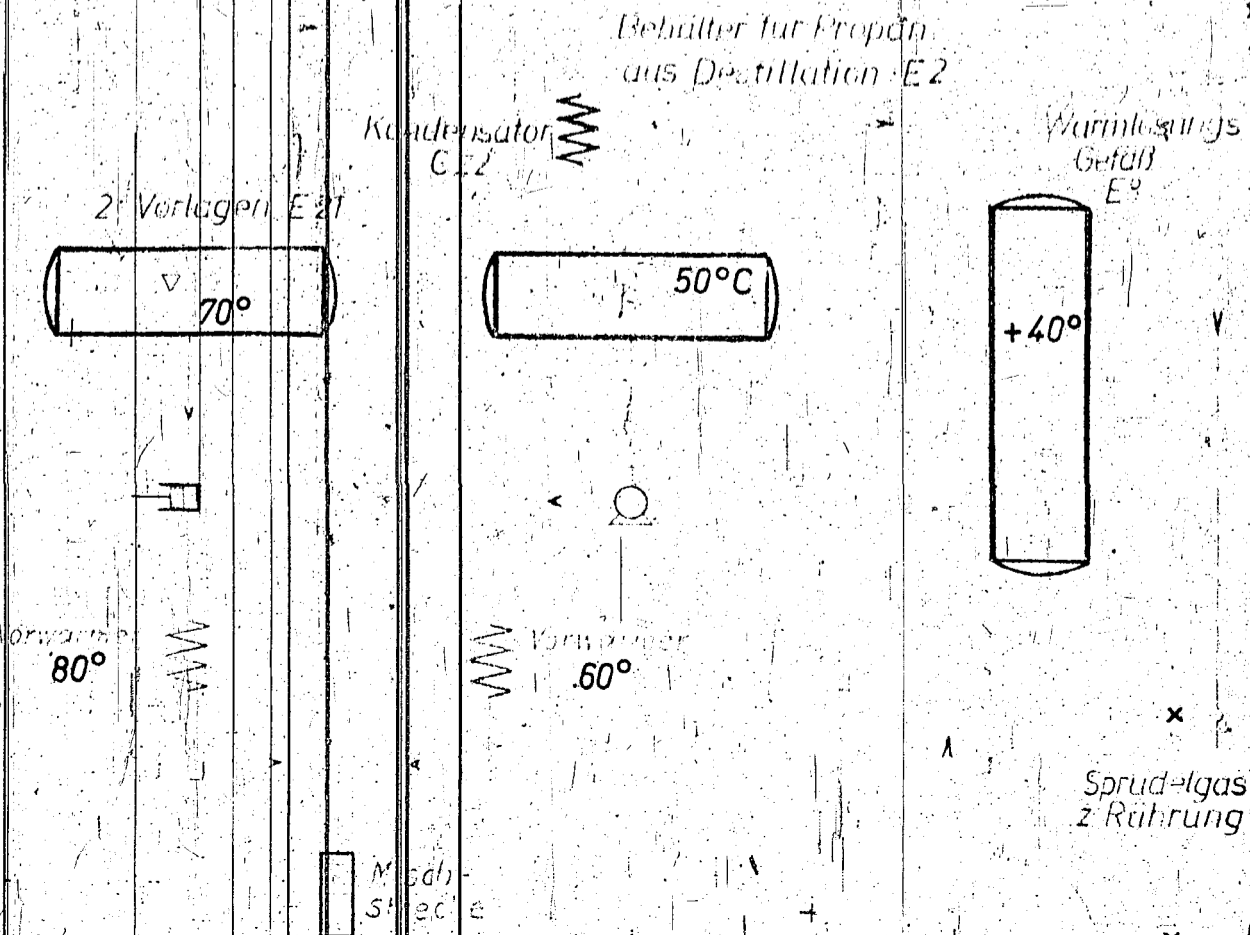


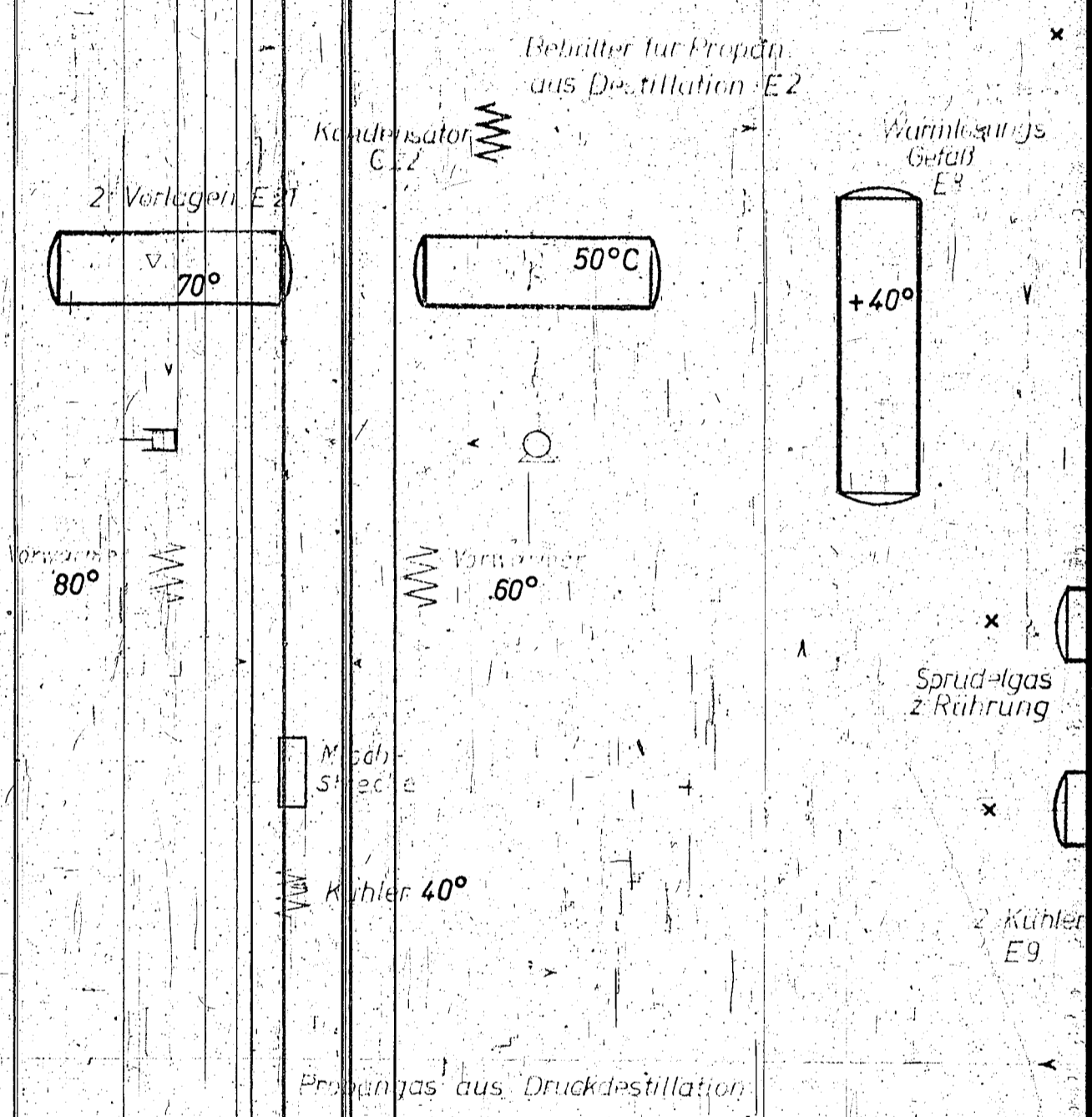
Durch eine Kreiselpumpe wird die Lösung den 4 Drehfiltern zugepumpt. Mittels des Blasegaskompressors, dessen Gas durch Propaninspritzung auf ca. -20° gehalten wird, wird der nötige Filterüberdruck erzeugt (ca. 0,3 atü). Das Filtrat fließt nach dem Behälter B13, während das Paraffin mittels eines Schabers von dem Filtertuch abgenommen wird und einer Schnecke zulauft, die es mit Propan vermischt und den Pumpen zur Propanrückgewinnungsanlage zuleitet.

Das Filtrat gelangt über den oben erwähnten Wärmeaustauscher CO 8 mittels Kreiselpumpe ebenfalls in die Propanrückgewinnungsanlage.

Diese Anlagen arbeiten 2-stufig. In einer Druckkolonne werden etwa 95 % des Propan durch einfache Destillation wieder gewonnen (Kondensation im Kondensator C22 über Behälter B2), während in einer drucklosen Kolonne das restliche Propan mit Wasserdampf ausgetrippt wird. Der Wasserdampf wird im Einspritzkondensator Fg niedergeschlagen. Das restliche Gas geht ebenfalls zum Ausgleichskompressor.

gez. Plauth





Entparaffinierungsanlage

Lützkendorf

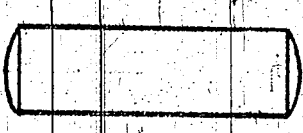
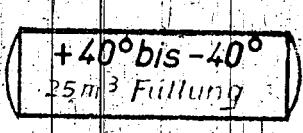
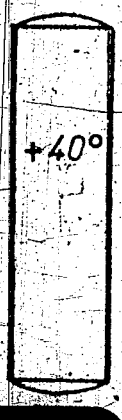
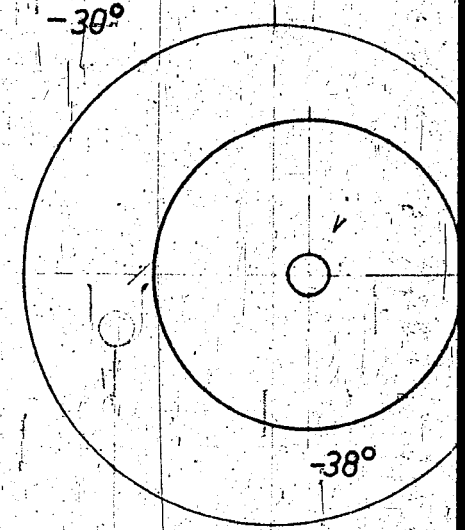
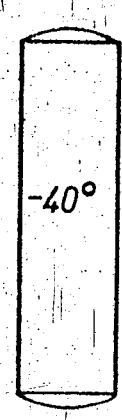
- Öl
- Öl-Propan-Mischung
- Propan gasförmig
- Propan flüssig
- Paraffinlösung und Paraffin

x = ölgesteuerte Schieber

411

Kühl-Kompr.

Ausgleichs-Kompr.

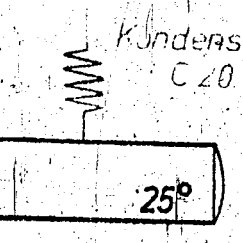


Paraffinpumpe

Propan Rückgewinnung aus Paraffin E15

zum Ausgleichskompressor

Einspritz Kondensator F6



Behälter für Kompressorenpropan E1

Kondensator C20

Blasejaskompressor

Kaltpropan zur Kühlung des Blasejases

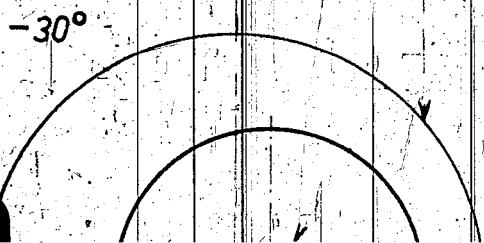
Wärmeaus-tauscher CO2 gegen Filtrat

Trocknung des Kaltpropans

Kaltpropan-berieselung

-30°

-20°



2 - 1.50

2 - 1.50

Kompr.

Transverse-Behälter E1

Wärmelösungs-Gefäß E8

Sprudelgas z. Rührung

2 Kühler E9 wechselweise in Betrieb Kühlzeit 1.50

Ausgleichsgefäß

Ersatzpropan

Kaltpropan-berieselung

Filtrationsbehälter E11

Blasegas

Filtrationsbehälter E1

Spannung E2

on

chie

11

Transverse-Behälter E1

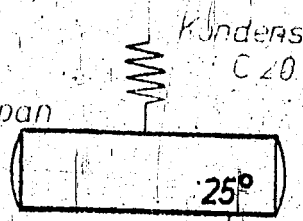
Einspritz
Kondensator
F6



411

411

Behälter für
Kompressorenpropan
E1



Kompr

Elasojuskompressor

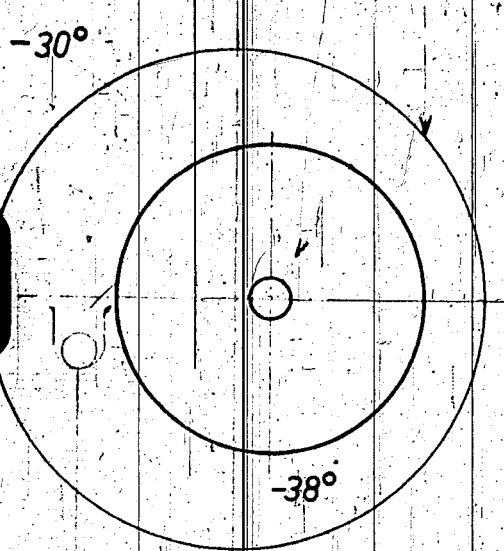
Kaltpropan zur Kühlung
des Elasojes

Kondensator
C20

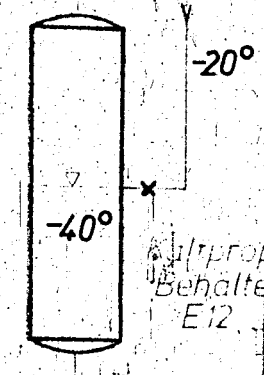
Kaltpropan-
berieselung

Wärmeaus-
tauscher CO8
gegen
Filtrat
Trocknung des
Kaltpropan's

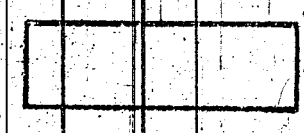
Wasserspe-
icherbehälter
EM



Drehtfilter
je 0,5 m²



Filtrat-
Behälter
E13

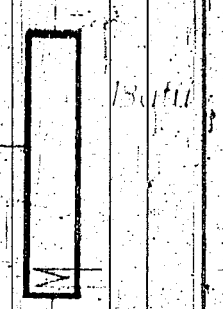


Paraffinpumpe

Filtratpumpe

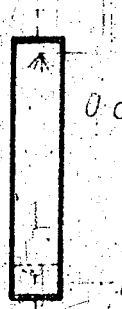
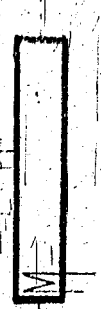
Wärmeaus-
tauscher
gegen Kaltpropan CO8
(siehe oben)

Propan Rückgewin-
nung aus Paraffin
E15



gleichstromkompressor

Propan Rückgewinnung
aus Öl
E16



Dampf

Dampf

Paraffin

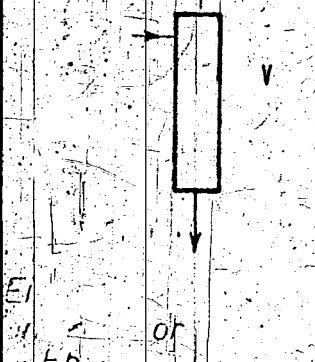
Entparaff. Öl

Rsk.6164-4

Propän Rückgewin-
nung aus Paraffin
E15

E16

gleichstromkompressor



Paraffin

Entparaff. Öl

Rsk.6164-4

1. Die Vorrichtung ist für die Gewinnung von Propän aus Paraffinöl
 2. Die Vorrichtung ist für die Gewinnung von Paraffin aus Propän
 3. Die Vorrichtung ist für die Gewinnung von Paraffin aus Paraffinöl
 4. Die Vorrichtung ist für die Gewinnung von Paraffin aus Paraffinöl
 5. Die Vorrichtung ist für die Gewinnung von Paraffin aus Paraffinöl

412
7. 11. 1941. Lat/Hr.

Weitere Abschlammpfiltrationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Zusammenfassung und Schlussfolgerung.

In Ergänzung der früheren Arbeiten (s. Bericht v. 20.10.41) wurden weitere Lösungsmittel auf ihre Verwendbarkeit bei der Abschlammpfiltration geprüft. Diese Lösungsmittel (Benzonitril, Phenylacetat, Amylalkohol, i-Butylalkohol, Tetrahydrofurfuralkohol und Phenol) sind z. T. in einer Arbeit von Ferris und Mitarbeitern (Ind. Eng. Chem. 23 (1931) 753) als besonders gute, selektiv wirkende Extraktionsmittel für Schmieröle erkannt und als zur Trennung der paraffinischen und naphthenischen Bestandteile geeignet angesehen worden. Im Gegensatz zum Schmieröl bildeten sich beim Abschlammpfiltration jedoch keine Trennungen in Schichten, sondern es fand, wie das vom Phenol her bereits bekannt war, das hier nochmals bei anderen Temperaturen geprüft wurde, Mischung wie üblich statt. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie früher, ebensowas die Auswertung der Ergebnisse. Die Filtrationszeiten waren folgende:

| | |
|-------------------------|-------------|
| Phenylacetat | 36 Sekunden |
| Tetrahydrofurfuralkohol | 44 " |
| i-Butylalkohol | 63 " |
| Amylalkohol | 75 " |
| Benzonitril | 76 " |
| Phenol (180°) | 390 " |
| " (30°) | 630 " |

Die Filtrationszeiten waren mit Ausnahme derer von Phenol durchaus diskutabel, allerdings nicht so gut, dass halbtechnische Versuche gerechtfertigt wären. Von dem eingeführten Öl + Asphaltmengen befanden sich 80 - 90 % im Filtratöl, alle Lösungsmittel waren demnach gute Löser. Die Asphaltwerte zeigten nur bei Isobutylalkohol und bei Tetrahydrofurfuralkohol Abweichungen von einem gewissen Normalwert (88 % im Filtratöl); die Asphaltverluste waren dabei 28 bzw. 22 %¹⁾. Die Mengen der Filtrationsrückstände (1) Die entsprechenden Mengen erscheinen teils im Öl und teils im Festen wieder.

413

- 2 -

stände lagen um den üblichen Normalwert (10-15 g). Bei Phenylacetat konnte eine Zunahme des Festen um 66 % festgestellt werden. Die untersuchten Lösungsmittel sind für größere Abschlammpfiltrationsversuche auf Grund ihrer in keiner Weise hervorstechenden Eigenschaften nicht geeignet.

stände lagen um den üblichen Normalwert (10-15 g). Bei Phenylacetat konnte eine Zunahme des Festen um 66 % festgestellt werden. Die untersuchten Lösungsmittel sind für größere Abschlamffiltrationsversuche auf Grund ihrer in keiner Weise hervorstechenden Eigenschaften nicht geeignet.

Versuchsbedingungen und Ergebnisse.

Die Versuche wurden, wie üblich ausgeführt, alle Bedingungen waren dieselben wie bei den bisherigen Untersuchungen (s. Bericht vom 20. 10. 41), nur beim Phenol wurden 2 Versuche bei abgeänderten Temperaturen angestellt. Bei der Zusammenstellung der Ergebnisse wird darauf hingewiesen. Diese sind:

1.) Filtrationszeiten

| | |
|-------------------------|---------|
| Phenylacetat | 36 Sek. |
| Tetrahydrofurfuralkohol | 44 " |
| 1-Butylalkohol | 63 " |
| Amylalkohol | 75 " |
| Benzonitril | 76 " |
| Phenol (180°) | 390 " |
| " (80°) | 630 " |

2.) Gel + Asphalt im Filtrat, bezogen auf Eingeführte.

| | |
|-------------------------|--------|
| Tetrahydrofurfuralkohol | 77,7 % |
| Amylalkohol | 80,2 " |
| Phenol (180°) | 82,7 " |
| 1-Butylalkohol | 88,3 " |
| Phenol (80°) | 89,5 " |
| Benzonitril | 88,5 " |
| Phenylacetat | 88,5 " |

| | |
|--------------|--------|
| Benzonitril | 88,5 " |
| Phenylacetat | 88,5 " |

414

- 3 -

3.) Asphalte im Filtratöl bez. auf Eingeführte.

| | |
|-------------------------|--------|
| 1-Butylalkohol | 64,2 % |
| Tetrahydrofurfuralkohol | 64,2 " |
| Phenol (180°) | 84,0 " |
| Amylalkohol | 84,5 " |
| Benzonitril | 86,7 " |
| Phenylacetat | 87,2 " |
| Phenol (80°) | 92,7 " |

4.) Asphalte im Öl des Filtrerrückstandes bez. auf Eingeführte.

| | |
|-------------------------|--------|
| 1-Butylalkohol | 7,6 % |
| Phenol (80°) | 4,9 " |
| " (180°) | 8,3 " |
| Benzonitril | 8,9 " |
| Amylalkohol | 10,2 " |
| Phenylacetat | 11,8 " |
| Tetrahydrofurfuralkohol | 14,0 " |

5.) Asphaltverluste.

| | |
|-------------------------|--------|
| 1-Butylalkohol | 28,2 % |
| Tetrahydrofurfuralkohol | 21,8 " |
| Phenol (180°) | 7,7 " |
| Amylalkohol | 5,5 " |
| Benzonitril | 4,4 " |
| Phenol (80°) | 2,4 " |
| Phenylacetat | 1,0 " |

6.) Fikturrückstand.

| | |
|-------------------------|--------|
| 1-Butylalkohol | 8,2 g |
| Phenol (80°) | 11,2 " |
| Amylalkohol | 12,2 " |
| Benzonitril | 13,2 " |
| Phenol (180°) | 13,7 " |
| Tetrahydrofurfuralkohol | 15,5 " |
| Phenylacetat | 23,5 " |

415

- 4 -

7.) Festes im Filtrerrückstand.

| | |
|-------------------------|---------|
| Benzonitril | 92,2 % |
| Tetrahydrofurfuralkohol | 96,0 " |
| 1-Butylalkohol | 102,7 " |
| Phenol (80°) | 104,1 " |
| Amylalkohol | 110,7 " |
| Phenol (180°) | 115,5 " |
| Phenylacetat | 165,7 " |

Die Filtrationszeiten sind mittelmässig mit Ausnahme derer von Phenol, die sehr lang sind. Die Öl- + Asphaltwerte der Filteröle sind wenig voneinander verschieden und ziemlich hoch, alle Lösungsmittel sind demnach gute Öllöser. Bei den Asphaltwerten fallen die von 1-Butylalkohol und Tetrahydrofurfuralkohol als ziemlich niedrig aus, bei beiden sind auch die Asphaltverluste entsprechend hoch. Die Filtrerrückstandsmengen sind bei 1-Butylalkohol niedriger und bei Phenylacetat bedeutend höher als der Normalwert (10 - 15 g). Der Anteil des Festen im Rückstand ist bei Phenylacetat um 66 % überhaupt vermehrt worden, bei den anderen Lösungsmitteln findet sich das eingeführte Feste im Rückstand wieder.

Schlussfolgerung.

Die untersuchten Lösungsmittel eignen sich nicht zur betriebsmässigen Abschlammfiltration, weil sie in keiner Hinsicht von anderen technisch öfter verwendeten Lösungsmitteln abstechen.

gez. Leonhardt
" Lemme

HYPER

hydrostatische

Oberschlesische Hydrierwerke A.G.
s.Hd. von Herrn Dr.W.Krönig
Zu 567.

hochdruckversuch

Oberschlesische Hydrierwerke A.G.
a.Hd. von Herrn Dr. W. Krönig
Lu 567.

WK/Sk. 1.4.1941 P/Lu 558 25.4.1941 Scha/Pr.

Spezifische Wärmen.

Wunschgemäß übersenden wir Ihnen folgende Unterlagen über spezifische Wärmen, mit denen wir zu rechnen pflegen:

- 1.) spezifische Wärme für Kohlebrei; die Kurve gilt für Schwerkohlenreibung. Da die Mischungsregel angewandt werden kann, so ist die spezifische Wärme bei teilweiser Mittelkohlenreibung leicht zu ermitteln, indem die spezifische Wärme des betreffenden Mittelöls berücksichtigt wird (siehe unter 2.)
- 2.) spezifische Wärme von Mittelölen und Benzinen;
- 3.) spezifische Wärme von DHD-Benzin (Einspritzprodukt);
- 4.) spezifische Wärme technischer Gase.

HOCHDRUCKVERSUCHE
gez. Pier.

