheizung von Produkt und Wasserstoff in den Vorheizern. Damit war eine gewisse Steigerung der Vorheiztemperatur der Reaktionsprodukte ermöglicht (O.Z. 4871).

Die Verwendung von wasserstoff- und schwefelfesten Materialien erlaubte schliesslich die gemeinsame Aufheizung der Reaktionsteilnehmer bis auf die Reaktionstemperatur in Vorheizern mit direkter Beheizung durch Verbrennungsgase (O.Z. 5133, 5830).

Die Notwendigkeit, wegen der Gefahr von Verkrustungen und Zersetzung bzw. Schädigung der Produkte vorsichtig, mit geringen Über-temperaturen aufzuheizen, führte zu besonderen Ausführungen mit abgestufter Energiezufuhr und Verwendung von Rippenrohren, die mit Umlenkstücken versehen sind (O.Z. 5897, 6743). Bei Verwendung von aschereichem Material, wie Kohle, werden die Umlenkstücke aus besonders widerstandsfähigem Material in leichtauswechselbarer Form hergestellt (O.Z. 9968, 13332). Daneben wurden besondere Verfahren der internen Beheizung durch Zugabe von Kohlenoxyd oder sauerstoffhaltigen Stoffen, wie Phenolen entwickelt (O.Z. 5883).

Da die Hydrierreaktionen exotherm verlaufen, spielt die Beherrschung der Reaktionstemperatur eine grosse Rolle. Dies wird in der Praxis durch die Zugabe eines Teils des Hydriergases in kaltem Zustand erreicht (O.Z. 8424, 9100). Aus diesem Grund ist es auch nicht erforderlich, die gesamten Reaktionsteilnehmer auf die Reaktionstemperatur aufzuheizen. Es genügt in vielen Fällen, den grösseren Teil des Ausgangsstoffes mit Wasserstoff durch Wärmeaustauscher vorzuheizen und nur den übrigen Teil zusammen mit Wasserstoff mit Hilfe eines Vorheizers auf Reaktionstemperatur zu bringen.

Es gelingt auch, Kohlebrei teilweise durch Wärmeaustauscher aufzuheizen, indem der grössere Teil des Kohlebreis mit geringem Gehalt an Kohle mittels Wärmeaustauscher, der kleinere Teil des Breies mit

grösseren Gehalt an Kohle im Röhrenvorwärmer aufgeheizt wird. Mitunter ist es sogar möglich, den Vorheizter ganz abzuschalten (O.Z. 10473).

~~Bei Verwendung mehrerer Wärmeaustauscher ist es vorteilhaft,~~  
in dem kälteren Wärmeaustauscher nur das Hydriergas aufzuheizen und dieses zusammen mit dem zu hydrierenden Ausgangsstoff durch die nachfolgenden Wärmeaustauscher zu leiten (O.Z. 14538).

Durch das Auffinden der gasbeheizten Röhrenvorwärmer mit Rippenrohren, die Einschaltung der Wärmeaustauscher in den Aufheizprozess, die Verteilung der Ausgangsstoffe auf die einzelnen Heizaggregate je nach ihrer Beschaffenheit und weitgehende Wiedergewinnung der mit den Reaktionsprodukten abziehenden Wärmemenge, konnte ohne grossen Energieverlust die für die Reaktion notwendige Wärme mit den Ausgangsstoffen in den Reaktionsraum eingebracht werden.