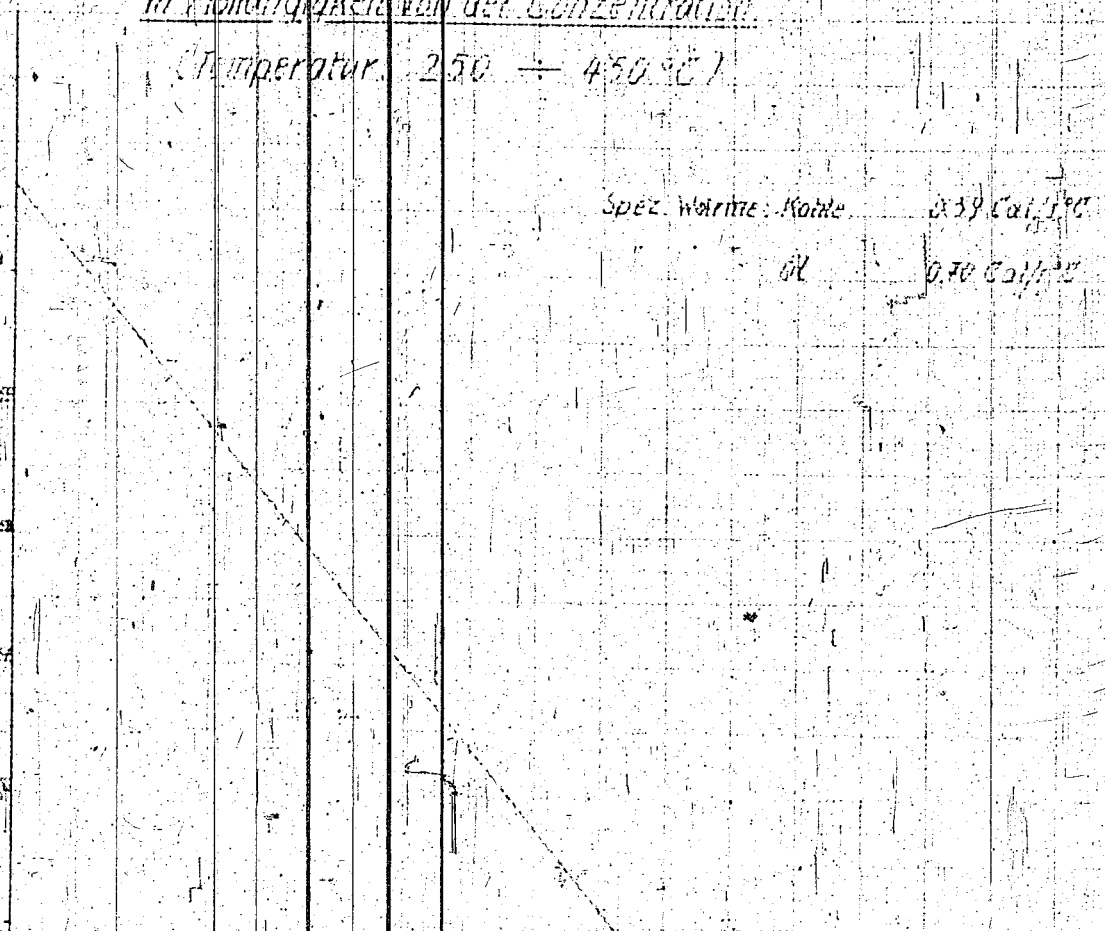
4 Anlagen

417

7 Mittl. spez. Wärme von Kohlebrei
in Abhängigkeit von der Konzentration
(Temperatur: 250 - 450 °C)

Spez. Wärme: Kohle 239 Cal/g
Öl 970 Cal/g

Spez. Wärme: Cal/kg °C



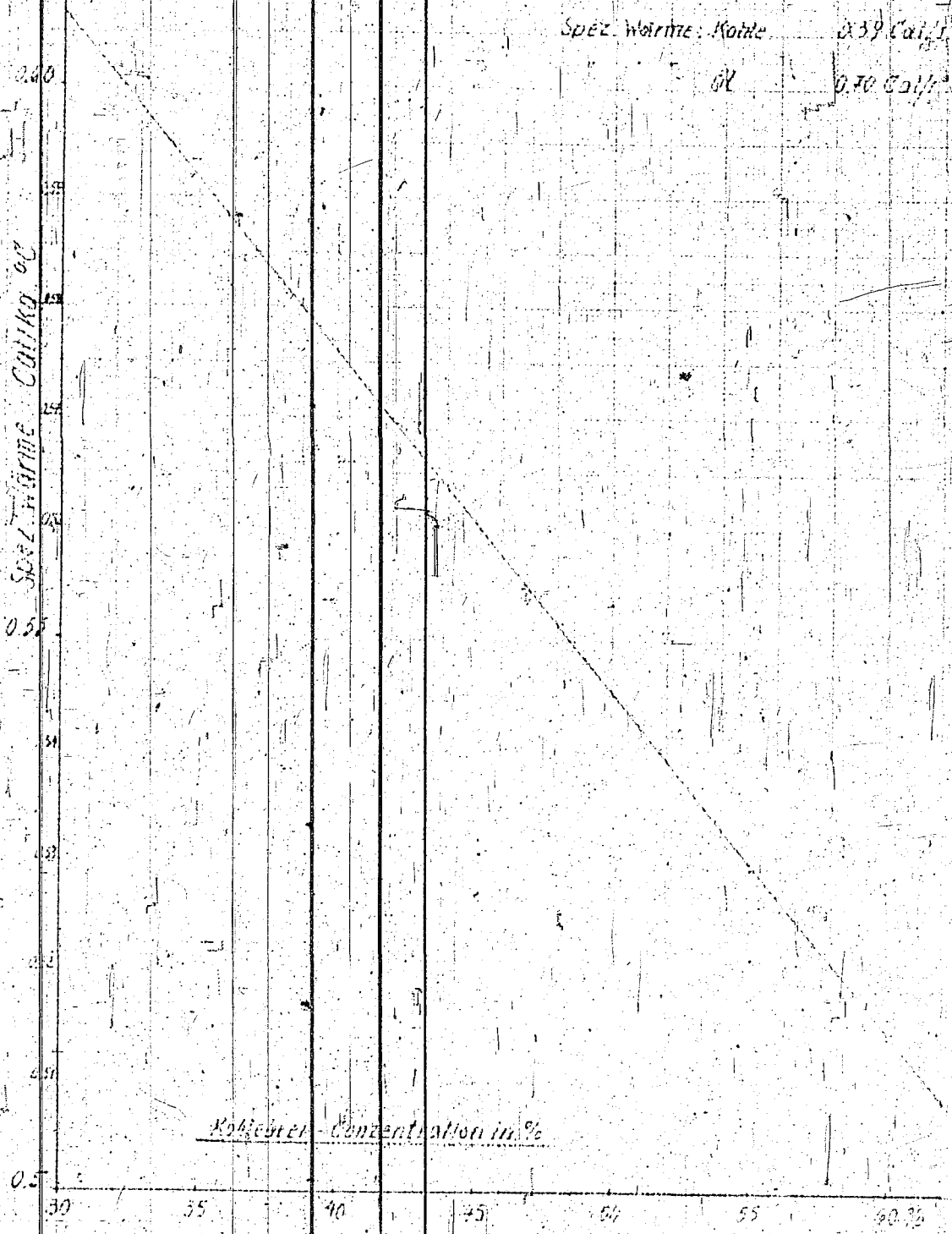
7. Mitt. Spez. Wärme von Kohlebret

in Abhängigkeit von der Konzentration

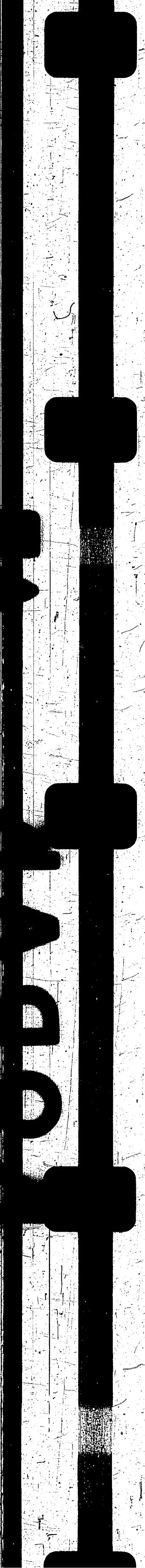
(Temperatur 250 - 450 °C)

Spez. Wärme: Kohle 0.39 Cal/g°C

W 0.70 Cal/g°C



Leat. (W)
 Trowell
 Kiesel



420



10

| Substanz | | Menge | | Menge | |
|-------------|-------|-------|------|-------|------|
| | | kg | g | kg | g |
| Kohlensäure | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Sauerstoff | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Stickstoff | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Wasser | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Schwefel | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Phosphor | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Kalium | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Natrium | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Magnesium | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Zink | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Eisen | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Kupfer | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Silber | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |
| Gold | 1.000 | 1.000 | 1000 | 1.000 | 1000 |
| | 0.100 | 0.100 | 100 | 0.100 | 100 |

Zusatztablelle. Wasser specifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen.

| Temperatur | Specifische Wärme | Temperatur | Specifische Wärme |
|------------|-------------------|------------|-------------------|
| 0 | 0,999 | 10 | 0,999 |
| 1 | 0,999 | 20 | 0,999 |
| 2 | 0,999 | 30 | 0,999 |
| 3 | 0,999 | 40 | 0,999 |
| 4 | 0,999 | 50 | 0,999 |
| 5 | 0,999 | 60 | 0,999 |
| 6 | 0,999 | 70 | 0,999 |
| 7 | 0,999 | 80 | 0,999 |
| 8 | 0,999 | 90 | 0,999 |
| 9 | 0,999 | 100 | 0,999 |
| 10 | 0,999 | 110 | 0,999 |
| 11 | 0,999 | 120 | 0,999 |
| 12 | 0,999 | 130 | 0,999 |
| 13 | 0,999 | 140 | 0,999 |
| 14 | 0,999 | 150 | 0,999 |
| 15 | 0,999 | 160 | 0,999 |
| 16 | 0,999 | 170 | 0,999 |
| 17 | 0,999 | 180 | 0,999 |
| 18 | 0,999 | 190 | 0,999 |
| 19 | 0,999 | 200 | 0,999 |
| 20 | 0,999 | 210 | 0,999 |
| 21 | 0,999 | 220 | 0,999 |
| 22 | 0,999 | 230 | 0,999 |
| 23 | 0,999 | 240 | 0,999 |
| 24 | 0,999 | 250 | 0,999 |
| 25 | 0,999 | 260 | 0,999 |
| 26 | 0,999 | 270 | 0,999 |
| 27 | 0,999 | 280 | 0,999 |
| 28 | 0,999 | 290 | 0,999 |
| 29 | 0,999 | 300 | 0,999 |
| 30 | 0,999 | 310 | 0,999 |
| 31 | 0,999 | 320 | 0,999 |
| 32 | 0,999 | 330 | 0,999 |
| 33 | 0,999 | 340 | 0,999 |
| 34 | 0,999 | 350 | 0,999 |
| 35 | 0,999 | 360 | 0,999 |
| 36 | 0,999 | 370 | 0,999 |
| 37 | 0,999 | 380 | 0,999 |
| 38 | 0,999 | 390 | 0,999 |
| 39 | 0,999 | 400 | 0,999 |
| 40 | 0,999 | 410 | 0,999 |
| 41 | 0,999 | 420 | 0,999 |
| 42 | 0,999 | 430 | 0,999 |
| 43 | 0,999 | 440 | 0,999 |
| 44 | 0,999 | 450 | 0,999 |
| 45 | 0,999 | 460 | 0,999 |
| 46 | 0,999 | 470 | 0,999 |
| 47 | 0,999 | 480 | 0,999 |
| 48 | 0,999 | 490 | 0,999 |
| 49 | 0,999 | 500 | 0,999 |

Zusatztablelle. Mithel specifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen.

| Temperatur | Specifische Wärme | Temperatur | Specifische Wärme |
|------------|-------------------|------------|-------------------|
| 0 | 0,999 | 10 | 0,999 |
| 1 | 0,999 | 20 | 0,999 |
| 2 | 0,999 | 30 | 0,999 |
| 3 | 0,999 | 40 | 0,999 |
| 4 | 0,999 | 50 | 0,999 |
| 5 | 0,999 | 60 | 0,999 |
| 6 | 0,999 | 70 | 0,999 |
| 7 | 0,999 | 80 | 0,999 |
| 8 | 0,999 | 90 | 0,999 |
| 9 | 0,999 | 100 | 0,999 |
| 10 | 0,999 | 110 | 0,999 |
| 11 | 0,999 | 120 | 0,999 |
| 12 | 0,999 | 130 | 0,999 |
| 13 | 0,999 | 140 | 0,999 |
| 14 | 0,999 | 150 | 0,999 |
| 15 | 0,999 | 160 | 0,999 |
| 16 | 0,999 | 170 | 0,999 |
| 17 | 0,999 | 180 | 0,999 |
| 18 | 0,999 | 190 | 0,999 |
| 19 | 0,999 | 200 | 0,999 |
| 20 | 0,999 | 210 | 0,999 |
| 21 | 0,999 | 220 | 0,999 |
| 22 | 0,999 | 230 | 0,999 |
| 23 | 0,999 | 240 | 0,999 |
| 24 | 0,999 | 250 | 0,999 |
| 25 | 0,999 | 260 | 0,999 |
| 26 | 0,999 | 270 | 0,999 |
| 27 | 0,999 | 280 | 0,999 |
| 28 | 0,999 | 290 | 0,999 |
| 29 | 0,999 | 300 | 0,999 |
| 30 | 0,999 | 310 | 0,999 |
| 31 | 0,999 | 320 | 0,999 |
| 32 | 0,999 | 330 | 0,999 |
| 33 | 0,999 | 340 | 0,999 |
| 34 | 0,999 | 350 | 0,999 |
| 35 | 0,999 | 360 | 0,999 |
| 36 | 0,999 | 370 | 0,999 |
| 37 | 0,999 | 380 | 0,999 |
| 38 | 0,999 | 390 | 0,999 |
| 39 | 0,999 | 400 | 0,999 |
| 40 | 0,999 | 410 | 0,999 |
| 41 | 0,999 | 420 | 0,999 |
| 42 | 0,999 | 430 | 0,999 |
| 43 | 0,999 | 440 | 0,999 |
| 44 | 0,999 | 450 | 0,999 |
| 45 | 0,999 | 460 | 0,999 |
| 46 | 0,999 | 470 | 0,999 |
| 47 | 0,999 | 480 | 0,999 |
| 48 | 0,999 | 490 | 0,999 |
| 49 | 0,999 | 500 | 0,999 |

VI. Specifische Wärme bei konstantem Druck und konstanter Volumen oder bei konstantem Druck und konstanter Volumen.

Die specifische Wärme bei konstantem Druck ist größer als die bei konstanter Volumen, weil die Arbeit des Ausdehnens zu berücksichtigen ist.

TABLE PAGE

5. Zur Benzinierung von Kontakt 6434:
Abhängigkeit von Vergasung,
Leistung, Oktanzahlen usw. von Benzin-
endpunkt und Durchsatz bei Erdöl-
mittelöl.

" " " " " " " " " " " "
" " " " " " " " " " " "
" " " " " " " " " " " "
" " " " " " " " " " " "
" " " " " " " " " " " "
" " " " " " " " " " " "

or. 428 - 443

**Rechnungsversuche
In 558**

5. 11. 1941. Rtg/Pf.

428

Zur Benzinierung mit Kontakt 6434:
Abhängigkeit von Vergasung, Leistung, Oktanzahlen usw.
von Benzinendpunkt und Durchsatz bei Erdölmittelöl.

Zur Benzinierung mit Kontakt 6434:

Abhängigkeit von Vergasung, Leistung, Oktanzahlen usw.
von Benzinendpunkt und Durchsatz bei Erdölmittelöl.

Zusammenfassung.

Zweck der Versuche ist die Ermittlung der Vergasung beim Fahren auf ein Benzin, dessen Siedekurve auf das DHD-Verfahren zugeschnitten ist. Die Versuche wurden zunächst mit einem Erdölmittelöl durchgeführt. Die Fraktion 165 - 325° aus Bruchsaler Öl wurde im 1 Ltr.-Ofen bei 200 atm über Kontakt 6434 unter Rückführung des B-Mittelöls benzinert, wobei der Benzinendpunkt und der Durchsatz systematisch variiert wurden (Endpunkte 110, 150, 170, 190°; Durchsätze jeweils 1,2 und 2 kg/Ltr. Kontakt und Stunde).

Die Zusammenhänge zwischen Durchsatz, Benzinendpunkt und Prozent bis 100° im Benzin einerseits und Benzinleistung, Benzin-konzentration im Abstreifer, Vergasung, Oktanzahlen und Dampfdrucken der stabilisierten Benzine andererseits sind Kurvenblättern zu entnehmen, in denen neben den Meßwerten wahrscheinliche Mittelwertkurven eingezeichnet sind, die als Unterlagen für Voraus-schätzungen der Änderungen, die bei Umstellung von L-Benzinproduk-tion auf Erzeugung von Benzin mit Endpunkt ca. 170 für die Dehy-drierung/verwendet werden können.

Unter anderem werden folgende Ergebnisse erhalten:

Die Vergasung (bezogen auf Benzin + Vergasung) nimmt bei Erhöhung des Benzinendpunktes zwischen 150 und 190° relativ lang-sam ab, und zwar langsamer als die Prozente bis 100° im Benzin. Bei höherem Durchsatz ist die Vergasung etwa im Verhältnis der dann niedrigeren Prozente bis 100° kleiner als bei kleinerem Durch-satz.

Butangehalt und Isobutangehalt der Vergasung entsprechen den Werten, die nach der Kontakttemperatur und früheren Ergebnissen mit Steinkohleverflüssigung bei Terranakontakten zu erwarten sind. Der Isogehalt ist vom Durchsatz unabhängig, der Gesamtbutangehalt

- 2 -

429

möglicherweise bei erhöhtem Durchsatz etwas kleiner als bei niedrigerem Durchsatz.

Benzinkonzentration im Abstreifer und Benzinleistung nehmen ungefähr linear mit dem Benzinendpunkt zu.

Während die erhaltenen Zahlenwerte weitgehend Produkt-gebun-den sind, dürften die relativen Abhängigkeiten allgemeiner Natur sein. Entsprechende Versuche mit vorhydriertem Steinkohlever-flüssigungsmittelöl sind beabsichtigt.

Zweck der Versuche.

Zur Klärung einer Reihe von Fragen, die sich in Zusammen-hang mit der geplanten Umstellung von 6434-Kammern in verschie-denen Hydrierwerken von L-Benzinproduktion auf die Erzeugung von Benzin für die Dehydrierung ergeben, wurden bei der 200-Atm-Benzinierung von Erdölmittel systematische Versuche über die Abhängigkeit der Vergasung, der Benzinleistung und -konzentra-tion, der Oktanzahlen und einiger anderer Größen vom Benzinend-

möglicherweise bei erhöhtem Durchsatz etwas kleiner als bei niedrigerem Durchsatz.

Benzinkonzentration im Abstreifer und Benzinleistung nehmen ungefähr linear mit dem Benzinendpunkt zu.

Während die erhaltenen Zahlenwerte weitgehend Produkt-gebunden sind, dürften die relativen Abhängigkeiten allgemeiner Natur sein. Entsprechende Versuche mit vorhydriertem Steinkohleverflüssigungsmittelöl sind beabsichtigt.

Zweck der Versuche.

Zur Klärung einer Reihe von Fragen, die sich in Zusammenhang mit der geplanten Umstellung von 6434-Kammern in verschiedenen Hydrierwerken von L-Benzinproduktion auf die Erzeugung von Benzin für die Dehydrierung ergeben, wurden bei der 200-Atm-Benzinierung von Erdölfraktion systematische Versuche über die Abhängigkeit der Vergasung, der Benzinleistung und -konzentration, der Oktanzahlen und einiger anderer Größen vom Benzinendpunkt und vom Durchsatz bei konstantgehaltener Ofentemperatur durchgeführt. Obwohl hinsichtlich der Vergasung leider die erstrebte Genauigkeit nicht ganz erreicht wurde, sollen die Versuche hier schon mitgeteilt werden, da sie zur Zeit nicht fortgesetzt werden können.

Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden in einem 1-Ltr.-Ofen (Ofen 316) mit eingebautem Verdränger und 500 ccm Kontakt (6434 T Pillen) ohne Gaskreislauf ausgeführt. Hinter dem Ofen wurde zur Herabsetzung der Produktmenge zunächst auf 18 atm zwischenentspannt. In einer an den Ofen anschließenden Kolonne wurde der Abstreifer in Benzin mit dem jeweils gewünschten Endpunkt und Mittelöl zerlegt, das Benzin wurde mit Lauge und Wasser gewaschen, das Mittelöl im ungefähren Anfallverhältnis zurückgeführt.

Zur Benzinierung wurde eine Mittelölfraktion aus Bruchsaler Öl verwendet (P 1203 v. 180 - 325°). Beim Anfahren des Ofens zeigte sich, daß das Öl schlecht benzinierbar war, was bei normalen Chargen dieses Öles sonst nicht der Fall ist¹⁾. Das Frischöl wurde daher in einem Waschturm mit 20%iger Schwefelsäure und anschließend mit Wasser gewaschen, worauf die Benzinierung einwandfrei verlief. Der chemische Raffinationsverlust, der durch Untersuchung der Waschsäure auf C und N bestimmt wurde, betrug dabei 0,14 % bezogen auf den C-Gehalt des Öles, wobei gleichzeitig 0,0021 % N bezogen auf Öl entfernt worden waren. (Es sei darauf hingewiesen, daß bei der Schwefelsäurewäsche von vorhydrierten Steinkohleverflüssigungsmittelölen etwa 4 mal kleinere chemische Raffinationsverluste erhalten wurden.) Der Ofen wurde unter folgenden Bedingungen gefahren:

Druck 200 atm (H₂-Partialdruck am Ofeneingang etwa 195 atm)

Temperatur 20,5 mV = 400°

Durchsatz abwechselnd 1,2 und 2,0 kg Öl/kg Kontakt und Stunde

Gasmenge 2 cbm Gas/kg Öl

Rückführung 20 - 55 % je nach dem Anfallverhältnis

Schwefelsäure Zusatz keiner.

In verschiedenen Fahrperioden wurde der Benzinendpunkt in der Abstreiferdestillierkolonne auf 150°, 170°, 190° und 110° eingestellt. Bei jeder dieser Temperaturen wurden 2 Durchsätze angewandt (1,2 und 2,0), bei jedem Durchsatz wurden jeweils 2 Gasanalysen genommen und zwar eine normale technische und eine Podbielniakanalyse. Der erste Versuch mit 150° Benzinendpunkt und Durchsatz 1,2 wurde nach 550 Betriebsstunden wiederholt, wobei hinsichtlich Benzinleistung und -konzentration sowie % -100° im Benzin die ursprünglichen Werte wieder erreicht wurden. Der Kontakt hat also während der Versuche nicht an Aktivität nachgelassen.

1) Das Öl war in einem Kesselwagen angeliefert worden, in dem sich zuvor Isobutylrückstände befunden hatten und ist hierdurch möglicherweise verunreinigt worden.

Hinsichtlich der ermittelten Abhängigkeit der Benzinleistung und -konzentration sowie der Vergasung vom Benzinendpunkt ist zu berücksichtigen, daß immer das gleiche Frischöl mit Siedebeginn 162° und 10,5 % bis 180° verwendet wurde und daß nur der Siedebeginn des Rückführöles mit dem Benzinendpunkt parallel ging und zwischen 129 und 227° variierte, während bei technischer Fahrweise Frischöl und B-Mittelöl meist aus der gleichen Destillation kommen und somit gleichen Siedebeginn haben. Die hier aus versuchstechnischen Gründen gewählte Abweichung von der technischen Fahrweise wirkt sich auf die Ergebnisse in der Richtung aus, daß die Unterschiede in Benzinleistung und -konzentration ^{und} möglicherweise auch in der Vergasung etwas vergrößert werden, während die Benzineigenschaften davon sicher nicht betroffen werden. Bei gepänten entsprechenden Benzinierungsversuchen mit Vorhydrierungsmittelöl aus Steinkohleverflüssigung soll das Vorhydrierungsbenzin jeweils bei dem gleichen Endpunkt abgeschnitten werden wie das 6434-Benzin.

Auswertung der Versuche.

Die Fahrbedingungen, Bilanzen und Eigenschaften von Benzin und Rückführöl in den verschiedenen Fahrperioden sind zusammen mit einer Analyse des Frischöls in Tabelle 1 enthalten.

In einer Reihe von Fällen wurden die Benzine außerdem entbutanisiert. Die Untersuchungen dieser entbutanisierten Benzine sind zusammen mit Anilinpunkten und spezifischen Gewichten von Benzin- und B-Mittelölfractionen in Tabelle 2 enthalten. Es ist darauf hinzuweisen, daß die Benzine dabei in den meisten Fällen etwas überstabilisiert waren, wie sich aus ihren Dampfdrucken einerseits und dem Vergleich des Stabilisationsverlustes mit der im Gaslabor ausgeführten Bestimmung des gelösten Gases andererseits ergibt (s. Tabelle).

Weiter wurden eine Reihe von Bestimmungsgrößen wie Vergasung, Leistung usw. und von Produkteigenschaften in Abhängigkeit vom 95%-Punkt des Benzins oder vom Prozentgehalt bis 100° im Benzin auf den Kurvenblättern 1-4 aufgetragen, und zwar auf Blatt 1: C-Vergasung bezogen auf Benzin + Vergasung, Benzinleistung und Anilinpunkt II des Benzins in Abhängigkeit vom 95%-Punkt für die verschiedenen Durchsätze.

auf Blatt 2: % - 100° , Oktanzahlen und Dampfdrucke für die stabilisierten Benzine in Abhängigkeit vom 95%-Punkt. Die Werte für die Oktanzahlen sind dabei gegenüber den in Tabelle 2 angegebenen Meßwerten für die Überstabilisierung der Benzine (s.o.) korrigiert. Hierzu wurden die Differenzen zwischen O.Z. des unstabilisierten und des stabilisierten Benzines, die für

auf Blatt 2: % - 100°, Oktanzahlen und Dampfdrücke für die stabilisierten Benzine in Abhängigkeit vom 95%-Punkt. Die Werte für die Oktanzahlen sind dabei gegenüber den in Tabelle 2 angegebenen Meßwerten für die Überstabilisierung der Benzine (s.o.) korrigiert. Hierzu wurden die Differenzen zwischen O.Z. des unstabilisierten und des stabilisierten Benzines, die für eine Reihe von Fällen vorlag, in Abhängigkeit vom Stabilisationsverlust aufgetragen (s. Kurvenblatt 5). Diese Abhängigkeit kann mit hinreichender Genauigkeit als linear angesehen werden. Als Stabilisationsverlust bei richtiger Stabilisierung wurde für die Korrektur der Prozentgehalt des unstabilisierten Benzins an gelöstem Gas (s. Tab. 2) angenommen.

Aus der starken Streuung der Dampfdrücke in Abhängigkeit vom 95 %-Punkt ¹⁾ erkennt man, daß die Stabilisierungen in vielen Fällen offenbar nicht einwandfrei durchgeführt wurden.

Auf Blatt 3 sind die Benzinkonzentrationen im Abstreifer in Abhängigkeit vom 95%-Punkt aufgetragen; ferner Oktanzahlen und Dampfdrücke wie auf Blatt 2, diesmal aber in Abhängigkeit von % - 100° im stabilisierten Benzin.

Auf Blatt 4 ist der Anilinpunkt I von Benzin- und Mittelölfraktionen in Abhängigkeit einmal vom spezifischem Gewicht der Fraktion bei 20°C, einmal von ihrem mittleren Siedepunkt aufgetragen. Da die Benzine etwa 7 bis 10 Gew.% Aromaten enthielten, sind die Minima dieser Anilinpunktkurven auf den Aromatengehalt zurückzuführen.

Auf Blatt 5 ist eine Hilfskurve zur Korrektur der Oktanzahlen der stabilisierten Benzine (s.o.) sowie eine Hilfskurve zur Ausrechnung der Vergasung enthalten. Bei letzterer Kurve handelt es sich um folgendes: Es wurde beobachtet, daß die Gasbenzinmengen, die normalerweise durch Adsorption an A-Kohle bestimmt werden, ^{bisweilen} unwahrscheinlich hoch ausfielen. Die Gasbenzinmengen (in g/m³ für das Ofengas bzw. in g/10 Ltr. für das Produktgas) wurden daher in Abhängigkeit vom mittleren O des Ofengases bzw. Produktgases incl. Gasbenzin aufgetragen. Für Ofengas ergibt sich, wie für die unter konstanten Bedingungen ausgeführte Versuchsreihe zu erwarten war, eine einfache Gesetzmäßigkeit. Einzelne deutlich von dieser Gesetzmäßigkeit abweichende Werte in Tabelle 6 u. 9 bedeuten Kreuze und Kreise im Labor stabilisierte, waagerechte Striche im Analytischen Labor (Dr. Fürst) stabilisierte Proben; zusammengehörige Proben werden durch senkrechte

chenden Werte (durch ein Fragezeichen gekennzeichnet) werden gemäß der durch die übrigen Werte gelegten mittleren Kurve korrigiert. Auch beim Produktgas sind 2 stark herausfallende Werte zu erkennen, wobei es sich in einem Falle aber offensichtlich um eine Fehlbestimmung bei der technischen Gasanalyse handelt (mittleres O > 6). Eine deutliche Abhängigkeit vom Benzinendpunkt, die an sich zu erwarten wäre, war nicht zu erkennen. Die Werte der Podbielniakanalysen (eingerahmt) stimmen mit den Werten, die bei Versuchen ohne Podbielniakanalyse aus der Adsorption an A-Kohle ermittelt wurde, hinreichend überein.

Ergebnisse der Versuche.

Da die erhaltenen Gesetzmäßigkeiten im allgemeinen aus den Kurvenblättern zu erkennen und daraus Werte für Schätzungen zu entnehmen sind, soll hier nur auf einige Punkte hingewiesen werden.

Vergasung: Genauere Schlüsse sind hier leider infolge der starken Streuung der Versuchswerte nicht möglich. Folgendes läßt sich aber erkennen: Die Vergasung ist bei höherem Durchsatz und gleichem Benzinendpunkt deutlich kleiner als bei niedrigerem Durchsatz. Der Unterschied ist dabei ganz offen-

Korrektur der Prozentgehalt des unstabilierten Benzins an gelöstem Gas (s. Tab. 2) angenommen.

Aus der starken Streuung der Dampfdrucke in Abhängigkeit vom 95%-Punkt ¹⁾ erkennt man, daß die Stabilisierungen in vielen Fällen offenbar nicht einwandfrei durchgeführt wurden.

Auf Blatt 3 sind die Benzinkonzentrationen im Abstreifer in Abhängigkeit vom 95%-Punkt aufgetragen; ferner Oktanzahlen und Dampfdrucke wie auf Blatt 2, diesmal aber in Abhängigkeit vom 100° im stabilisierten Benzin.

Auf Blatt 4 ist der Anilinpunkt I von Benzin- und Mittelölfraktionen in Abhängigkeit einmal vom spezifischem Gewicht der Fraktion bei 20°C, einmal von ihrem mittleren Siedepunkt aufgetragen. Da die Benzine etwa 7 bis 10 Gew.% Aromaten enthielten, sind die Minima dieser Anilinpunktkurven auf den Aromatengehalt zurückzuführen.

Auf Blatt 5 ist eine Hilfskurve zur Korrektur der Oktanzahlen der stabilisierten Benzine (s.o.) sowie eine Hilfskurve zur Ausrechnung der Vergasung enthalten. Bei letzterer Kurve handelt es sich um folgendes: Es wurde beobachtet, daß die Gasbenzinmengen, die normalerweise durch Adsorption an A-Kohle bestimmt werden, ^{bisweilen} unwahrscheinlich hoch ausfielen. Die Gasbenzinmengen (in g/m³ für das Ofengas bzw. in g/10 Ltr. für das Produktgas) wurden daher in Abhängigkeit vom mittleren C des Ofengases bzw. Produktgases incl. Gasbenzin aufgetragen. Für Ofengas ergibt sich, wie für die unter konstanten Bedingungen ausgeführte Versuchsreihe zu erwarten war, eine einfache Gesetzmäßigkeit. Einzelne deutlich von dieser Gesetzmäßigkeit abweichende Werte in Tabelle 6 u. 9 bedeuten Kreuze und Kreise im Labor stabilisierte, waagrechte Striche im Analytischen Labor (Dr. Fürst) stabilisierte Proben; zusammengehörige Proben werden durch senkrechte

Ohonden Werte (durch ein Fragezeichen gekennzeichnet) werden gemäß der durch die übrigen Werte gelegten mittleren Kurve korrigiert. Auch beim Produktgas sind 2 stark herausfallende Werte zu erkennen, wobei es sich in einem Falle aber offensichtlich um eine Fehlbestimmung bei der technischen Gasanalyse handelt (mittleres C > 6). Eine deutliche Abhängigkeit vom Benzinendpunkt, die an sich zu erwarten wäre, war nicht zu erkennen. Die Werte der Podbielniakanalysen (eingeraht) stimmen mit den Werten, die bei Versuchen ohne Podbielniakanalyse aus der Adsorption an A-Kohle ermittelt wurde, hinreichend überein.

Ergebnisse der Versuche.

Da die erhaltenen Gesetzmäßigkeiten im allgemeinen aus den Kurvenblättern zu erkennen und daraus Werte für Schätzungen zu entnehmen sind, soll hier nur auf einige Punkte hingewiesen werden.

Vergasung: Genauere Schlüsse sind hier leider infolge der starken Streuung der Versuchswerte nicht möglich. Folgendes läßt sich aber erkennen: Die Vergasung ist bei höherem Durchsatz und gleichem Benzinendpunkt deutlich kleiner als bei niedrigerem Durchsatz. Der Unterschied ist dabei ganz offensichtlich mit dem geringeren Prozentgehalt bis 100° der bei hohem Durchsatz erhaltenen Benzine in Beziehung zu bringen. Betrachtet man Benzine mit verschiedenem Endpunkt, so ist die Vergasung aber nicht den Prozenten bis 100° proportional, vielmehr nimmt die Vergasung mit steigendem Benzinendpunkt langsamer ab als die Prozente bis 100°. Es ergibt sich dabei eine auffallend geringe Abnahme der Vergasung bei Erhöhung des Endpunktes etwa von 170 auf 190°. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß diese Abnahme wahrscheinlich noch langsamer sein müßte, wenn der Siedebeginn des Frischbites dem Siedende des Benzins entsprechend ebenfalls erhöht worden wäre. Bei den 95%-Punkten 140°, 165° und 190° ergibt die für Durchsatz 1,2 gezeichnete Kurve die Werte 17,5, 15 und 13 %. Diese Abhängigkeit der Vergasung vom Benzinendpunkt bedarf noch weiterer Klärung.

Zusammensetzung der Vergasung: Die Bestimmungen des C₄- und iso-C₄-Gehaltes der Vergasung streuen, so daß eine Abhängigkeit vom Benzinendpunkt, wenn überhaupt vorhanden, nicht zu erkennen ist. Bei einer Mittelbildung ergeben sich folgende Zahlen:

| | | Dew.% C ₄ in C ₁ -C ₄ | % iso in C ₄ |
|---|------------------|--|-------------------------|
| Mittel der | Vers. bei Du 1,2 | 72,5 | 61,4 |
| " " | " " " 2,0 | 66,5 | 59,7 |
| Gesamtmittel | | 69,8 | 60,7 |
| Mittelwert für Benzinierung von Steinkohleverflüssigung bei 20,5 mV nach Ber. 190751 v.l.8.41 | | 64 | 61 |

Butangehalt der Vergasung: Die Bestimmungen des C_4 - und iso- C_4 -Gehaltes der Vergasung streuen, so daß eine Abhängigkeit vom Benzinenendpunkt, wenn überhaupt vorhanden, nicht zu erkennen ist. Bei einer Mittelbildung ergeben sich folgende Zahlen:

| | Gew.% C_4 in C_1-C_4 | % iso in C_4 |
|---|--------------------------|----------------|
| Mittel der Vers. bei Du 1,2 | 72,5 | 61,4 |
| " " " " " 2,0 | 66,5 | 59,7 |
| Gesamtmittel | 69,8 | 60,7 |
| Mittelwert für Benzinierung von Steinkohleverflüssigung bei 20,5 mV nach Ber. 190751 v.l.8.41 | 64 | 61 |

C_4 - und iso- C_4 -Gehalt sind also praktisch identisch mit denen bei der Benzinierung von Steinkohleverflüssigung bei gleicher Temperatur. Will man den Unterschied, für Durchsatz 1,2 und 2,0 als reell ansehen, so bedeutet er, daß bei hohem Durchsatz etwas weniger C_4 erhalten wird, während der iso-Gehalt vom Durchsatz unabhängig ist.

Benzinleistung: Die Benzinkonzentration und -leistung steigen praktisch linear mit dem Benzinenendpunkt. Bei der Fahrweise auf Benzinenendpunkt 190° wurden mit der Einspritzung schon etwa 10 % im Siedebereich des Benzins siedender Anteile eingeführt, die sich aber auf Konzentration und Leistung noch nicht merklich auswirken. Bei Erhöhung des Durchsatzes von 1,2 auf 2,0 erniedrigt sich die Benzinkonzentration im Mittel im Verhältnis 1 : 0,72, sodaß sich eine Erhöhung der Leistung im Verhältnis 1,2 : 1,5 ergibt. Diese Erhöhung der Leistung wird aber auf Kosten einer Erniedrigung der Procente bis 100 im Benzin erkauft, die für die am höchsten abgeschnittenen Benzine etwa im umgekehrten Verhältnis wie die Leistungen stehen (1,5 : 1,2), während bei tieferen Benzinenendpunkten die Unterschiede kleiner werden.

Butangehalt der Vergasung: Die Bestimmungen des C₄- und iso-C₄-Gehaltes der Vergasung streuen, so daß eine Abhängigkeit vom Benzinenendpunkt, wenn überhaupt vorhanden, nicht zu erkennen ist. Bei einer Mittelbildung ergeben sich folgende Zahlen:

| | | Gew.% C ₄ in C ₁ -C ₄ | % iso in C ₄ |
|---|------------|--|-------------------------|
| Mittel der Vers. | bei Du 1,2 | 72,5 | 61,4 |
| " " " | " " 2,0 | 66,5 | 59,7 |
| Gesamtmittel | | 69,8 | 60,7 |
| Mittelwert für Benzinierung von Steinkohleverflüssigung bei 20,5 mV nach Ber. 190751 v.l.8.41 | | 64 | 61 |

C₄- und iso-C₄-Gehalt sind also praktisch identisch mit denen bei der Benzinierung von Steinkohleverflüssigung bei gleicher Temperatur. Will man den Unterschied, für Durchsatz 1,2 und 2,0 als reell ansehen, so bedeutet er, daß bei hohem Durchsatz etwas weniger C₄ erhalten wird, während der iso-Gehalt vom Durchsatz unabhängig ist.

Benzinleistung: Die Benzinkonzentration und -leistung steigen praktisch linear mit dem Benzinenendpunkt. Bei der Fahrweise auf Benzinenendpunkt 190° wurden mit der Einspritzung schon etwa 10 % im Siedebereich des Benzins siedender Anteile eingeführt, die sich aber auf Konzentration und Leistung noch nicht merklich auswirken. Bei Erhöhung des Durchsatzes von 1,2 auf 2,0 erniedrigt sich die Benzinkonzentration im Mittel im Verhältnis 1 : 0,72, sodaß sich eine Erhöhung der Leistung im Verhältnis 1,2 : 1,5 ergibt. Diese Erhöhung der Leistung wird aber auf Kosten einer Erniedrigung der Procente bis 100 im Benzin erkauft, die für die am höchsten abgeschnittenen Benzine etwa im umgekehrten Verhältnis wie die Leistungen stehen (1,5 : 1,2), während bei tieferen Benzinenendpunkten die Unterschiede kleiner werden.

Oktanahlen: Die Oktanahlen der stabilisierten Benzine (Motor-Methode und Motor-Methode + 0,12 % Pb) nehmen in dem hier untersuchten Bereich etwa linear mit dem Benzinenendpunkt ab, wobei die Bleiemfindlichkeit von etwa 18 Punkten bei Endpunkt 100° auf etwa 25 Punkte bei Endpunkt 190 ansteigt. Bei Durchsatz 1,2 sinkt die Grundoktanzahl von etwa 78 bei Endpunkt 100° auf etwa 58° bei E.P. 190°. Die bei Durchsatz 2 erhaltenen Benzine haben infolge ihres niedrigeren Prozentgehaltes - 100° bei gleichem Endpunkt im Mittel eine um etwa 1 Punkt schlechtere Oktanzahl als die bei Durchsatz 1,2 erhaltenen, dagegen bei gleichem Prozentgehalt bis 100° infolge ihres dann niedrigeren Endpunktes eine etwas bessere Oktanzahl (vgl. Abb. 8; bei 45 % bis 100° hat das Benzin von Durchsatz 2,0 einen Endpunkt 149°, das von Durchsatz 1,2 einen E.P. 161°). Auf gleiche Siedekurve bezogen sind die bei hohem Durchsatz erhaltenen Benzine praktisch ebensogut wie die bei kleinen Durchsatz.

Die Dampfdruckbestimmungen sind für eine Diskussion zu ungenau.

Der Aromengehalt der Benzine ändert sich nur wenig mit dem Endpunkt. C₅ - Gehaltseiniger Benzine s. Tabelle 1.

Aus den Kurven ergibt sich, daß durch Abschneiden des Benzins mit einem 95%-Punkt von etwa 150° ein etwa siedegerechtes L-Benzin erhalten würde (O.S. Motor-Methode 70,5 - 71,5, + 0,12 Pb 90-91; 60 - 64 % bis 100°; Dampfdruck etwa 0,43 atm). Die in Anbetracht des paraffinischen Charakters des Ausgangsmaterials überraschend gute Qualität dieses Benzins ist zum Teil vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Benzine in der hier verwendeten Kolonne relativ scharf abgeschnitten wurden und daher keine Anteile des wasserstoffreichen B-Mittelöls mehr enthielten (vgl. das bei etwa 120° liegende Minimum der Anilinpunktkurve Abb. 11).

Gemeinsam mit
 Dr. Donath
 " Nonnenmacher
 " Meier
 " Fürst
 " Dehn.

gez. Reitz

2 Tabellen,
 5 Kurvenblätter.

In 558
 Hochdruckversuche

Tabelle 1: Benzinierung von Erdölmitelöl bei 200 atm unter Variati

| Datum 1941 | | 1.10 | 2.10 | 4.10 | 5.10 | 7.10 | 8.10 | 9.10 | 10.10 | 11.10 |
|------------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Betriebs-Stdn. | | ab 176 | bc 208 | bc 256 | ab 272 | ab 380 | ab 404 | bc 436 | ab 452 | bc 484 |
| Druck atm | Ausgg. | 20,5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Temp. mV | Mat. | 20,5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Durchsatz kg/Ltr.xStd. | P 1203 v.200- | 1,2 | --- | --- | --- | 2,0 | --- | --- | --- | 1,2 |

| 8.10. | 9.10. | 10.10. | 11.10. | 12.10. | 14.10. | 15.10. | 17.10. | 18.10. | 19.10. | 20.10. | 22.10. | 23.10. | 24.10. | 25.10. |
|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| ab | ab | ab | bo | ab | ab | bo | ab | ab | bo | ab | ab | ab | bo | ab |
| 44 | 44 | 44 | 484 | 500 | 548 | 580 | 620 | 644 | 676 | 700 | 748 | 772 | 804 | 820 |
| --- | --- | 70 | 80 | --- | 75 | --- | 2,0 | --- | 70 | 1,2 | 50 | --- | 1,0 | 45 |
| 51,0 | 61,2 | 54,4 | 77,6 | 72,5 | 55,5 | 54,8 | 35,5 | 55,7 | 61,5 | 57,3 | 29,2 | 28,0 | 17,8 | (23,2) |
| 0,92 | 1,10 | 0,99 | 0,84 | 0,81 | 0,55 | 0,58 | 0,65 | 0,65 | 0,64 | 0,60 | 0,25 | 0,31 | 0,56 | (0,57) |
| 8,9 | 11,7 | 12,6 | 15,2 | 12,7 | 16,0 | 17,7 | 14,4 | 17,7 | 12,7 | 17,8 | 28,2 | 22,8 | 22,5 | (25,0) |
| 57 | --- | 53,7 | --- | 73,0 | --- | 73,2 | --- | 65,8 | --- | 62,6 | --- | 78,5 | --- | 59,5 |
| --- | --- | 49 | --- | 65,5 | --- | 52,5 | --- | 62,0 | --- | 65,3 | --- | 56,5 | --- | 71,0 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | 12,4 | --- | 10,9 | --- | --- | --- | --- |
| 0,710 | 0,727 | 0,722 | 0,711 | 0,712 | 0,690 | 0,695 | 0,695 | 0,701 | 0,704 | 0,708 | 0,670 | 0,672 | 0,665 | 0,685 |
| 0,377 | --- | 0,448 | --- | 0,493 | 0,368 | 0,418 | 0,338 | 0,294 | 0,224 | 0,352 | 0,602 | 0,716 | --- | 0,545 |
| +56,2 | +36 | +56 | +37,2 | +57 | +38 | +36,5 | +56 | +56,5 | +56 | +56,5 | +58,5 | +58 | +57 | +58 |
| +63,2 | +64,5 | +64 | +63,8 | +64,5 | --- | +62,5 | --- | +62,5 | --- | +63,5 | --- | --- | --- | --- |
| 31 | 36 | 30 | 27 | 28 | 28 | 26 | 38 | 32 | 32 | 32 | 27 | 30 | 25 | 33 |
| 2-40 | 1-40 | 2-40 | 3,5-40 | 4-40 | 4,5-40 | 3-40 | --- | 1,5-40 | 1,5-40 | 2,5-40 | 5,5-40 | 5-40 | 8-40 | 1,5-40 |
| 6 | 3 | 5 | 7 | 8 | 11 | 9 | 7 | 11 | 4,5 | 7 | 18 | 15 | 21 | 7,5 |
| 11 | 6 | 9 | 11,5 | 13,5 | 19,5 | 14,5 | 16,5 | 11,5 | 10 | 12 | 33 | 28,5 | 35 | 17,5 |
| 16 | 11 | 13,5 | 16 | 19 | 27 | 23,5 | 23,5 | 18 | 17 | 18 | 47 | 43 | 47,5 | 29 |
| 22 | 16,5 | 19 | 21,5 | 25 | 37 | 31,5 | 31 | 23 | 24 | 25 | 63 | 60 | 63 | 41 |
| 36 | 27 | 30 | 34,5 | 36 | 48 | 40,5 | 50 | 43 | 39 | 40 | 91 | 86 | 88 | 67,5 |
| 52 | 40 | 43 | 47,5 | 48 | 73,8 | 70,5 | 70 | 61,5 | 55,5 | 53 | --- | --- | --- | 83,5 |
| 82 | 63 | 66 | 68 | 68 | 95 | 94 | --- | 91 | 82,5 | 80,5 | --- | --- | --- | 92 |
| --- | 83 | 84,5 | 81,5 | 85 | --- | --- | --- | --- | 92 | --- | --- | --- | --- | 92,7 |
| 16 | --- | --- | 183 | 190 | 142 | 142 | 142 | 149 | 166 | 160 | 105 | 108 | 106 | (120,5) |
| 16 | --- | --- | 190 | 151 | 151 | 150 | 148 | 157 | 185 | 165 | 115 | 118 | 115 | 240 |
| 9 | --- | --- | 92,5 | 94 | 95 | 94 | 94,5 | 94 | 97,5 | 93,5 | 97 | 92 | 94 | 94 |
| 4 | --- | --- | 6,5 | 4,8 | 3,5 | 5,0 | 4,5 | 5 | 4,5 | 5,0 | 2,0 | 7,0 | 5,0 | 4,0 |
| 2,5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 69 | 72,8 | 71 | 71,5 | 75 | --- | 69 | --- | 68,5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 20 | 16,2 | 18 | 18,5 | 16 | --- | 23 | --- | 22,5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 9 | 10,5 | 10 | 8 | 9,5 | --- | 7,5 | --- | 7,5 | --- | 0,5 | --- | --- | --- | --- |
| 3 | --- | 1 | 2 | 1,5 | --- | 0,5 | --- | 1,5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| --- | --- | 62,2 | --- | --- | --- | 68,8 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| --- | --- | 59,8 | --- | 63,7 | --- | 72/92 | --- | 69,8 | --- | 66,5 | --- | --- | --- | --- |
| --- | --- | 81,6 | --- | 85,2 | --- | --- | --- | 89 | --- | 87,2 | --- | --- | --- | --- |
| 0,796 | 0,798 | 0,80 | 0,794 | 0,792 | 0,780 | 0,782 | 0,787 | 0,789 | 0,786 | 0,790 | 0,772 | 0,782 | 0,743 | 0,775 |
| +73,2 | +75,5 | +75 | +77,2 | +77 | +67,8 | +67 | +69,5 | +70 | +71,5 | +72 | +62,5 | +62,5 | +61 | +62,2 |
| 198 | 219 | 218 | --- | 223 | 165 | 169 | 168,5 | 180 | 192 | 192 | 141 | 132 | 129 | 140 |
| --- | --- | --- | --- | --- | 10 | 6 | 3,5 | --- | --- | --- | 54 | 57 | 53,5 | 50 |
| 2 | --- | --- | --- | --- | 43 | 46 | 36,5 | 26,5 | 7,5 | 8 | 71 | 73 | 65,5 | 64 |
| 41 | --- | --- | --- | --- | 68,5 | 67 | 63 | 56 | 54 | 56 | 83 | 84 | 77 | 75 |
| 67,5 | 57 | 55 | 60,5 | 62 | 83,5 | 80,5 | 78 | 72,5 | 75 | 77 | 90 | 90 | 85 | 84 |
| 83 | 75 | 78 | 93,8 | 83,8 | 91 | 95 | 89 | 86 | 87 | 89 | 95 | 96 | 42 | 91 |
| 95 | 91 | 92 | --- | 95 | 98 | 98 | 97 | 94,5 | 95,5 | --- | --- | --- | --- | --- |
| 314 | 319 | 317 | 314 | 309 | 305 | 300 | 312 | 308 | 305 | 302 | 285 | 290 | 296 | 297 |
| 98,8 | 99 | 98,5 | 98,5 | 99 | 98,5 | 99 | 99 | 98,5 | 98 | 98,2 | 98 | 98,5 | 98 | 98 |

Tabelle 2: Untersuchungen stabilisierter Benzine.

| | 2.10. | 8.10. | 10.10. | 12.10. | 15.10. | 18.10. | 20.10. | 23.10. |
|--------------------------|---------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Durchsatz kg/Ltr. x Std. | 1,2 | 2,0 | 2,0 | 1,2 | 1,2 | 2,0 | 1,2 | 1,2 |
| schöl | 75 | 75 | 70 | 80 | 75 | 50 | 70 | 50 |
| konzentration | 57,7 | 51,0 | 54,4 | 72,5 | 54,8 | 35,7 | 57,3 | 28,0 |
| ung | 0,60 | 0,92 | 0,99 | 0,81 | 0,48 | 0,65 | 0,60 | 0,31 |
| im Benzin | --- | --- | --- | --- | --- | 12,4 | 10,9 | --- |
| stabilisier | 10,4 | 7,0 | 6,6 | 10,4 | 10,5 | 9,4 | 8,0 | 9,8 |
| reaktionsverlust | 4,4 | 4,1 | 4,7 | 7,2 | 8,2 | 8,9 | 8,7 | 7,4 |
| bestes Gas im un- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| til. B1) | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ruck atm | 0,41 | 0,365 | 0,315 | 0,352 | 0,395 | 0,352 | 0,334 | 0,52 |
| druck C4-frei) | 0,28 | 0,377 | 0,468 | 0,493 | 0,418 | 0,294 | 0,352 | 0,716 |
| Gew. /20° | 0,710 | 0,726 | 0,734 | --- | 0,714 | 0,713 | 0,724 | 0,686 |
| punkt | +57 | +55,5 | +56,5 | --- | +56 | +55,5 | +56 | +58,5 |
| beginn °C | 47 | 50 | 47 | --- | 45 | 51 | 50 | 46 |
| 50 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 60 | 5,5 | 2,5 | 3 | --- | 1 | --- | --- | 1,5 |
| 70 | 16,5 | 7 | 6 | --- | 5 | 1,5 | 3 | 11,5 |
| 80 | 31 | 15 | 13 | --- | 17 | 6,5 | 7 | 38 |
| 100 | 53 | 32,5 | 28 | --- | 50 | 20 | 18,5 | 57 |
| 120 | 72,5 | 52 | 42 | --- | 51 | 42,5 | 37 | 92 |
| 150 | --- | 81,5 | 68 | --- | 71 | 63 | 56 | --- |
| 170 | --- | --- | 86 | --- | --- | 95,5 | 85 | --- |
| 180 | --- | --- | 93 | --- | --- | --- | --- | --- |
| Punkt | 141 | 164 | 182 | 190 | 140 | 149 | 158 | --- |
| kt °C / % | 146/98 | 169/97,5 | 188/97,5 | --- | 147/98 | 154/98,5 | 165/98 | 103 |
| lust | 1,0 | 1,0 | 1,0 | --- | 1,0 | --- | 0,8 | 112/97 |
| h | --- | --- | --- | (3727) | --- | --- | (3838) | (3872) |
| es.-Meth. | 69 | --- | 59 | 58 | 68 | 67 | 63,5 | 76 |
| th./x.M. + 0,12 Pb | 68,5/88 | 61,5/84,6 | 56/79,5 | 57,8/80,8 | 67,5/87,9 | 65,8/86,8 | 62,8/85,2 | 75,2/94 |

Tabelle 2: Untersuchungen stabilisierter Benzine.

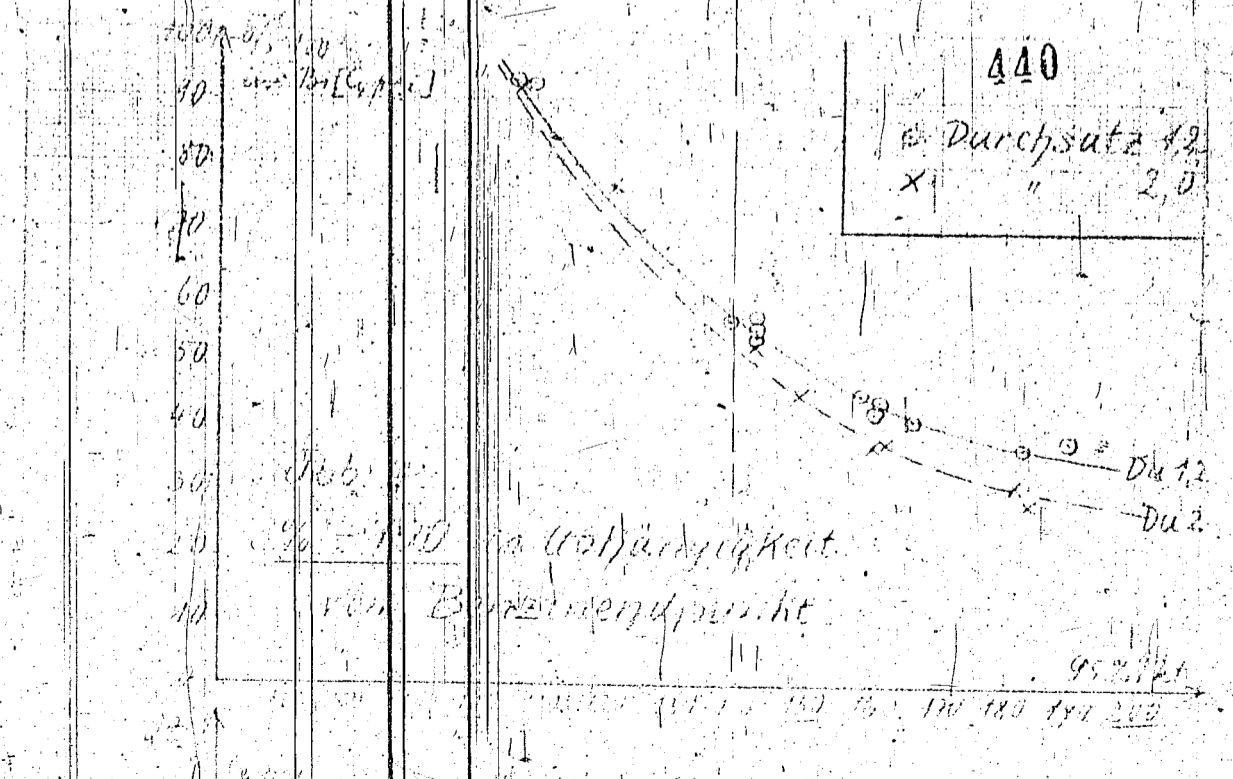
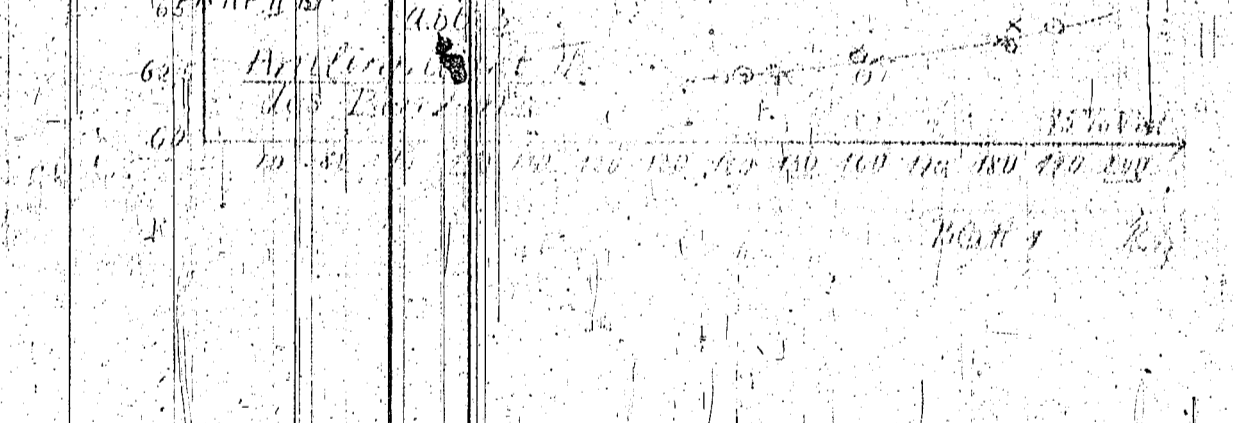
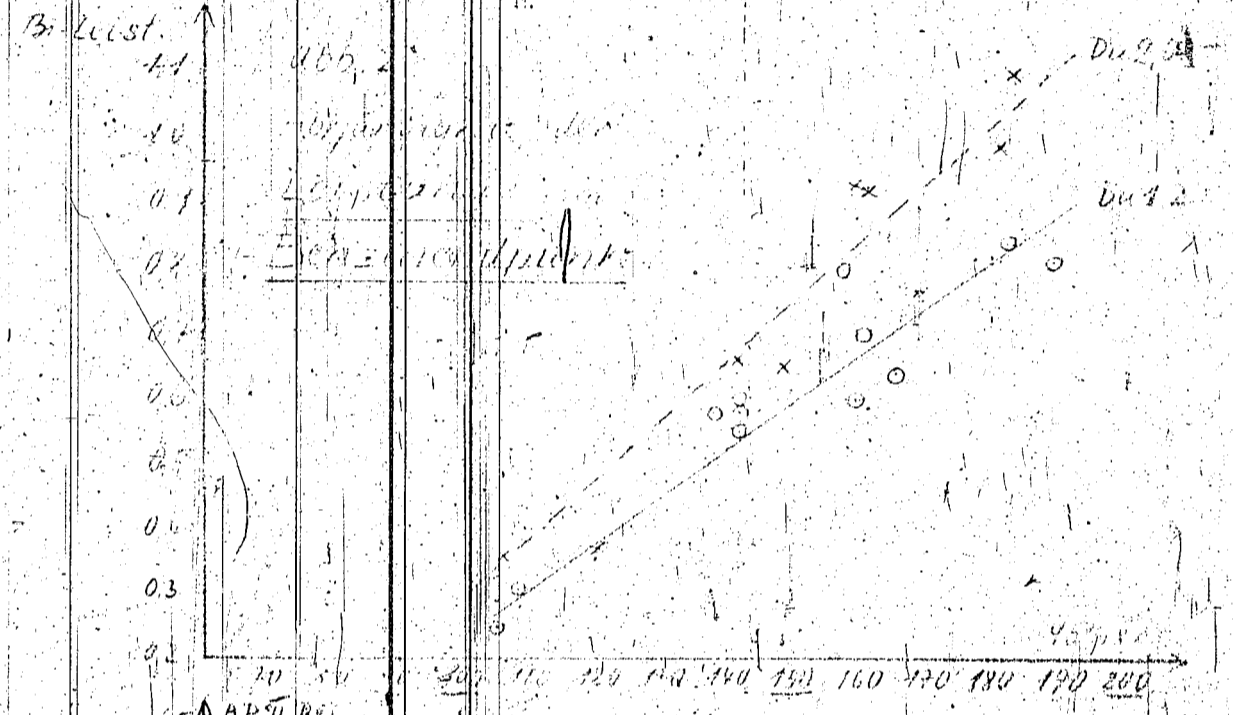
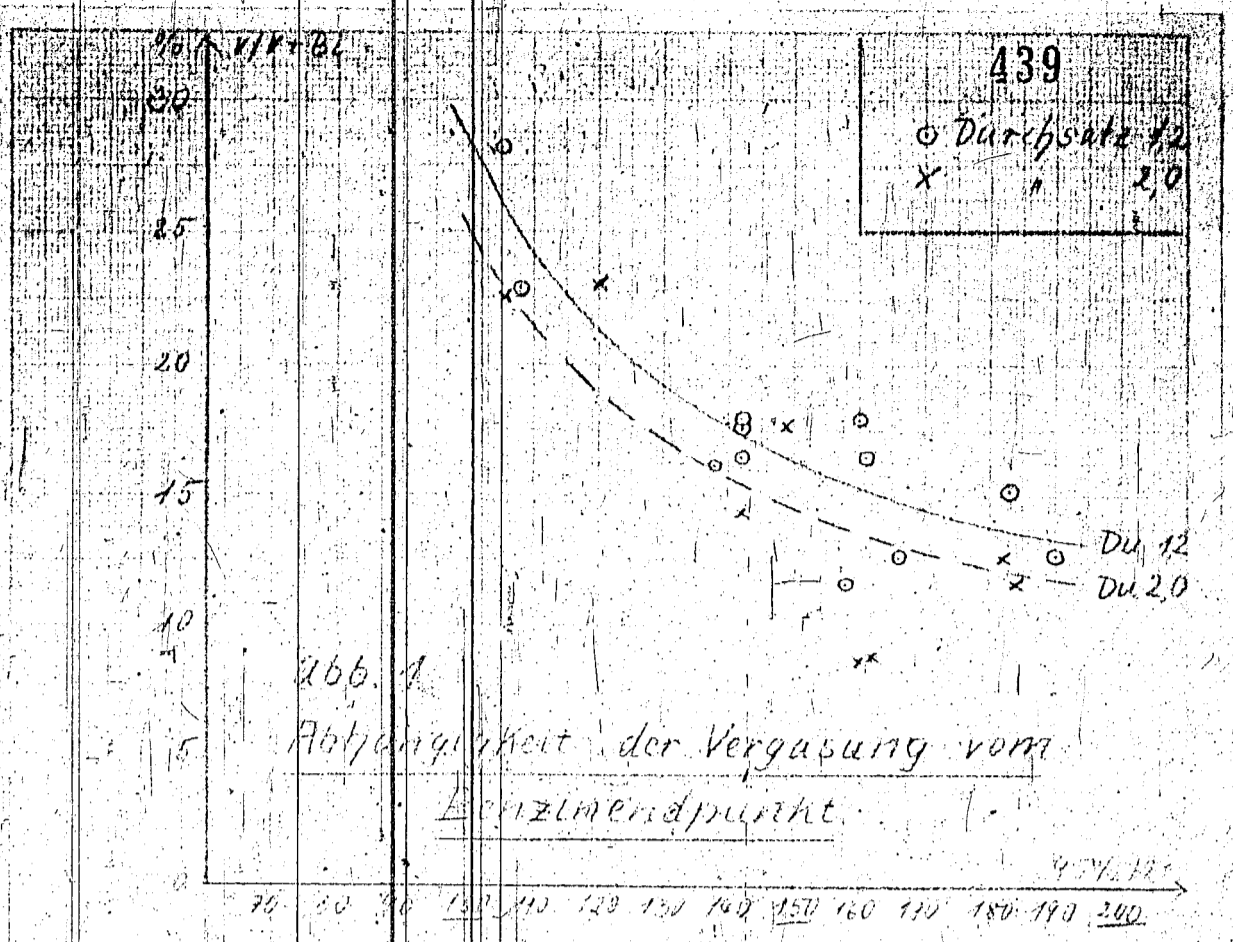
| Datum | 2.10. | 8.10. | 10.10. | 12.10. | 15.10. | 18.10. | 20.10. | 23.10. |
|---|---------|-----------|----------|-----------|-------------------|-----------|-----------|---------|
| Durchsatz kg/Ltr. i Std. | 1,2 | 2,0 | 2,0 | 1,2 | 1,2 | 2,0 | 1,2 | 1,2 |
| % Frischöl | 75 | 75 | 70 | 80 | 75 | 50 | 70 | 50 |
| Benzinkonzentration | 57,7 | 51,0 | 54,4 | 72,5 | 54,8 | 35,7 | 57,3 | 28,0 |
| Leistung | 0,60 | 0,92 | 0,99 | 0,81 | 0,48 | 0,65 | 0,60 | 0,31 |
| % C ₅ im Benzin | -- | -- | -- | -- | -- | 12,4 | 10,9 | -- |
| Benzin stabilisiert | 10,4 | 7,0 | 6,6 | 10,4 | 10,5 | 9,4 | 8,0 | 9,8 |
| Stabilitätsverlust % (% gelöstes Gas im un- stabil. Bl) | 4,4 | 4,1 | 4,7 | 7,2 | 8,2 | 8,9 | 8,7 | 7,4 |
| Dampfdruck atm | 0,41 | 0,365 | 0,315 | 0,352 | 0,395 | 0,352 | 0,334 | 0,52 |
| (Dampfdruck C ₄ -frei) 1) | 0,28 | 0,377 | 0,468 | 0,493 | 0,418 | 0,294 | 0,352 | 0,716 |
| Spez. Gew. /20° | 0,710 | 0,726 | 0,734 | -- | 0,714 | 0,713 | 0,724 | 0,686 |
| Anilinpunkt | + 57 | + 55,5 | + 56,5 | -- | + 56 | + 55,5 | + 56 | + 58,5 |
| Siedebeginn °C | 47 | 50 | 47 | -- | 45 | 51 | 50 | 46 |
| % - 50 | -- | -- | -- | -- | 1 | -- | -- | 1,5 |
| % - 60 | 5,5 | 2,5 | 3 | -- | 5 | 1,5 | 3 | 11,5 |
| % - 70 | 16,5 | 7 | 6 | -- | 17 | 6,5 | 7 | 38 |
| % - 80 | 31 | 15 | 13 | -- | 30 | 20 | 18,5 | 57 |
| % - 100 | 53 | 32,5 | 28 | -- | 51 | 42,5 | 37 | 92 |
| % - 120 | 72,5 | 52 | 42 | -- | 71 | 63 | 56 | -- |
| % - 150 | -- | 81,5 | 68 | -- | -- | 95,5 | 85 | -- |
| % - 170 | -- | -- | 86 | -- | -- | -- | -- | -- |
| % - 180 | -- | -- | 93 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 95%-Punkt | 141 | 164 | 182 | 190 | 140 | 149 | 158 | 103 |
| Endpunkt °C / % | 146/98 | 169/97,5 | 188/97,5 | -- | 147/98 | 154/98,5 | 165/98 | 112/97 |
| Gasverlust | 1,0 | 1,0 | 1,0 | -- | 1,0 | -- | 0,8 | 1,8 |
| % C / % H | -- | -- | -- | (3727) | 84,68/15,08(3835) | -- | (3838) | (3872) |
| O.Z. Res.-Meth. | 69 | -- | 59 | 58 | 68 | 67 | 63,5 | 76 |
| Not.-Meth./K.M. + 0,12 Pb | 68,5/88 | 61,5/84,6 | 56/79,5 | 57,8/80,8 | 67,5/87,9 | 65,8/86,8 | 62,8/85,2 | 75,2/94 |

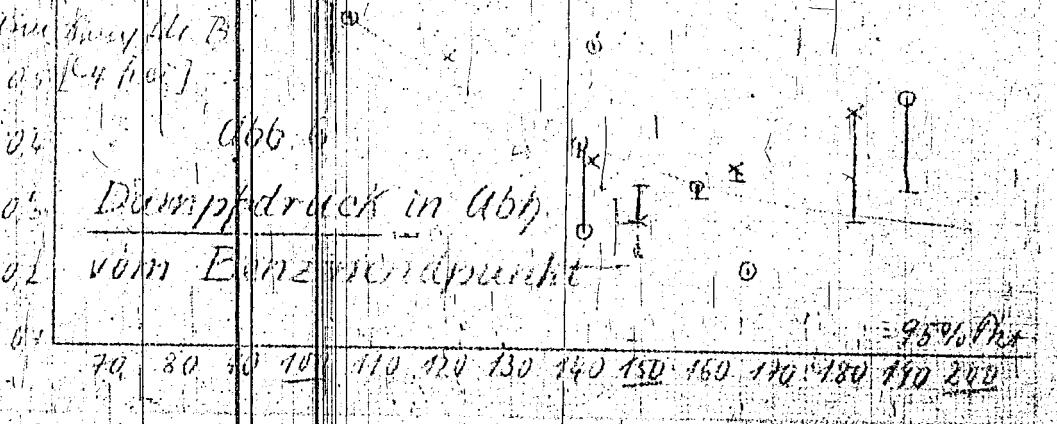
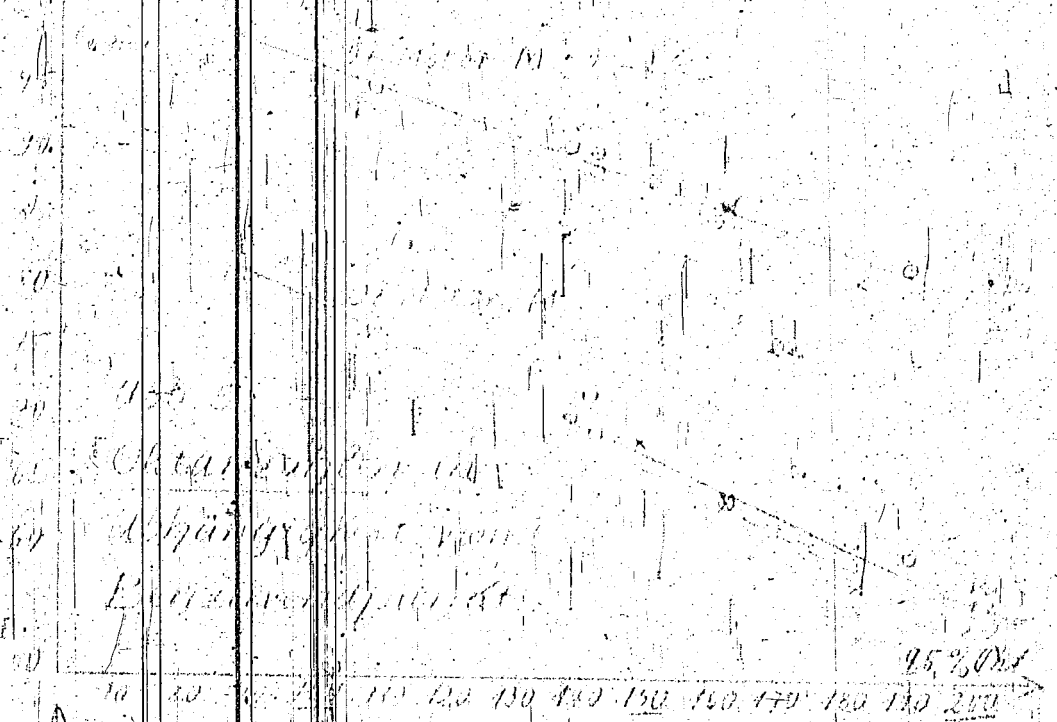
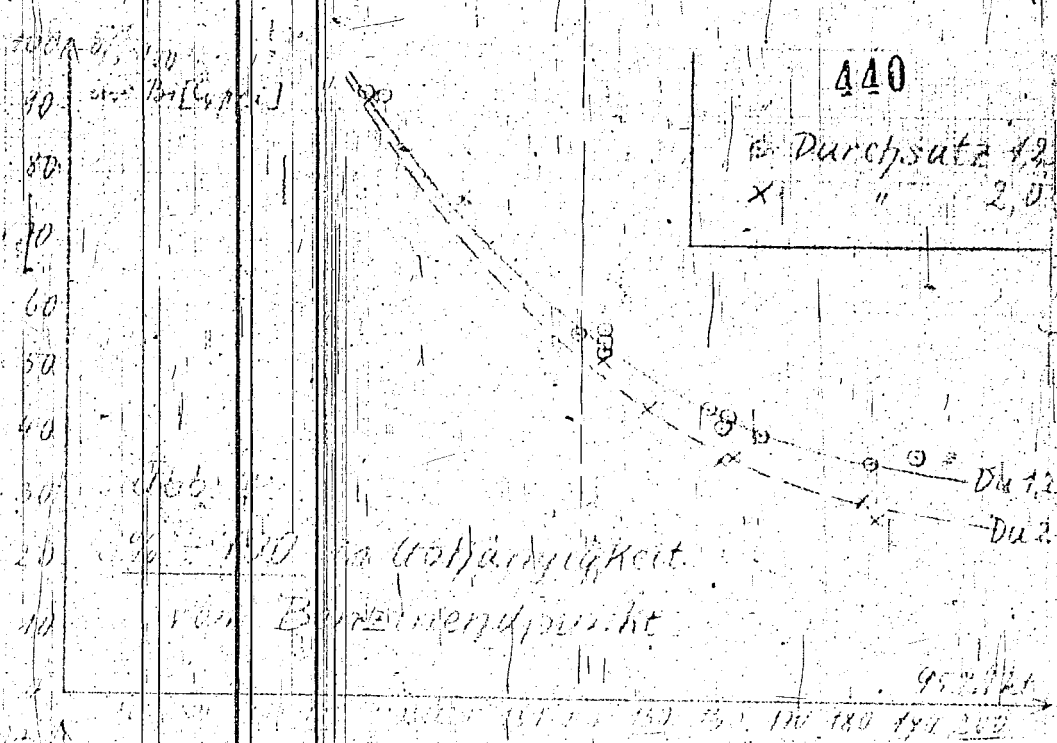
| Fraktionen: | spez. Gew. | | | | | | | |
|-------------|--------------------------|--------|--------|--------|-----------|--------|---------|-----------|
| 80-100 | (A.P.) | -- | 0,692 | 0,698 | 0,697 | 0,694 | 0,694 | 0,714 |
| | | + 57 | + 58 | + 58,5 | + 57 | + 57,5 | + 58,5 | + 53,5 |
| 110-140 | { spez. Gew. (A.P.) | 0,744 | 0,736 | 0,736 | 0,744 | 0,742 | 110-130 | |
| | | + 52 | + 52,5 | + 53,5 | + 52 | + 52,8 | + 52,8 | |
| 150-180 | (spez. Gew. (A.P.) | -- | 0,770 | 0,761 | (180-210) | 0,780 | | (180-210) |
| | | -- | + 55,5 | + 55,5 | + 62,5 | + 62,5 | | + 62,5 |
| 210-230 | { spez. Gew. (A.P.) | 0,794 | -- | -- | 0,787 | 0,784 | 0,788 | 0,784 |
| | | + 65,8 | -- | -- | + 67 | + 67 | + 68,5 | + 68,5 |
| 240-270 | { spez. Gew. (A.P.) | 0,804 | 0,802 | 0,792 | 0,795 | 0,796 | 0,791 | 0,791 |
| | | + 75,0 | + 74,5 | + 77,0 | + 75 | + 77 | + 78,5 | + 78,5 |
| 280-310 | { spez. Gew. (A.P.) | 0,800 | 0,806 | | | | | |
| | | + 85,5 | + 85,8 | | | | | |

1) Im Gaslabor entbutanisiert; der hierbei auftretende Stabilisationsverlust stimmt nur für die beiden letzten Untersuchungen (20. u. 23.10.) mit den % gelöstes Gas überein und wurde in den übrigen Fällen, in denen für Entbutanisierung und Bestimmung des gelösten Gases verschiedene Proben genommen wurden, nicht ermittelt.

439
 © Durchsatz 12
 X " 2,0

MITTELSTRASS





Druck in mm Hg

Temperatur in Grad C

440 g

Durchsatz 1,2

x " " 2,0

Abb. 1

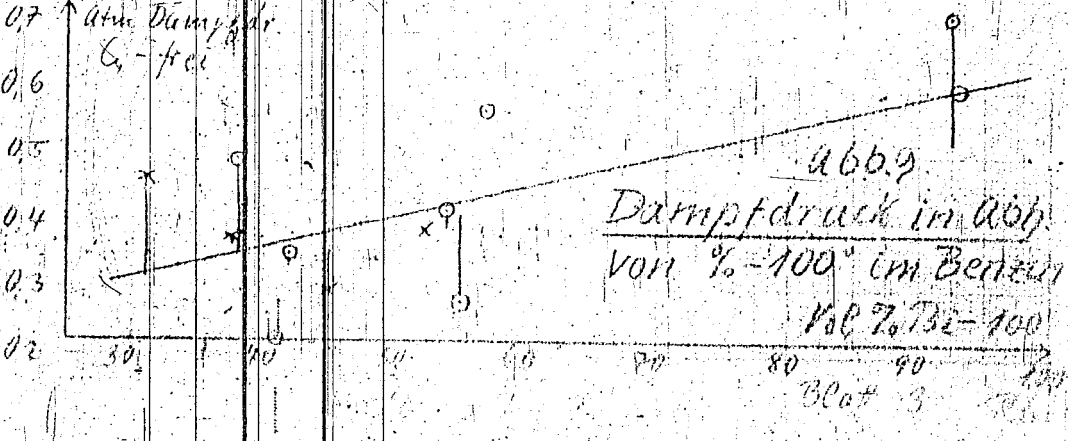
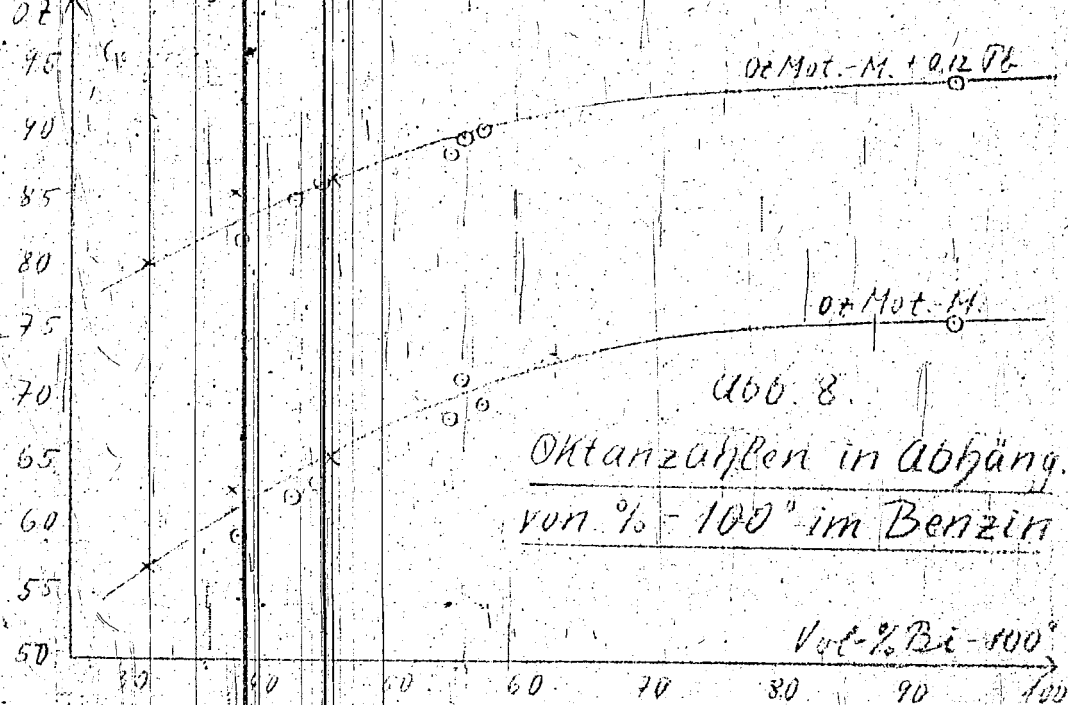
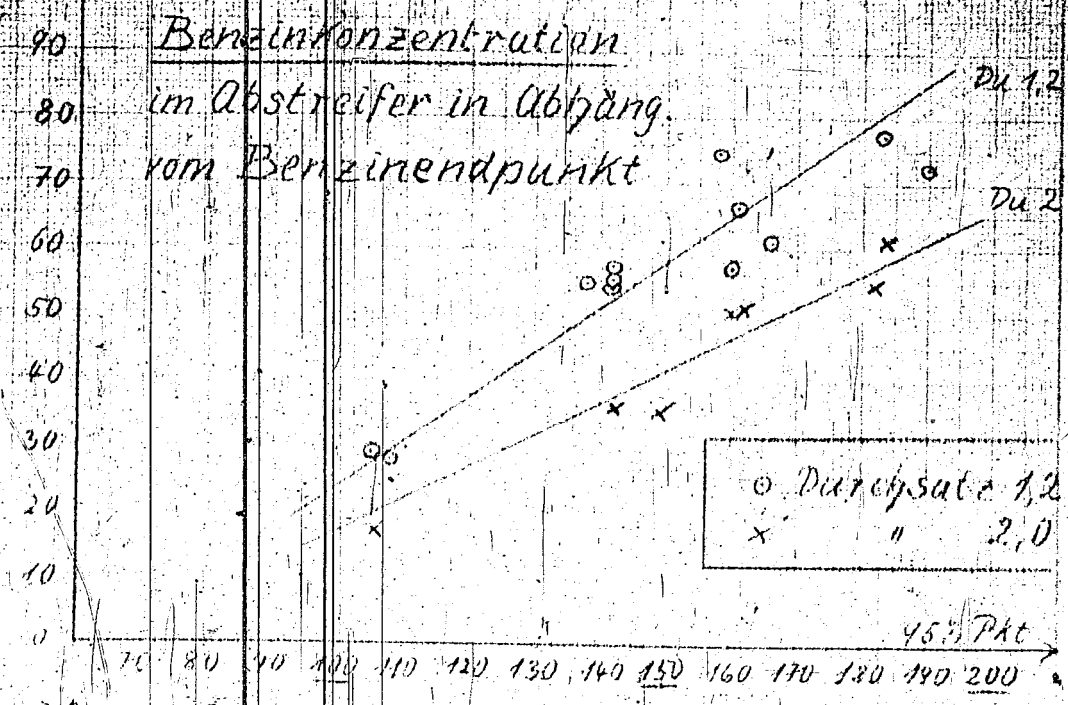
Abb. 2

Abb. 3

Ben. % Bl

Abb. 7

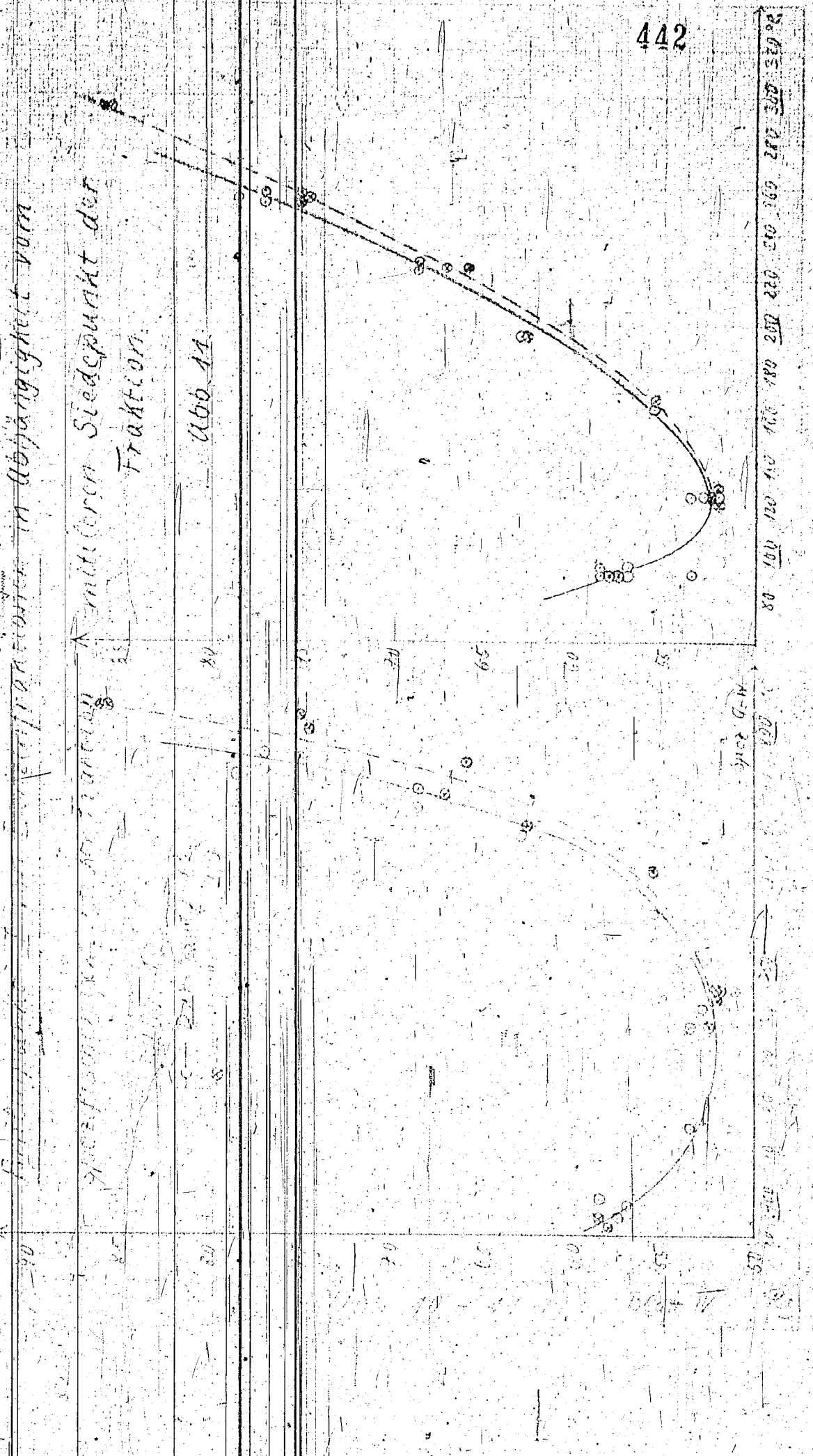
441



in Abhängigkeit vom
molekularen Siedepunkt der
Fraktion

Abb. 11

442



O.Z. Differenz

443

O.Z. Motor

0.2 Differenz

443

6
5
4
3
2
1

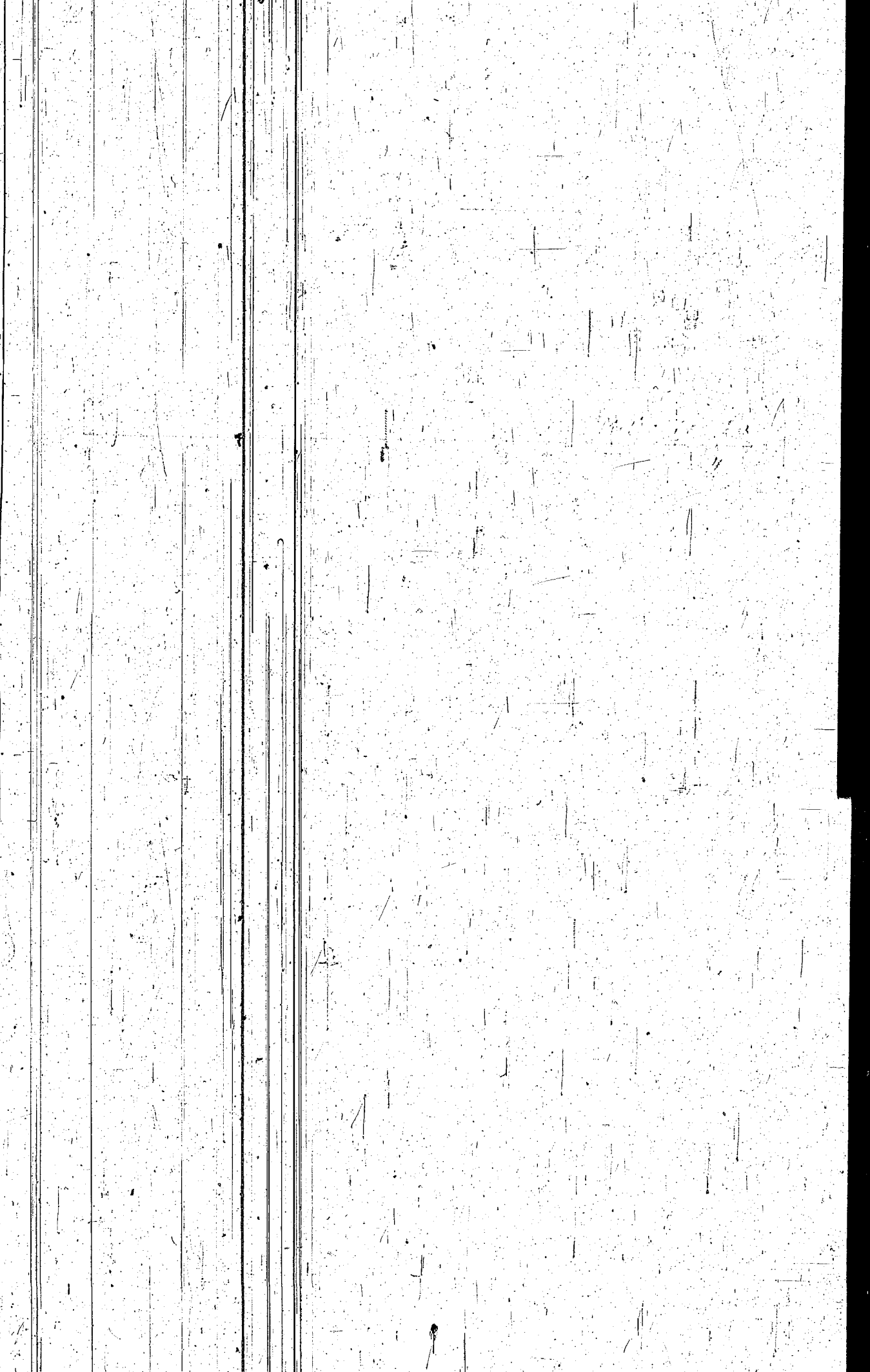
0.2 Motor

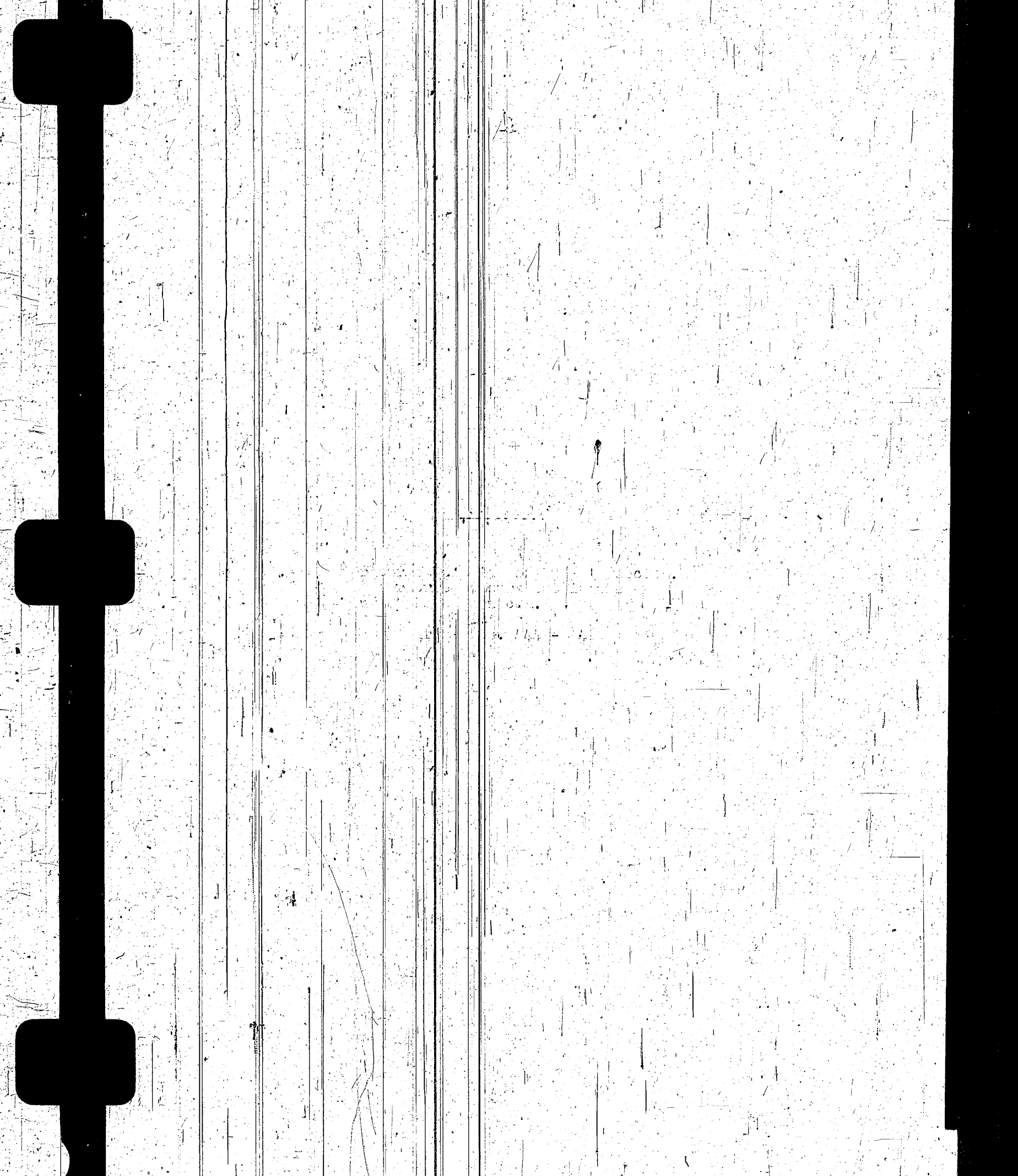
0.2 Mot. + 0.12 0.2

% Stabilität
verlust

1. y Gastermin
2. Summ
3. Kette

10





Herrn
Dir. Dr. 1 6 7,
Hochdruckversuche Lu 559.

444
W/1-35/allg. 4. Nov. 1941/20.

Wasserdampfdruckversuche an Dampfheißöfen.

Die von Herrn Dr. Urban erhaltenen in großen erstarrte durchgeführte
Kupferelektrolyse (als Anode von Zink) bestätigte die
letzte angenommene Abwärtsströmung an der Wand, als beim Einführen
dieses Elektrolyten über diese Strömung unterbunden und somit
die Reaktion umgekehrt wurde (siehe Schreiben Urban). Es ist
schwer, die Dicke dieser nach abwärts strömenden Schicht zu bestimmen,
ohne daß man den gesamten Temperaturverlauf vom Ofeneintritt bis zum
ersten Ofeninnerelement kennt.

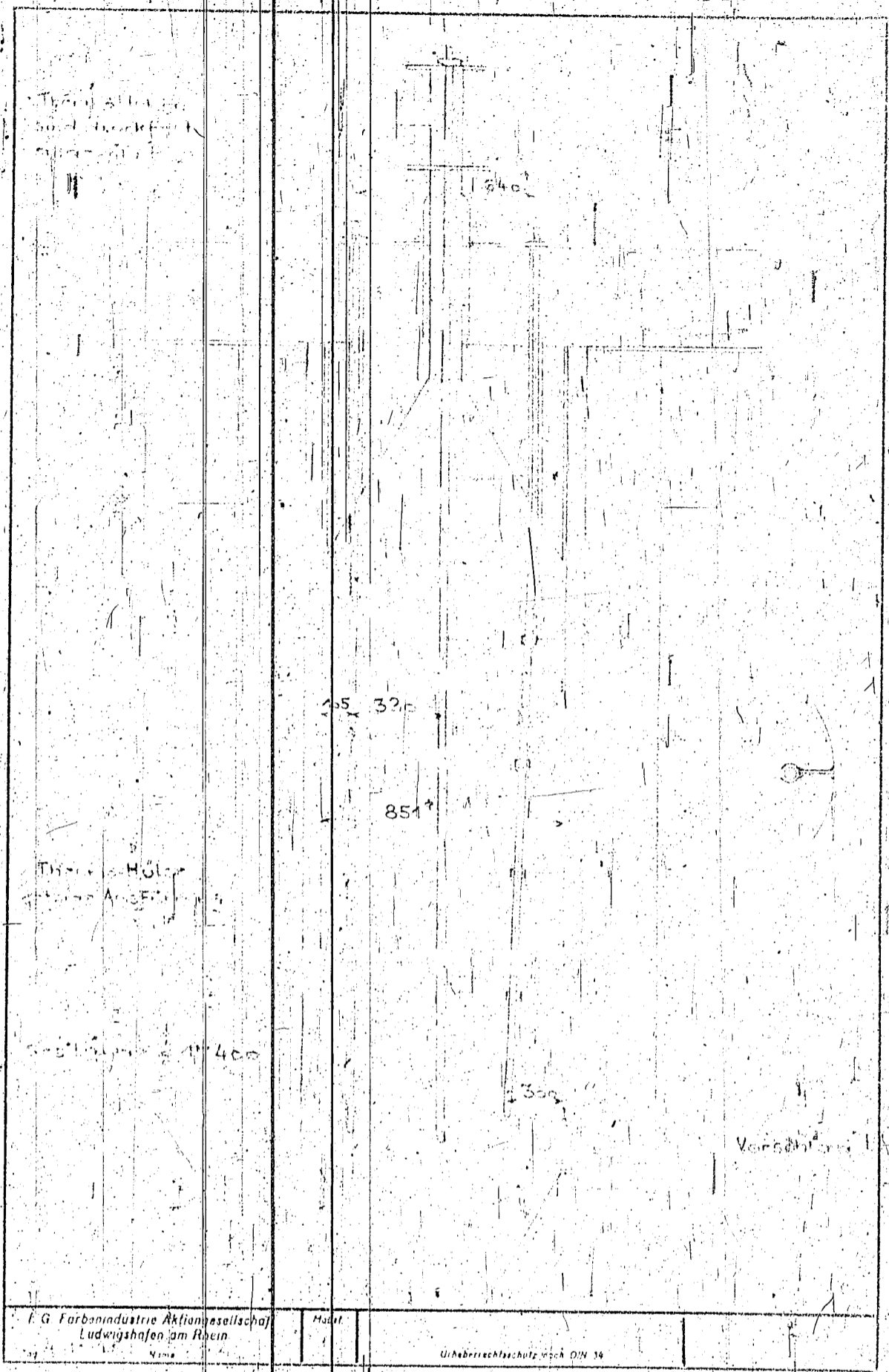
Es ist jedoch zu befürchten, daß die bisherige Anordnung der Thermo-
hilfen in Gasphasen an Heizern nicht ganz zweckmäßig ist, als der
Abstand zwischen Wand und Thermoölse mit 105 mm zu gering ist, so
daß die Thermoölse, wenn vielleicht auch nicht ganz in der Abwärts-
strömung liegt, so doch von dieser gleichmäßig temperierten Strömung
stark beeinflusst wird. Im Sinne, das im Innern des Ofens sich aus-
bildende Temperaturmaxima beim nächsten Thermoelement nicht oder nur
schwach zur Geltung kommen (siehe Anlage). Es wäre auch zu erklären,
daß die Elemente einer Hülse merkwürdig auf 0,1 mV. gleichmäßig liegen
und daß der Ofen wie das heiteren Himmel hochgeht. Da die Hilfen im
Ofen selbst nicht gefahrt sind, so weicht der Abstand zwischen Wand
und Hülse mehr oder weniger von jenem Sollmaß von 105 mm ab, je nach
Innen sich vorstellen, daß die Hülse sich an die Wand anschließt oder
auch sich weit ins Innere des Ofens krümmt, daher auch bei sonst
ruhigen Ofen die verschiedenen Anzeigen der unter sich wieder gleichen
Elemente der beiden Thermoölsen.

Herrn Dir. Dr. Eier, Lu 559.

445
4.11.41

Die Herren von Gelsenberg planen nun einen Versuch, einen Ofen mit
3 Hilfen auszustatten, gegenüber bisher 2 Hilfen (kein Versuch in Nord-
stern am 30.10. bei Herrn G.J. Bentner). Die Hilfen sollten in Bezug
auf Wand gleich und wie bisher sitzen. Ich riet, diese Zusatzhülse
weiter ins Innere zu verschieben, um aus der Abwärtsströmung mit
Sicherheit herauszukommen. Herr Bentner will dies mit den Herren des
Betriebs besprechen. Sollte man Nordstern nicht raten, diese Zusatz-
hülse zentral einzuführen? Man müßte zwar mit geringem Verschleiß
rechnen, da die Hülse jedoch druckfest durchgeführt ist, würde bei
vollkommenem Durchschliff kein Abstoßen der Kammer notwendig.

Hager



Hochdruckversuche
Lu 558

1. November 1941 447
L8/R

Herstellung von DHD-Benzin aus
5058-Vorhydrierungsbenzin der Hydrierung
Merseburg.

Zusammenfassung.

In der halbtechnischen Apparatur in Ludwigshafen, Kammer 504, in der bereits mehrere Monate verschiedenartige Produkte dehydriert worden waren, wurde 5058-Vorhydrierungsbenzin aus Braunkohlenverflüssigung - Merseburg durch Dehydrierung verarbeitet. Das erhaltene zweckentsprechend gemischte Produkt wurde für Überladeversuche zur Verfügung gestellt.

Als Ausgangsprodukt für die Dehydrierung diente die Benzinfraktion von 90-170°C.

Aus dem DHD-Abstreifer wurde durch Zumischen des unstabilisierten 5058-Vorhydrierungs-Leichtbenzins von Leuna, anschließende Destillation und Stabilisierung ein Fertigbenzin von 50 Vol.-% Aromaten gewonnen. Dasselbe Endprodukt wurde ferner durch Mischen der in der Destillation aus dem Abstreiferprodukt und dem Leichtbenzin gesondert gewonnenen stabilisierten Benzine erhalten.

Bei der Überladeprüfung entsprach der auf 50 Vol.-% Aromaten gestellte DHD-Kraftstoff einem CV₂b von guter Qualität und ist damit für die Herstellung von C₃-Kraftstoff geeignet.

Während der Dehydrierung wurde zuerst mit einem Durchsatz von 0,48 kg/l Kontakt pro Stunde mit 0,9 obm Kreislaufgas/kg Einspritzung gefahren. Bei diesen Betriebsbedingungen lagen die Ofentemperaturen

Herstellung von DHD-Benzin aus
5058-Vorhydrierungsbenzin der Hydrierung
Merseburg.

Zusammenfassung.

In der halbtechnischen Apparatur in Ludwigshafen, Kammer 504, in der bereits mehrere Monate verschiedenartige Produkte dehydriert worden waren, wurde 5058-Vorhydrierungsbenzin aus Braunkohlenverflüssigung - Merseburg durch Dehydrierung verarbeitet. Das erhaltene zweckentsprechend gemischte Produkt wurde für Überladeversuche zur Verfügung gestellt.

Als Ausgangsprodukt für die Dehydrierung diente die Benzinfraction von 90-170°C.

Aus dem DHD-Abstreifer wurde durch Zumischen des unstabilierten 5058-Vorhydrierungs-Leichtbensins von Leuna, anschließende Destillation und Stabilisierung ein Fertigbenzin von 50 Vol.-% Aromaten gewonnen. Dasselbe Endprodukt wurde ferner durch Mischen der in der Destillation aus dem Abstreiferprodukt und dem Leichtbenzin gesondert gewonnenen stabilisierten Benzine erhalten.

Bei der Überladeprüfung entsprach der auf 50 Vol.-% Aromaten gestellte DHD-Kraftstoff einem CV₂b von guter Qualität und ist damit für die Herstellung von C₃-Kraftstoff geeignet.

Während der Dehydrierung wurde zuerst mit einem Durchsatz von 0,48 kg/l Kontakt pro Stunde mit 0,9 cbm Kreislaufgas/kg Einspritzung gefahren. Bei diesen Betriebsbedingungen lagen die Ofentemperaturen hoch. Sie konnten ermäßigt werden durch eine Rücknahme des Durchsatzes auf 0,4 kg je 1 Kontakt und Stunde, und durch Erhöhung der Kreislaufgasmenge auf 1,4 - 1,8 cbm je kg Einspritzung. Die mittleren Ofentemperaturen der 3 Dehydrieröfen betrug etwa 470°, 512°, 532°C.

An C₄-freiem Abstreiferprodukt (einschl. Gasbenzin errechnet) wurde maximal 79-80 Gew.-% bezogen auf Einspritzung erreicht. In dem Abstreiferprodukt waren 95,5 Gew.-% Benzol -165°C, mit im Mittel 67 Gew.-% (= 61 Vol.-%) Aromaten, enthalten.

Die Einspritzdauer während der Dehydrierung betrug meist 28-30 Stunden, die Regenerationsperiode, die vom Abstellen der Einspritzung

- 2 -

- 2 -

bis zum Wiederanfahren derselben in der folgenden Periode gezählt wurde, erforderte 10-12 Stunden.

Gemeinsam mit:
Dr. Gasing
Lajus
Hirschberger
Meier
Dehn
Dinkler
Raichle

gez. Löcker
gez. Süßenguth
gez. Simon

Versuchsübersicht, Ergebnisse.

1.) Versuchseinrichtung.

Die Versuchsanlage, Ka 504, bestand aus 3 Dehydrieröfen, einem Raffinationsofen und 2 Regeneratoren. Vor Ofen I befand sich der Hauptvorheizler, vor jedem weiteren Ofen war eine Zwischenvorheizung eingebaut. Nach jedem Ofen konnten Zwischenproben gezogen werden. Für Dehydrierkreislauf und Regenerationskreislauf waren besondere Umlaufpumpen vorgesehen. Siehe die beiliegende Skizze 1, aus der weitere Einzelheiten entnommen werden können.

An Kontakt waren eingebaut: in Ofen 1 - 3 935 l
in Ofen 4 315 l
in Sa. 1250 l = 1028 kg Kontakt 7360.

2.) Arbeits- und Betriebsweise.

Das Einspritzprodukt war in Merseburg aus dem 5058-Vorhydrierungsabstreifer der Braunkohlenverflüssigung in den Siedegrenzen von 88-173°C herausgeschnitten worden. Es konnte in Lu ohne weitere Vorbehandlung dehydriert werden.

Die Dehydrierung erfolgte in den bekannten Perioden oder Zyklen, das sind Zeitabschnitten, in denen die eigentliche Dehydrierung und die Regeneration zusammengefasst wird. Dehydrierung und Regeneration wechselten dabei in steter Folge ab, sodass der sich bei der Dehydrierung auf dem Kontakt bildende Koks bzw. Polymerisationsrückstand bei der Regeneration durch Abbrennen mit Luft entfernt wurde.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden die Bedingungen der Dehydrierung, wie Temperatur, Durchsatz, Gasmenge, innerhalb der durch die Apparatur gezogenen Grenzen zweckmässig variiert. Da die Spitzenvorheizung des 3. Ofens und meist auch die des 2. Ofens bei höherem Durchsatz voll ausgefahren war, konnte nur die Temperatur im Ofen 1 stärker abgeändert werden; dies bedingte eine teils ungünstige Temperaturverteilung.

Bei 0,48 kg Einspritzung / l Kontakt/ Stunde und einer Kreislaufgasmenge von 1,2 - 0,9 cbm/kg Einspritzung lagen die Temperaturen in den Öfen wie folgt.

| | Temp. des 1. Ofenelementes | mittlere Ofentemperatur |
|--------------|----------------------------|-------------------------|
| Ofen I | 539°C | 503°C |
| Ofen II | 530°C | 517°C |
| Zu- Ofen III | 527°C | 522°C |

Nach Rücknahme des Durchsatzes auf 0,4 kg/l Stunde und Vorfahren des Kontakt u.

Versuchsübersicht, Ergebnisse.

1.) Versuchseinrichtung.

Die Versuchsanlage, Ka 504, bestand aus 3 Dehydrieröfen, einem Raffinationsofen und 2 Regeneratoren. Vor Ofen I befand sich der Hauptvorheizler, vor jedem weiteren Ofen war eine Zwischenvorheizung eingebaut. Nach jedem Ofen konnten Zwischenproben gezogen werden. Für Dehydrierkreislauf und Regenerationskreislauf waren besondere Umlaufpumpen vorgesehen. Siehe die beiliegende Skizze 1, aus der weitere Einzelheiten entnommen werden können.

An Kontakt waren eingebaut: in Ofen 1 - 3 935 l

Regeneration zusammengefasst wird. Dehydrierung und Regeneration wechselten dabei in steter Folge ab, sodass der sich bei der Dehydrierung auf dem Kontakt bildende Koke bzw. Polymerisationsrückstand bei der Regeneration durch Abbrennen mit Luft entfernt wurde.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden die Bedingungen der Dehydrierung, wie Temperatur, Durchsatz, Gasmenge, innerhalb der durch die Apparatur gezogenen Grenzen zweckmässig variiert. Da die Spitzenvorheizung des 3. Ofens und meist auch die des 2. Ofens bei höherem Durchsatz voll ausgefahren war, konnte nur die Temperatur im Ofen 1 stärker abgändert werden; dies bedingte eine teils ungünstige Temperaturverteilung.

Bei 0,48 kg Einspritzung /l Kontakt/Stunde und einer Kreislaufgasmenge von 1,2 - 0,9 cbm/kg Einspritzung lagen die Temperaturen in den Ofen wie folgt.

| | Temp. des 1. Ofenelementes | mittlere Ofentemperatur |
|----------|----------------------------|-------------------------|
| Ofen I | 539°C | 503°C |
| Ofen II | 530°C | 517°C |
| Ofen III | 527°C | 522°C |

Zu- Nach/Rücknahme des Durchsatzes auf 0,4 kg/√ Stunde und Vorfahren des Kontakt u.

- 3 -

449

- 3 -

Versuchsübersicht, Ergebnisse.

1.) Versuchseinrichtung.

Die Versuchsanlage, Ka 504, bestand aus 3 Dehydrieröfen, einem Raffinationsofen und 2 Regeneratoren. Vor Ofen I befand sich der Hauptvorheizler, vor jedem weiteren Ofen war eine Zwischenvorheizung eingebaut. Nach jedem Ofen konnten Zwischenproben gezogen werden. Für Dehydrierkreislauf und Regenerationskreislauf waren besondere Umlaufpumpen vorgesehen. Siehe die beiliegende Skizze 1, aus der weitere Einzelheiten entnommen werden können.

An Kontakt waren eingebaut: in Ofen 1 - 3 935 l
in Ofen 4 315 l

in Sa. 1250 l = 1028 kg Kontakt 7360.

2.) Arbeits- und Betriebsweise.

Das Einspritzprodukt war in Merseburg aus dem 5058-Vorhydrierungsabstreifer der Braunkohlenverflüssigung in den Siedegrenzen von 88-173°C herausgeschnitten worden. Es konnte in Lu ohne weitere Vorbehandlung dehydriert werden.

Die Dehydrierung erfolgte in den bekannten Perioden oder Zyklen, das sind Zeitabschnitten, in denen die eigentliche Dehydrierung und die Regeneration zusammengefasst wird. Dehydrierung und Regeneration wechselten dabei in steter Folge ab, sodass der sich bei der Dehydrierung auf dem Kontakt bildende Koke bzw. Polymerisationsrückstand bei der Regeneration durch Abbrennen mit Luft entfernt wurde.

Bei den vorliegenden Versuchen wurden die Bedingungen der Dehydrierung, wie Temperatur, Durchsatz, Gasmenge, innerhalb der durch die Apparatur gezogenen Grenzen zweckmässig variiert. Da die Spitzenvorheizung des 3. Ofens und meist auch die des 2. Ofens bei höherem Durchsatz voll ausgefahren war, konnte nur die Temperatur im Ofen 1 stärker abgändert werden; dies bedingte eine teils ungünstige Temperaturverteilung.

Bei 0,48 kg Einspritzung /l Kontakt/Stunde und einer Kreislaufgasmenge von 1,2 - 0,9 cbm/kg Einspritzung lagen die Temperaturen in den Ofen wie folgt.

| | Temp. des 1. Ofenelementes | mittlere Ofentemperatur |
|----------|----------------------------|-------------------------|
| Ofen I | 539°C | 503°C |
| Ofen II | 530°C | 517°C |
| Ofen III | 527°C | 522°C |

Zu- Nach/Rücknahme des Durchsatzes auf 0,4 kg/√ Stunde und Vorfahren des Kontakt u.

- 3 -

450

- 4 -

Kreislaufgases auf 1,4-1,8 cbm/kg Einspritzung fielen die mittleren Temperaturen von Ofen I und II stärker ab; die im Ofen III stieg an.

| | Temp. des 1. Ofen-Elementes | Mittl. Ofentemperatur |
|----------|-----------------------------|-----------------------|
| Ofen I | 510°C | 470°C |
| Ofen II | 534°C | 513°C |
| Ofen III | 536°C | 532°C |

Die Zweckmässigkeit dieser Massnahme war aus den später angegebenen Versuchsergebnissen ersichtlich.

Die Regeneration des Kontaktes erfolgte in der üblichen Weise, durch Überleiten von Stickstoff, dem Luft bis zu einem Gehalt von etwa 1 % Sauerstoff zugesetzt worden war. Während der Regeneration betrug der Druck etwa 50-60 atm. Durch Regelung der Luftmenge wurde bewirkt, dass die Regenerationstemperatur 560°C nicht überstieg.

3.) Abstreiferaufarbeitung.

Dem Abstreiferprodukt wurde soviel unstabiliertes Merseburger Leichtbenzin zugesetzt (20-25%), dass in dem durch Destillation und Stabilisierung erhaltenen Fertigbenzin -165°C 50 Vol.-% Aromaten enthalten waren. Ein kleiner Teil des Abstreiferproduktes war ohne Leichtbenzinzusatz destilliert worden, um die Vergasung unabhängig von der Vergasung des Leichtbenzins bestimmen zu können. Das im letzteren Falle erhaltene DHD-Benzin wurde durch Zusatz stabilisierten Leichtbenzins ebenfalls zu typgerechtem Fertigbenzin von 50 Vol.-% Aromaten gemischt.

Kreislaufgases auf 1,4-1,8 cbm/kg Einspritzung fielen die mittleren Temperaturen von Ofen I und II stärker ab; die im Ofen III stieg an.

| | Temp. des 1. Ofen-Elementes | Mittl. Ofentemperatur |
|----------|-----------------------------|-----------------------|
| Ofen I | 510° | 470° |
| Ofen II | 534° | 513° |
| Ofen III | 536° | 532° |

Die Zweckmäßigkeit dieser Massnahme war aus den später angegebenen Versuchsergebnissen ersichtlich.

Die Regeneration des Kontaktes erfolgte in der üblichen Weise, durch Überleiten von Stickstoff, dem Luft bis zu einem Gehalt von etwa 1 % Sauerstoff zugesetzt worden war. Während der Regeneration betrug der Druck etwa 50-60 atm. Durch Regelung der Luftmenge wurde bewirkt, dass die Regenerationstemperatur 560°C nicht überstieg.

3.) Abstreiferaufarbeitung.

Dem Abstreiferprodukt wurde soviel unstabiliertes Merseburger Leichtbenzin zugesetzt (20-25%), dass in dem durch Destillation und Stabilisierung erhaltenen Fertigbenzin -165°C 50 Vol.% Aromaten enthalten waren. Ein kleiner Teil des Abstreiferproduktes war ohne Leichtbenzinzusatz destilliert worden, um die Vergasung unabhängig von der Vergasung des Leichtbenzins bestimmen zu können. Das im letzteren Falle erhaltene DHD-Benzin wurde durch Zusatz stabilisierten Leichtbenzins ebenfalls zu typgerechtem Fertigbenzin von 50 Vol.% Aromaten gemischt.

Der bei der Destillation angefallene Rückstand über 165°C betrug 3,5-4,5%, er wurde für eine Weiterverarbeitung durch Vorhydrierung gesammelt.

4.) Ausgangsprodukte.

Als Einspritzprodukt diente die Fraktion von 88-173°C des 5058-Vorhydrierungsabstreifers aus Leuna-Braunkohlenverflüssigung. Das Produkt enthielt 14,5 % Aromaten, 43 % Naphthene, 41,5 % Paraffine, 1 % Ungesättigte.

Siehe Untersuchung der Ausgangsprodukte, Tabelle 5a und 5b.

Zur Einstellung des aus dem Abstreifer gewonnenen DHD-Benzins auf die Endkonzentration von 50 Vol.% Aromaten (entsprechend etwa 55 Gew. % Aromaten) wurde das von Leuna angelieferte unstabilierte Leichtbenzin der Siedegrenze 34-96°C verwendet.

Die Klopfwerte des stabilisierten Leichtbenzins lagen bei 73,5 ohne Pb-Zusatz, 87,5 mit Pb-Zusatz (Motor-Methode).

5.) Betriebsbedingungen und Betriebsergebnisse der Dehydrierung.

In Tabelle 1 sind die Betriebsbedingungen und Betriebsergebnisse zusammengestellt.

Es ist hervorzuheben:

a) Es musste bei höheren Temperaturen in allen 3 Öfen gefahren werden, um bei dem projektierten Durchsatz von ca 0,5 (0,48) kg Einspritzung pro 1 Katalysator und Stunde und der Gasmenge von 1,2-0,9 cbm einen Abstreifer von über 65 Gew.% Aromaten zu erreichen.

Da die Spitzenvorheizer zu Ofen II und III voll ausgefahren worden waren, war der Hauptvorheizer zu Ofen I derart belastet worden, dass die Eingangstemperatur im Ofen I am höchsten, im Ofen III am geringsten war (siehe Tabelle 5, Pd. 52-58).

Die starke negative Wärmetönung in dem ersten Ofen bewirkte jedoch, dass auch in diesem Falle die mittleren Ofentemperaturen von Ofen I zu Ofen III anstiegen, von etwa 500°C auf 522°C.

Bei Periode 57 gelang es zuerst im Ofen I beim Durchsatz 0,4 kg/l/h mit einer Kreislaufgasmenge von 18 cbm/kg Einspritzung eine tiefere Eingangstemperatur zu erreichen, ohne dass ein Rückgang der Aromaten im Abstreifer eintrat. Der gleiche Erfolg konnte dann mit 0,9 cbm Kreislaufgas, bei Periode 60 erreicht werden.

b) Beim Fahren mit hohen und zwar angenähert gleich hohen Eingangstemperaturen in den 3 Dehydrieröfen oder noch höheren Temperaturen im Ofen I betrug die Ausbeute des C₄-freien Abstreifers (einschliesslich Gasbenzin) etwa 76 Gew.%. Durch stärkere Erniedrigung der Eingangstemperatur im Ofen I, - die Temperatur im Ofen III konnte auf gleicher Höhe gehalten werden wie bisher, notfalls um geringes höher liegen, - bzw. durch zweckmässige Staffelung der Eingangstemperaturen und selbstredend der mittleren Temperaturen wurde die Abstreiferausbeute auf 79-80 % erhöht.

Beim Durchsatz 0,4 wurde eine Benzinleistung von maximal 0,33 kg/l Kontakt/h erreicht.

c) Die hohe KW-Vergasung von 23-26% beim Fahren mit hohen Ofeneingangstemperaturen war während des Betriebes an der hohen Kreislaufdichte von 0,5 kg/m³ zu erkennen.

Die Überschussgasmenge betrug minimal etwa 120 cbm/to Einspritzung.

die Menge des Produktenspannungsgases gleichfalls 120 cbm. Bei etwa 20 % KW-Vergasung, als Erfolg der Rücknahme der Ofentemperaturen, betrug die Kreislaufgasdichte rund $0,46 / m^3$; die Überschussgasmenge war wesentlich höher etwa 170-180 cbm, die Menge des Produktgases war auf 80-90 cbm zurückgegangen. Da das Überschussgas zur Hälfte aus H_2 -bestand, das Produktgas aber weit über 90 % KW enthielt, wurde ein Rückgang der KW-Vergasung erreicht, trotz Erhöhung der Gesamtabgasmenge. Die abgespaltene H_2 -Menge stieg von etwa 0,5 Gew.% bei 23-26 % KW-Vergasung auf etwa 0,7 Gew.% bei 20 % Vergasung.

d) Der Koksanfall erwies sich als abhängig von der Kreislaufgasmenge, - Abgesehen von den Werten der Perioden 66a und b, und 67a und b bei denen in zwei kurz nacheinanderfolgenden Zeitabschnitten ohne Zwischen-Regeneration gearbeitet worden war, was die Entstehung grösserer Koxmengen begünstigt hatte, wurden folgende Koksanfallwerte beobachtet

0,18 Gew.% Koks bei 0,9 cbm Kreislaufgas/h.
0,11 " " " " 1,8 " " "

e) Die Einspritzdauer betrug im allgemeinen 28-30 Stunden. Als Maximum war 40 Stunden gefahren worden, welche Stundenzahl noch nicht als Grenzwert angesehen werden darf, da weder ein stärkeres Abklingen des Kontaktes noch eine Überschreitung der zulässigen Jodzahl 4 im Benzin auftrat.

6.) Änderung der Produktszusammensetzung während des Reaktionsverlaufes.

In Tabelle 2 wurde die Zusammensetzung der Abstreiferproben hinter den einzelnen Ofen für 4 charakteristische Perioden angeführt.

Diese Momentproben gestatten angenäherte Vergleiche. Bei Periode 55 war mit 0,83 cbm Kreislaufgas bei etwa der gleichen Temp. wie bei Periode 57 mit 1,8 cbm Kreislaufgas trotz grösseren Durchsatzes die Aromatenbildung im Ofen I und II stärker gewesen, sie war bei den niedrigeren Temperaturen der Periode 60 mit 0,88 cbm Kreislaufgas, etwa gleich stark wie bei Periode 61 bei höherer Temperatur und 1,8 cbm Kreislaufgas. Beim Fahren grösserer Kreislaufgasmengen verschob sich somit die Aromatenbildung gegen rückwärts. Die Temperatur im Ofen III musste zuweilen etwas vorgefahren werden, um die gewünschte Aromatenkonzentration im Ges. Abstr. zu erreichen.

Die Zunahme der Aromaten nach den einzelnen Ofen, bezogen auf den Abstreifer, betrug je nach den Fahrbedingungen im:

| | |
|----------|----------------|
| Ofen I | etwa 32 - 19 % |
| Ofen II | 13 - 21 % |
| Ofen III | 7 - 11 % |

8.) Vergasungsbilanz.

In Tabelle 3 werden die Mengen und die Zusammensetzung der Abgase der DHD-Kammer für eine Vergasung von 20,5 % angegeben. Die Kohlenwasserstoffverteilung wurde wie folgt errechnet:

| | Gew. % KW | Gew. % C |
|---------------------|-----------|----------|
| Ungesättigte (mC=3) | 0,4 | 0,4 |

8.) Vergasungsbilanz.

In Tabelle 3 werden die Mengen und die Zusammensetzung der Abgase der DHD-Kammer für eine Vergasung von 20,5 % angegeben. Die Kohlenwasserstoffverteilung wurde wie folgt errechnet:

| | Gew. % KW | Gew. % C |
|--------------------------------|-----------|----------|
| Ungesättigte (mC=3) | 0,4 | 0,4 |
| CH ₄ | 25,7 | 24,0 |
| C ₂ H ₆ | 25,2 | 25,0 |
| C ₃ H ₈ | 24,4 | 25,6 |
| C ₄ H ₁₀ | 24,3 | 25 |

Vom Gesamtbutan waren 35 % Isobutan. Pro to Einspritzung betrug die gesamte Abgasmenge 291 cbm. Die Zusammensetzung war:

| Unterer Heizwert kg Cal/cbm ¹⁾ | 10456 |
|--|-------------|
| H ₂ | 29,6 Vol. % |
| CH ₄ | 31,8 " " |
| C ₂ H ₆ | 16,6 " " |
| C ₃ H ₈ | 11,4 " " |
| C ₄ H ₁₀ | 8,3 " " |
| Unges. Kw. | 0,2 " " |
| H ₂ , CO ₂ , NH ₃ | 2,1 " " |

1) I.G. cbm, bei 15°/735 mm.

Bei höherer Gesamtvergasung als 20,5 % zeigte die Kohlenwasserstoffverteilung im Gase eine geringfügige Verschiebung in der Richtung einer Minderung der Methananteile und eine Vermehrung der Anteile an Propan.

9.) Regeneration.

In Tabelle 4 wurden die Betriebsbedingungen und Ergebnisse einiger Perioden des DHD-Fahrens, deren Regenerationszeiten und deren Koksanfall zusammengestellt. Bei Einspritzzeiten von 28-40 Stunden betrug die Gesamtregenerationszeit etwa 10-12 Stunden, wobei unter der Gesamtzeit die Zeit vom Abstellen der Einspritzung bis zum Wiedereinspritzen in die folgende Periode verstanden wurde.

- 8 -

Stärkere Unterschiede wurden für die zur Regeneration benötigte Luftblasezeit, sowohl der einzelnen Öfen, wie auch für alle 4 Öfen beobachtet.

Je nach der abgeschiedenen Koksmenge und der Regenerations-Kreislaufgasmenge, - dem zum Regenerations-Kreislauf verwandten Stickstoff wurde bis zu 5 % Luft zugesetzt - musste verschieden lang mit Luftzusatz geblasen werden. Die für alle 4 Öfen verwendete Zeit war kürzer, wenn 2 oder mehrere Öfen gleichzeitig regeneriert werden konnten.

Der Koksanfall lag zwischen 0,1 und 0,2 % C/Einspritzung. Für 0,11 % C Koksanfall betrug der Anfall in den einzelnen Öfen im Mittel: im Ofen I 34%, Ofen II 22%, Ofen III 32 %, Ofen IV 12 %.- Die Koksverteilung in den einzelnen Öfen war jedoch sehr grossen Schwankungen unterworfen.

10. Wärmetönung, Temperaturverlauf, Wärmebilanz.

Die Änderung der Temperaturlage der Öfen in der Versuchszeit, die Erhöhung der Kreislaufgasmenge beeinflussten die Grössenwerte der Wärmetönung, deren Prozentuale Verteilung auf die einzelnen Öfen, bedingten Verschiebungen in den Temperaturverlaufskurven und kleine Änderungen innerhalb der Wärmebilanz.

Tabelle 5 enthält Zahlenangaben über die Wärmetönung. Bei tieferen Temperaturen war infolge des Vorherrschens der Naphthendehydrierung die negative Wärmetönung der 3 Dehydrieröfen etwas grösser

Stärkere Unterschiede wurden für die zur Regeneration benötigte Luftblasezeit, sowohl der einzelnen Öfen, wie auch für alle 4 Öfen beobachtet.

Je nach der abgeschiedenen Koksmenge und der Regenerations-Kreislaufgasmenge, - dem zum Regenerations-Kreislauf verwandten Stickstoff wurde bis zu 5 % Luft zugesetzt - musste verschieden lang mit Luftzusatz geblasen werden. Die für alle 4 Öfen verwendete Zeit war kürzer, wenn 2 oder mehrere Öfen gleichzeitig regeneriert werden konnten.

Der Koksanfall lag zwischen 0,1 und 0,2 % C/Einspritzung. Für 0,11 % C Koksanfall betrug der Anfall in den einzelnen Öfen im Mittel: im Ofen I 34%, Ofen II 22%, Ofen III 32 %, Ofen IV 12 %.- Die Koksverteilung in den einzelnen Öfen war jedoch sehr grossen Schwankungen unterworfen.

10. Wärmetönung, Temperaturverlauf, Wärmebilanz.

Die Änderung der Temperaturlage der Öfen in der Versuchszeit, die Erhöhung der Kreislaufgasmenge beeinflussten die Grössenwerte der Wärmetönung, deren Prozentuale Verteilung auf die einzelnen Öfen, bedingten Verschiebungen in den Temperaturverlaufskurven und kleine Änderungen innerhalb der Wärmebilanz.

Tabelle 5 enthält Zahlenangaben über die Wärmetönung. Bei tieferen Temperaturen war infolge des Vorherrschens der Naphthen-dehydrierung die negative Wärmetönung der 3 Dehydrieröfen etwas grösser als bei höheren Temperaturen; sie lag im Mittel bei etwa -120 kal. Je nach der Menge des verwendeten Kreislaufgases änderte sich der Anteil der einzelnen Öfen an der negativen Wärmetönung: Bei niedriger Kreislaufgasmenge war die Wärmetönung in allen Öfen negativ. Bei höheren Gasengen, 1,8 cbm/kg Einspritzung ging der prozentuale Anteil des Ofen I schwach zurück, von etwa 71 % auf 67 %, er stieg dagegen in Ofen II von etwa 22 % auf über 35 %, sodass die Wärmetönung im Ofen III positiv wurde. (Siehe Tafel 1,2,3,4). Nach Tabelle 1 ging dabei die gesamte Gas LW-Vergasung sogar zurück, trotzdem die positive Wärmetönung im Ofen III auf eine verstärkte Zersetzung der Paraffine hindeutet. Da nach späteren Versuchen mit anderen Produkten die Wärmetönung im Ofen III am zweckmässigsten schwach negativ verlaufen soll, war vermutlich im vorliegenden Falle das optimale Verhältnis zwischen Temperatur, Durchsatz und Kreislaufgasmenge noch nicht ganz erreicht worden.

In Tafel 5 und 6 wurde die Temperaturverlaufskurve der Perioden 54 und 61 wiedergegeben, Tafel 7 zeigt die vollständige Wärmebilanz der Periode 61.

11.) Produktuntersuchungen.

Die Ergebnisse der Produktuntersuchungen sind in den Tabellen 6 - 12 angegeben. Die Tabellen enthalten:

- Tabelle 6: Untersuchung der Ausgangsprodukte
- 7: Untersuchung des Abstreiferproduktes.
- 8: Untersuchung des aus dem Abstreifer im Betriebe ohne Leichtbenzinzusatz herausgeschnittenen stabilisierten Benzins -165°.
- Tabelle 9 : Untersuchung des mit Leichtbenzin auf 50 Vol.% Aromaten gestellten Fertigbenzins (Betriebsmischung)
- Tabelle 10: Untersuchung des aus dem Abstreifer herausgeschnittenen Mittelsls.
- 11: Restbenzin Toluol-Untersuchung.
- 12: Abwasseranalysen..

Nach den Produktuntersuchungen hatte das aus dem Abstreifer abdestillierte Benzin mit 66 Gew.% Aromaten die Motorklopfzahlen 81,5 ohne Pb, 92,5 mit 0,12 Pb. Das durch Zusatz des weniger klopfesten Leichtbenzins auf 50% Aromaten gestellte Fertigbenzin zeigte die Motorklopfwerte 77 ohne Bleizusatz, 90 mit Bleizusatz. Die Tests des Fertigbenzins entsprechen allen Anforderungen.

Die SO₂-Zerlegung eines DHD-Benzins mit 64 Gew.% Aromaten ergab 38 Gew.% Restbenzin der Siedegrenzen von 35-149° C mit Motorklopfwerten von 68 bzw. 90 ohne bzw. mit Pb-Zusatz. Besonders nieder war die Motor-Oktanzahl des Restbenzins >100, MM-Wert = 40, von welcher Fraktion etwa 1/5 im Gesamtrestbenzin enthalten war.

Nach der Podbielniak-Zerlegung waren im Extrakt (ohne Berücksichtigung der Zwischenfraktionen) 13 % Benzol, 36 % Toluol, 28% Xylol.

12. Produkterprobung des Fertigbenzins im Überlademotor.

Bei der motorischen Prüfung ergab der auf 50 Vol.% Aromaten gestellte DHD-Kraftstoff Überladekurven, die im mageren Gebiet der C3-Qualität (32 Vol.% Aromaten) entsprachen. Im fetten Gebiet verliefen die Kurven entsprechend dem höheren Aromatengehalt steiler und lagen daher über der C3-Kurve. Durch Zumischen von 20 Vol.% ET 110 kann man demnach mit dem DHD-Benzin einen guten C3-Kraftstoff herstellen.

Tafel 1: Betriebsbedingungen und Betriebsergebnisse der einzelnen

| Periode | 50 | 51 | 52 | 53 | 54 | 55 | 56 | 57 | 58 |
|--|--------------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|--------------|
| Betriebsbedingungen: | | | | | | | | | |
| Ges.-Druck atm (Eingang, Ofen I) | 63 | 63 | 61 | 58 | 54 | 56 | 54 | 60 | 56 |
| H ₂ -Druck atm (Eingang, Ofen I) | 30,2 | 30 | 25,3 | 26,1 | 26 | 26 | 26,7 | 28,8 | 27 |
| abm Gas/kg Einspr. 1) | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 0,90 | 0,92 | 0,83 | 0,87 | 1,8 ⁴⁾ | 0,90 |
| Eingangs-/Mittl.Temp. °C Ofen I | 540 ³⁾ 496 | 538/ 503 | 540/ 510 | 538/ 511 | 532/ 495 | 532/ 495 | 532/ 492 | 528/ 474 | 535/ 494 |
| Eingangs-/Mittl.Temp. °C Ofen II | 528/ 508 | 528/ 513 | 535/ 530 | 535/ 525 | 527/ 511 | 532/ 515 | 527/ 510 | 535/ 520 | 538/ 520 |
| Eingangs-/Mittl.Temp. °C Ofen III | 527/ 515 | 525/ 520 | 530/ 532 | 533/ 530 | 525/ 518 | 527/ 527 | 528/ 522 | 533/ 531 | 540/ 537 |
| Ofen IV, mittl. T. °C | 298 | 296 | 296 | 296 | 296- 306 | 296 | 296 | 296 | 296 |
| Durchs. kg Einspr./ l Katalys. u. Std. | 0,478 | 0,48 | 0,48 | 0,48 | 0,40 | 0,44 | 0,41 | 0,40 | 0,46 |
| Einspritzdauer, Std. | 28 | 28 | 28 | 30 | 30 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| Regenerationszeit, Std. | 10,5 | ca. 11 | ca. 12 | 14 | ca. 12 | 13 | 13 | 9,5 | 10 |
| Rohbilanz-Ka-Ausgang: | | | | | | | | | |
| Abstreiferprod., C ₄ -frei einschl. Gasbi | 76,7 ²⁾ | 76,2 ²⁾ | 75,1 | 73,23 | 75,84 | 76,3 | 77,80 | 80,0 | 75,2 |
| H ₂ -Abspaltung | 0,52 | 0,45 | 0,52 | 0,48 | 0,57 | 0,51 | 0,62 | 0,68 | 0,58 |
| KW-Vergasung | 22,64 | 23,20 | 24,2 | 26,10 | 23,4 | 23 | 21,40 | 19,22 | 24,04 |
| Koks | 0,14 | 0,15 | 0,18 | 0,29 | 0,19 | 0,19 | 0,18 | 0,10 | 0,18 |
| Abstreiferprodukt: | | | | | | | | | |
| spez. Gew. bei 15°C | 0,796 | 0,798 | 0,801 | 0,802 | 0,793 | 0,800 | 0,797 | 0,799 | 0,801 |
| i. Stab il. Abstreifer: | | | | | | | | | |
| Gew. % Aromaten | 64 | 64 | 70 | 70 | 67,6 | 68 | 67 | 65 | 68 |
| Gew. % - 165° | 93,7 | 94,1 | 94,5 | 95,1 | 93,9 | 95,5 | 95,5 | 93,6 | 96 |
| Benzin -165, stabilis. | | | | | | | | | |
| (aus PHD-Abstr.) | | | | | | | | | |
| spez. Gew. bei 15°C | 0,795 | 0,795 | 0,800 | 0,794 | 0,795 | 0,797 | 0,792 | 0,794 | 0,798 |
| Jodzahl | | | | 3,0 | 0,7 | 3,4 | 2,9 | 2,8 | 2,8 |
| Gew. % Aromaten | 63 | 63 | 70 | 69 | 66,2 | 68,5 | 66,2 | 63 | 67,5 |
| ASTM: Siedebeg. °C | 42 | 42 | 38 | 40 | 43 | 34 | 34 | 34 | 39 |
| % - 100°C | 35 | 35 | 37 | 36 | 36 | 35 | 36 | 30 | 36 |
| % - 150°C | 65 | 95 | 87,7 | 96 | 98 | 92 | 93 | 80 | 96 |
| Endpunkt °C/% | 162/ 96,5 | 159/ 97 | 163/ 97 | 164/ 97 | 163/ 97 | 164/ 96 | 162/ 97 | 168/ 96,5 | 164/ 97,5 |
| Betriebsergebnisse: | | | | | | | | | |
| Leistung, Bl - 165°C obm Überschussgas/to Einspritzung | 0,338 | 0,353 | 0,353 | 0,336 | 0,283 | 0,32 | 0,32 | 0,314 | 0,368 |
| Gasdichte d. Kreislaufg. % H ₂ im Kreislaufgas obm Abstr.-Entspann. gas/to Einspr. | | | 0,54 41,6 | 0,53 44,8 | 0,48 48,2 | 0,50 46,5 | 0,46 49,3 | 0,47 48 | 0,47 48,3 |
| | | | 118 | 124 | 118 | 102 | 112 | 103 | 126 |

- 1) Temperatur des 1. Ofenelementes (Durchschnittswerte).
- 2) Meßergebnisse ungenau.
- 3) Die Temperatur war unkonstant, stieg während des Versuchs stärker an.
- 4) Werte bezogen auf die Ausgangsgasmenge.
- 5) Mit Betriebsunterbrechungen gefahren.

abnis

| 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66a | 66b | 67a | 67b |
|-------------|-------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 56 | 54 | 57 | 57 | 57 | 56 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 |
| 26 | 26,7 | 27,5 | 27,5 | 28,3 | 29,3 | 26,2 | 25,2 | 27,3 | 25,7 | 24,3 |
| 0,83 | 0,87 | 1,81 ⁴⁾ | 1,8 | 1,8 | 1,41 | 1,56 | 1,80 | 1,78 | 1,41 | 1,43 |
| 532/ 495 | 532/ 492 | 510/ 474 | 513/ 474 | 510/ 474 | 512/ 471 | 510/ 468 | 510/ 461 | 518/ 480 | 510/ 469 | 510/ 469 |
| 532/ 515 | 527/ 510 | 535/ 520 | 535/ 515 | 537/ 522 | 533/ 510 | 535/ 512 | 535/ 510 | 536/ 517 | 533/ 513 | 535/ 512 |
| 527/ 527 | 528/ 522 | 533/ 531 | 535/ 533 | 532/ 532 | 535/ 528 | 532/ 533 | 535/ 532 | 538/ 536 | 533/ 531 | 534/ 532 |
| 296 | 296 | 296 | 296 | 296 | 296 | 296 | 296 | 296 | 296 | 296 |
| 0,44 | 0,41 | 0,41 | 0,40 | 0,40 | 0,41 | 0,37 | 0,40 | 0,41 | 0,41 | 0,403 |

3) mit Betriebsunterbrechungen gefahren.

Ergebnis:

| | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------------|--------------|--------------------|--------------|--------------------|--------------------|-------------|-------------|--------------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| 59 | 56 | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66a | 66b | 67a | 67b |
| 56 | 54 | 60 | 56 | 58 | 54 | 57 | 57 | 57 | 56 | 57 | 57 | 57 | 57 | 57 |
| 26 | 26,7 | 28,8 | 27 | 25,3 | 28,1 | 27,5 | 27,5 | 28,3 | 29,3 | 26,2 | 25,2 | 27,3 | 25,7 | 24,3 |
| 0,83 | 0,87 | 1,8 ⁴⁾ | 0,90 | 1,81 ⁴⁾ | 0,88 | 1,74 ⁴⁾ | 1,8 | 1,8 | 1,41 | 1,56 | 1,80 | 1,78 | 1,41 | 1,43 |
| 532/ 495 | 532/ 492 | 528/ 474 | 535/ 494 | 518/ 481 | 513/ 469 | 510/ 474 | 513/ 474 | 510/ 474 | 512/ 471 | 510/ 468 | 510/ 441 | 518/ 480 | 510/ 469 | 510/ 469 |
| 532/ 515 | 527/ 510 | 535/ 520 | 538/ 520 | 538/ 520 | 536/ 513 | 535/ 515 | 535/ 515 | 537/ 522 | 533/ 510 | 535/ 512 | 535/ 510 | 536/ 517 | 533/ 513 | 535/ 512 |
| 527/ 296 | 528/ 296 | 533/ 296 | 540/ 296 | 538/ 296 | 536/ 296 | 535/ 296 | 535/ 296 | 532/ 296 | 535/ 296 | 532/ 296 | 535/ 296 | 538/ 296 | 533/ 296 | 534/ 296 |
| 0,44 | 0,41 | 0,40 | 0,45 | 0,40 | 0,41 | 0,41 | 0,40 | 0,40 | 0,41 | 0,37 | 0,40 | 0,41 | 0,41 | 0,403 |
| 28 | | | 28 | 28 | 27 | 28 | 21 ⁵⁾ | 36 | 40 | 15 | 15 | 15 | 15 | 13 |
| 13 | | | 10 | 11 | 10 | 10 | 12 | 11 | ca.12 | ca.14 | -- | 10 | -- | 12 |
| 76,5 | | | 75,2 | 79,17 | 79,6 | 78,60 | 78,5 ²⁾ | 78,30 | 79,52 | 79,7 ¹⁾ | 76,98 | 78,53 | 77,10 | 76,10 |
| 0,51 | 0,62 | 0,68 | 0,58 | 0,63 | 0,73 | 0,70 | 0,7 | 0,79 | 0,83 | 0,7 | 0,73 | 0,71 | 0,64 | 0,62 |
| 23 | 21,40 | 19,22 | 24,04 | 20,10 | 19,50 | 20,57 | 20,68 | 20,80 | 19,56 | 19,4 | 22,10 | 20,60 | 22,10 | 23,12 |
| 0,19 | 0,18 | 0,10 | 0,18 | 0,10 | 0,17 | 0,13 | 0,12 | 0,11 | 0,09 | 0,2 | 0,19 | 0,19 | 0,16 | 0,16 |
| 0,800 | 0,797 | 0,799 | 0,801 | 0,803 | 0,802 | 0,804 | 0,800 | 0,799 | 0,805 | 0,795 | 0,800 | 0,806 | 0,796 | 0,802 |
| 68 | 67 | 65 | 68 | 69 | 68 | 68,5 | 67,5 | 67,5 | 69,5 | 67,5 | 68,5 | 69 | 69 | 68 |
| 95,5 | 95,5 | 93,6 | 96 | 96,2 | 95,4 | 96,1 | 96 | 94,9 | 94,9 | 96 | 96,5 | 95 | 95,4 | 95,5 |
| 0,797 | 0,792 | 0,794 | 0,798 | 0,799 | 0,799 | 0,796 | 0,796 | 0,795 | 0,801 | 0,795 | 0,798 | 0,799 | 0,792 | 0,800 |
| 2,4 | 2,9 | 2,8 | 2,8 | 2,8 | 2,7 | 3,2 | 3 | 3,2 | 3,45 | 2,9 | 2,6 | 3,1 | 2,4 | 2,5 |
| 68,5 | 66,2 | 63 | 67,5 | 69 | 68 | 66,5 | 67 | 65,5 | 68,5 | 65 | 68,5 | 69,5 | 68,5 | 69 |
| 34 | 34 | 34 | 39 | 41 | 39 | 36 | | 38 | 39 | 42 | 39 | 43 | 38 | 40 |
| 35 | 36 | 30 | 36 | 38 | 37,5 | 35 | | 31 | 30 | 33 | 32 | 32 | 30 | 31 |
| 92 | 93 | 80 | 96 | 93,5 | 94 | 92 | | 92 | 93,5 | 93 | 93 | 93 | 94 | 97 |
| 164/ 96 | 162/ 97 | 168/ 96,5 | 164/ 97,5 | 164/ 97,5 | 162/ 97,5 | 162/ 97,5 | | 169/ 98 | 164/ 98 | 163/ 97 | 160/ 97,5 | 163/ 98 | 163/ 98 | 162/ 98 |
| 0,32 | 0,32 | 0,314 | 0,368 | 0,314 | 0,322 | 0,334 | 0,33 | 0,329 | 0,300 | 0,252 | 0,312 | 0,316 | 0,312 | 0,309 |
| 22 | 154 | 179 | 140 | 170 | 172 | 176 | | 185 | 178 | 168 | 189 | 174 | 171 | 168 |
| 0,50 | 0,46 | 0,47 | 0,47 | 0,500 | -- | 0,46 | 0,46 | 0,46 | 0,45 | 0,47 | 0,47 | 0,46 | 0,46 | 0,47 |
| 6,5 | 49,3 | 48 | 48,3 | 43,7 | 52 | 48,2 | 48 | 49,7 | 52,2 | 45,7 | 44,7 | 47,9 | 44,9 | 42,7 |
| 02 | | | 126 | 93 | 98,5 | 101 | -- | 86 | 83 | 90 | 89 | 92 | 88 | 94 |

Tabelle 2: Zusammensetzung des Abstreifers nach den Öfen

| | | | | | |
|---|--------------|-------------------------|-----------|-----------|---------|
| Periode 55, nach 28 Betriebsstunden, Kreislaufgas = 0,83 obm/kg/h 0,44 kg Du | | | | | |
| | Elhapritzung | Ofen I | Ofen II | Ofen III | Ofen IV |
| Temperaturen und letztes Ofenelement | | 537 - 461 ²⁾ | 536 - 505 | 536 - 530 | 292 - |
| % Paraffine | 41,5 | 31,1 | 23 | 22,7 | 22 |
| % Naphthene | 43,5 | 20,1 | 15,8 | 8,7 | 10 |
| % Aromaten | 13,5 | 45 | 58 | 65 | 66 |
| % Ungesättigte | 1,5 | 3,1 | 3,2 | 3,6 | 2 |
| Jodzahl | | 7,7 | 8,0 | 9,0 | 4,5 |
| Periode 60, nach 24 Betriebsstunden: Kreislaufgas = 0,88 obm/kg/h 0,41 kg Du | | | | | |
| Temperaturen | | 513 - 439 | 537 - 491 | 537 - 530 | 291 - |
| % Paraffine | 41,5 | 35,8 | 29,1 | 24,3 | 26, |
| % Naphthene | 43,5 | 28,8 | 14,1 | 9,2 | 11, |
| % Aromaten | 13,5 | 32 | 53 | 62,5 | 59, |
| % Ungesättigte | 1,5 | 3,4 | 3,8 | 4,0 | 2, |
| Jodzahl | | 8,5 | 9,6 | 9,5 | 4, |

s Abstreifers nach den Öfen 1 - 4 (Momentproben¹)

457

| as | | Periode 57, nach 26 Betriebsstunden, Kreislaufgas = 1,8cbm/ kg/h 0,40 kg Du | | | | | |
|---------------------------------|-----------|---|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| II | | Ofen IV | Binspritzung | Ofen I | Ofen II | Ofen III | Ofen IV |
| - 505 | 536 - 530 | 292 - 301 | | 529 - 469 | 537 - 510 | 535 - 529 | 292 - 301 |
| 23 | 22,7 | 22 | 41,5 | 34,5 | 27,6 | 22,4 | 24,8 |
| 15,8 | 8,7 | 10 | 43,5 | 23,6 | 13,1 | 8,7 | 9,8 |
| 58 | 65 | 66 | 13,5 | 39,5 | 56 | 66 | 64 |
| 3,2 | 3,6 | 2 | 1,5 | 2,4 | 3,3 | 2,9 | 1,3 |
| 8,0 | 9,0 | 4,5 | | 6,0 | 8,2 | 7,2 | 3,4 |
| a = 0,88 cbm/kg/h 0,41 kg Du | | Periode 51, nach 28 Betriebsstunden; Kreislaufgas = 1,8cbm /kg/h 0,41 kg Du | | | | | |
| - 491 | 537 - 530 | 291 - 301 | | 508 - 452 | 538 - 508 | 540 - 535 | 292 - 299 |
| 29,1 | 24,3 | 26,4 | 41,5 | 34 | 33 | 27 | 25,5 |
| 14,1 | 9,2 | 11,6 | 43,5 | 31 | 10,5 | 6,7 | 7,5 |
| 53 | 62,5 | 59,5 | 13,5 | 33 | 53,5 | 64,3 | 62,5 |
| 3,8 | | 2,5 | 1,5 | 2 | 3 | 4 | 1,5 |
| 9,0 | | 4,3 | | 5,1 | 7,1 | 8,0 | 4,5 |

n tiefer ermittelt worden als bei der Untersuchung

tiver, d.h. es war anfangs bei gleicher Eingangstemperatur im

Tabelle 3: Mengen und Zusammensetzung der Entspannungs-gase.

| Mengen pro to Einspritzung | 176 | | 201 | | ca. 18 | | Gesamtabgasmenge in kg C in kg KW (ohne CO ₂ , O ₂ u. höhere) | KW- Verteilung % |
|--------------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--|------------------------|
| | Vol. % | cbm | Vol. % | cbm | Vol. % | cbm | | |
| CO ₂ | 0,48 | 0,84 | 0,55 | 0,55 | 0,08 | 0,01 | 1,40 | 100,00 |
| H ₂ | -- | -- | 0,12 | 0,12 | 0,05 | 0,01 | 0,13 | |
| H ₂ O | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| CO | -- | -- | 4,64 | 4,69 | -- | -- | 4,69 | |
| H ₂ | 48,24 | 84,90 | 1,12 | 1,13 | -- | -- | 86,03 | |
| H ₂ | 0,05 | 0,09 | 0,25 | 0,25 | 0,72 | 0,13 | 0,47 | 0,30 |
| gesättigte KW mittl. C = 3) | 38,54 | 67,81 | 24,72 | 24,95 | -- | -- | 92,76 | 25,7 |
| CH ₄ | 9,22 | 16,25 | 31,4 | 31,72 | 1,40 | 0,25 | 48,22 | 25,2 |
| C ₂ H ₆ | 2,27 | 4,00 | 23,1 | 23,34 | 31,08 | 5,58 | 49,39 | 24,4 |
| C ₃ H ₈ | 0,70 | 1,23 | 10,8 | 10,92 | 66,50 | 11,98 | 48,26 | 24,3 |
| C ₄ H ₁₀ | 0,40 | 0,70 | 3,2 | 3,23 | 0,17 | 0,03 | { 3,96 } | |
| C ₅ H ₁₂ | 0,10 | 0,18 | 0,4 | 0,10 | -- | -- | { 0,28 } | |
| höhere Ges. KW | | | | | | | | |
| Isobutan vom Gesamtbutan | 39 | 0,48 | 39,7 | 4,34 | 3,03 | 3,63 | 8,35 | 35 |

Tabelle 4.

| Periode | Betriebsbedingungen Einspritzung | | Gew. % Aroma- ten 1. Ben- zin | Vergasung bez. auf Einspritzg. | | Kreis- lauf- gas (H ₂) während der Re- genera- tion | Regenerations- zeit | |
|---------|-------------------------------------|--------------|---|-----------------------------------|------------------|--|------------------------|-------------|
| | pro Std. | Ges. Zeit | | % KW | % H ₂ | | Gesamt | mit Luft |
| B | kg | h | cbm | % | % | cbm/h | h | h/l |

Tabelle 4.

| Periode | Betriebsbedingungen Einspritzung | | cbm Gas/ kg Ein- spritzg. | Gew.% Aroma- ten i. Ben- zin | Vergasung bez. auf Einspritzg. | | Kreis- lauf- gas (H ₂) während der Re- genera- tion | Regenerations- zeit | |
|---------|-------------------------------------|--------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|------------------|--|------------------------|-----------------------|
| | pro Std. | Ges. Zeit | | | % KW | % H ₂ | | Gesamt | mit Luft |
| | kg | h | cbm | % | % | % | cbm/h | h | h/1 |
| 52 | 410 | 28 | 1,2-0,9 | 70 | 24,2 | 0,18 | 730 | ca.12 | 1) 5 ^h 50' |
| 54 | 380 | 30 | 0,9 | 66,2 | 23,4 | 0,19 | 900 | ca.12 | 1) 4 ^h 25' |
| 58 | 450 | 28 | 0,9 | 67,5 | 24,04 | 0,18 | 1000 | 10 | 1) 3 ^h 40' |
| 57 | 380 | 28 | 1,8 | 61 | 19,22 | 0,10 | 1000 | 9,5 | 1 ^h 28' |
| 61 | 380 | 28 | 1,74 | 66,5 | 20,57 | 0,13 | 1000 | 10 | 1 ^h 51' |
| 63 | 380 | 36 | 1,8 | 65,5 | 20,80 | 0,11 | 1000 | 11 | 1 ^h 43' |
| 65 | 380 | 15 | 1,56 | 65 | 19,4 | 0,2 | 1000 | ca.14 | 1) 3 ^h 25' |
| 66 a+b | 380 | 30 | 1,8 | 69 | 21,3 | 0,19 | 1000 | 10 | 1) 3 ^h 5' |

1) Längere Regenerationszeiten, gefahren mit geringer Luftzusatzmenge.
Die Öfen wurden teilweise nacheinander regeneriert.

Tabelle 4.

459

| Vergasung bez. Einspritzg. | Kreis- lauf- gas (H ₂) | Regenerations- zeit | | Kokebildung | | Kokeanfall in den einzelnen Öfen | | | | | | | |
|-------------------------------|---|------------------------|-----------------------|--------------|------------------|----------------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| | | Gesamt | mit Luft | kg Gesamt | % der Einspr. | Ofen I | Ofen II | Ofen III | Ofen IV | | | | |
| % | cbm/h | h | h/1 | kg | % | mit Luft | % v. Ges.- Koks | mit Luft | % v. Ges.- Koks | mit Luft | % v. Ges.- Koks | mit Luft | % v. Ges.- Koks |
| 0,18 | 730 | ca.12 | 1) 5 ^h 50' | 22,7 | 0,18 | 3 ^h 45' | 42 | 2 ^h 5' | 17 | 2 ^h | 26 | 1 ^h | 15 |
| 0,19 | 900 | ca.12 | 1) 4 ^h 25' | 23,6 | 0,19 | 2 ^h 10' | 34 | 1 ^h 08' | 18 | 1 ^h 35' | 31 | 35' | 17 |
| 0,18 | 1000 | 10 | 1) 3 ^h 40' | 23,1 | 0,18 | 1 ^h 50' | 35 | 1 ^h 24' | 26 | 2 ^h 16' | 30 | 23' | 9 |
| 0,10 | 1000 | 9,5 | 1 ^h 28' | 11,1 | 0,10 | 47' | 33 | 33' | 15 | 63' | 40 | 14' | 12 |
| 0,13 | 1000 | 10 | 1 ^h 51' | 14,3 | 0,13 | 1 ^h 18' | 41 | 22' | 14 | 80' | 38 | 11' | 7 |
| | 1000 | 11 | 1 ^h 43' | 15,4 | 0,11 | 45' | 26 | 45' | 33 | 71' | 26 | 23' | 15 |
| 0,2 | 1000 | ca.14 | 1) 3 ^h 25' | 10,0 | 0,2 | 2 ^h 10' | 50 | 30' | 16 | 50' | 22 | 25' | 12 |
| 0,19 | 1000 | 10 | 1) 3 ^h 5' | 21,4 | 0,19 | 2 ^h 5' | 44 | 60' | 27 | 65' | 21 | 20' | 8 |

Tabelle 4.

| G bez. Druck | Kreis- lauf- gas (%) | Regenerations- zeit | | Koksbildung | | Koksanfall in den einzelnen Öfen | | | | | | | |
|-----------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------|------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | | Gesamt | mit Luft | kg Gesamt | % der Einspr. | Ofen I mit Luft | % v. Ges.- Koks | Ofen II mit Luft | % v. Ges.- Koks | Ofen III mit Luft | % v. Ges.- Koks | Ofen IV mit Luft | % v. Ges.- Koks |
| % | h | h | h/1 | kg | % | | % | | % | | % | | % |
| 0,18 | 730 | ca.12 | 1) 5 ^h 50' | 22,7 | 0,18 | 3 ^h 45' | 42 | 2 ^h 5' | 17 | 2 ^h | 26 | 1 ^h | 15 |
| 0,19 | 900 | ca.12 | 1) 4 ^h 25' | 23,6 | 0,19 | 2 ^h 10' | 34 | 1 ^h 08' | 18 | 1 ^h 35' | 31 | 35' | 17 |
| 0,3 | 1000 | 10 | 1) 3 ^h 40' | 23,1 | 0,18 | 1 ^h 50' | 35 | 1 ^h 24' | 26 | 2 ^h 16' | 30 | 23' | 9 |
| 0,10 | 1000 | 9,5 | 1 ^h 28' | 11,1 | 0,10 | 47' | 33 | 33' | 15 | 63' | 40 | 14' | 12 |
| 0,13 | 1000 | 10 | 1 ^h 51' | 14,3 | 0,13 | 1 ^h 18' | 41 | 22' | 14 | 80' | 38 | 11' | 7 |
| | 1000 | 11 | 1 ^h 43' | 15,4 | 0,11 | 45' | 26 | 45' | 33 | 71' | 26 | 23' | 15 |
| | 1000 | ca.14 | 1) 3 ^h 25' | 10,0 | 0,2 | 2 ^h 10' | 50 | 30' | 16 | 50' | 22 | 25' | 12 |
| | 1000 | 10 | 1) 3 ^h 5' | 21,4 | 0,19 | 2 ^h 5' | 44 | 60' | 27 | 65' | 21 | 20' | 8 |

Tabelle 5.

| Periode | Betriebsbedingungen 1) | | | | | | | | Koksbil- dung, % der Einspr. |
|-----------|------------------------|-----------------|---------|-----------------|----------|-----------------|---------|-----------------|---------------------------------------|
| | Ofen I | | Ofen II | | Ofen III | | Ofen IV | | |
| | Eingang | Mittl. Temp. | Eingang | Mittl. Temp. | Eingang | Mittl. Temp. | Eingang | Mittl. Temp. | |
| 52 | 543 | 500 3) | 535 | 518 3) | 531 | 524 3) | 294 | 296 | 0,18 |
| 54 | 538 | 495 | 532 | 511 | 529 | 518 | 293 | 296-306 | 0,19 |
| 58 | 539 | 494 3) | 536 | 516 | 536 | 524 3) | 301 | 296 | 0,18 |
| 57 | 534 | 490 | 542 | 510 | 540 | 522 | 297 | 296 | 0,10 |
| 61 | 510 | 474 | 538 | 515 | 538 | 533 | 291 | 296 | 0,13 |
| 63 | 510 | 474 | 541 | 522 | 536 | 532 | 293 | 296 | 0,11 |
| 65 | 510 | 468 | 535 | 512 | 525 | 533 | 287 | 296 | 0,2 |
| 66 a+b | 514 | 476 | 540 | 513 | 539 | 534 | 293 | 296 | 0,19 |

1) Errechnet über kurzere Zeitabschnitte konstanter Temperaturlage, nicht für den Durchschnitt der ganzen Periode.

2) Eingangstemperaturen als Mittelwerte der Temperaturen des Übergangselementes vom Vorheizer zum Ofen und des ersten Elementes im Kontakt.

Tabelle 5.

| Ofen IV | | Koksbildung, % der Einspr. | Negative Wärme- tönung Ofen I-III Cal/kg Einspr. | Wärmetönung in den einzelnen Ofen: 1) | | | | | | | |
|---------|-----------------|----------------------------------|--|---------------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
| Einspr. | Mittl. Temp. | | | Ofen I Cal./kg Einspr. | % v. Gesamt | Ofen II Cal./kg Einspr. | % v. Gesamt | Ofen III Cal./kg Einspr. | % v. Gesamt | Ofen IV Cal./kg Einspr. | % v. Gesamt |
| 294 | 296 | 0,18 | 96 | - 78 | 81 | - 16 | 17 | - 2 | 2 | + 20,2 | 21,1 |
| 293 | 296-306 | 0,19 | 109 | - 77 | 71 | - 24 | 22 | + 8 | 7 | + 20,6 | 18,9 |
| 301 | 296 | 0,18 | 115 | - 80 | 70 | - 28 | 24 | - 7 | 6 | + 21 | 18,3 |
| 297 | 296 | 0,10 | 110 | - 92 | 83,5 | - 25 | 23,0 | + 7 | + 6,5 | + 22,9 | 20,8 |
| 291 | 296 | 0,13 | 109 | - 74 | 68 | - 42 | 38,5 | + 7 | + 6,5 | + 27,9 | 25,6 |
| 293 | 296 | 0,11 | 121 | - 74 | 61 | - 51 | 42 | + 4 | + 3 | + 24,6 | 20,3 |
| | | 0,2 | 121 | - 80 | 66 | - 53 | 44 | + 12 | + 10 | + 25,5 | 21,1 |
| | | 0,19 | 124 | - 85 | 69 | - 46 | 37 | + 7 | + 6 | + 23,9 | 19,4 |

Temperaturlage,

Eigenschaften des Über-
strömendes

Tabelle 6.

| Untersuchung der Ausgangsprodukte. | | | |
|------------------------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|
| | Einspritzprod. | Leichtbi -90° unstab. | Leichtbi stabilisiert |
| Spez. Gew. b. 15°C | 0,775 | 0,686 | 0,706 |
| A.P. I °C | +43,1 | +50,5 | +48 |
| A.P. II °C | +54,5 | +55,1 | +54,9 |
| Jodzahl | 2,1 | 1,95 | |

Tabelle 6.

| Untersuchung der Ausgangsprodukte. | | | |
|------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------------------|
| | Ein­spritzprod. | Leichtbi -90° unstab. | Leichtbi stabilisiert |
| Spez. Gew. b. 15°C | 0,775 | 0,686 | 0,706 |
| A.P. I °C | +43,1 | +50,5 | +48 |
| A.P. II °C | +54,5 | +55,1 | +54,9 |
| Jodzahl | 2,1 | 1,95 | |
| Phenole | 0,02 | | |
| <u>ASTM</u> Siedebeginn °C | 88 | 34 | 44 |
| Vol. % - 50°C | | 19,5 | 1,5 |
| - 60°C | | 43 | 23 |
| - 70°C | | 66 | 58 |
| - 80°C | | 86 | 87 |
| - 90°C | 0,5 | 92,5 | 95 |
| - 100°C | 6,0 | | |
| - 110°C | 27,0 | | |
| - 120°C | 48 | | |
| - 130°C | 62 | | |
| - 140°C | 75 | | |
| - 150°C | 86 | | |
| - 160°C | 94 | | |
| - 170°C | 97 | | |
| Endpunkt °C % | 173°/98% | 96°/94,5% | 107/97,5 |
| Rückstand % | 1,2 | 0,9 | 1,2 |
| Verlust % | 0,8 | 4,6 | 1,3 |
| <u>Klopffwerte</u> | | | |
| Res. M. ohne Pb | | 77 | 75,2 |
| " " +0,12 Pb | | 93 | 90,2 |
| M. M. ohne Pb. | ca 56 | 75 | 73,5 |
| " +0,12% Pb | | 92,5 | 87,5 |
| <u>Zusammensetzung</u> | | | |
| Gew. % Paraffine | 41,5 | 48 | 45 |
| " Naphthene | 43 | 46 | 45 |
| " Aromaten | 14,5 | 4,5 | 8,5 |
| " Ungesättigte | 1,- | 1,5 | 1,5 |
| Dampfdruck | | 0,874 | 0,597 |

| | | | |
|----------------|------|-------|-------|
| " Aromaten | 14,5 | 4,5 | 8,5 |
| " Ungesättigte | 1,- | 1,5 | 1,5 |
| Dampfdruck | | 0,874 | 0,597 |

462

Tabelle 6 Fortsetzung.

| Untersuchung der Ausgangsprodukte | | |
|-----------------------------------|-------------------|-----------------------|
| Elementaranalyse: | Einspritzprod. | Leichtbi stabilisiert |
| Kohlenstoff | 85,92 | 85,02 |
| Wasserstoff | 13,88 | 15,01 |
| Sauerstoff | 0,18 | - |
| Stickstoff | 0,015 | 0,012 |
| Schwefel | <0,01 | <0,01 |
| Chlor | nicht nachweisbar | <0,01 |

Fraktionszerlegung:

| Fraktion | Gew. % | Spez. Gew. / 15°C | A.P.I | A.P.II | Gew. Aromaten |
|-------------|--------|-------------------|-------|--------|---------------|
| 45-100° | 10,6 | 0,740 | +41,9 | +50,6 | |
| 100-120° | 36,9 | 0,755 | +42,1 | 52,8 | 13 |
| 120-140° | 24,6 | 0,760 | 43,1 | 56,4 | 16 |
| 140-160° | 19,5 | 0,785 | 45 | 59,2 | 17 |
| 160-169° BP | 5,5 | 0,804 | 45,6 | 59,2 | 16 |
| Rückstand | 2,2 | | | | |
| Verlust | 0,7 | | | | |

463

Tabelle 7.

| Untersuchung des Abstreiferproduktes der DHD-Kammer. | | | | |
|--|--------------------|------------------------|-------|----------|
| Spez. Gew. b. 15°C | | Elementaranalyse | % | % 100g G |
| A.P.I | -7,1 | Kohlenstoff | 88,63 | 100 |
| A.P.II | +62,4 | Wasserstoff | 11,36 | 12,82 |
| Jodzahl | 3,6 | Sauerstoff | - | - |
| Phenole | 0,02% | Stickstoff | <0,01 | <0,01 |
| <u>Siedekurve</u> | <u>100g Engler</u> | Chlor | <0,01 | <0,01 |
| Siedebeginn °C | 31° | Schwefel | 0,01 | 0,01 |
| Gew. % | | <u>3 kg Zerlegung.</u> | | |
| - 70° | 7,6 | unstab. | stab. | |
| - 100 | 28,6 | Gew. % bis 165° | 96,1% | ca 94 |
| - 120 | 63,6 | " 165° | >3,5% | 2,1 Ver |
| - 150 | 85,3 | " Verlust | 0,4% | lust |
| - 170 | 90,9 | | | |
| - 180 | 92,25 | | | |
| Endpunkt °C/% | 192°/93,25% | | | |
| Rückstand % | 1,75 | | | |
| Verlust % | 5,00 | | | |
| Zusammensetzung: | | | | |
| % Paraffine | 22,5 | | | |
| % Naphthene | 7,5 | | | |
| % Aromaten | 68,5 | | | |
| % Ungesättigte | 1,5 | | | |

Fraktionszerlegung: (3 kg Produkt)

| Fraktion | Gew. % | Spez. Gew. b. 15°C | A.P.I | A.P.II | Aromaten |
|-----------|--------|--------------------|-------|--------|----------|
| -75° | 14,2 | 0,673 | +42,2 | | |
| 75-100 | 31,3 | 0,756 | +16 | +60,2 | 45,5 |
| 100-120 | 25,3 | 0,818 | -18,9 | +64,2 | 77 |
| 120-140 | 18,4 | 0,848 | -39,5 | +69,2 | ca 92 |
| 140-160 | 12,5 | 0,860 | -45,5 | | |
| 160-180 | 5,5 | 0,880 | -47,5 | | |
| Rückstand | 2,5 | 0,960 | | | |
| Verlust | | | | | |

Tabelle 8.

| Untersuchung des aus dem Abstreifer im Betriebe ohne Leichtbenzinzusatz herausgeschnittenem stabilisierten Benzins -165° C | | | |
|---|---------------|--|-----------------|
| Spez. Gew. | 0,795 | <u>Elementaranalyse</u> | |
| Ap. I | -7,3 | <u>g</u> | <u>g/100g C</u> |
| A.P. II | 61,4 | Kohlenstoff | 88,63 |
| Jodzahl | 3,1 | Wasserstoff | 11,52 |
| | | Sauerstoff | - |
| | | Stickstoff | 0,01 |
| | | Schwefel | <0,01 |
| | | Chlor | <0,01 |
| <u>Siedekurve, ASTM</u> | | Heizwert, Cal | 10 025 |
| Siedebeginn, °C | 54 | Verl. Wärme, Cal | 10 647 |
| Vol. % - 60° | 1,0 | <u>Teste des unverbleiten Benzins:</u> | |
| - 70° | 3,5 | Dampfdruck | 0,281 |
| - 80° | 10 | Brechungsindex | 1,4548 |
| - 90° | 21,5 | Cu-Streifen | gut |
| - 100° | 33 | <u>Teste des mit 0,12 Pb versetzten Benzins:</u> | |
| - 110° | 46,5 | Cu-Schale | 2,2 mg |
| - 120° | 61 | Bombentest | Abfall |
| - 130° | 73 | Glasschale v. Alt. | 2,9 |
| - 140° | 83,5 | P nach Alt. | 44, /44 |
| - 150° | 91,0 | ----- | |
| - 160° | 95 | | |
| Endpunkt °C/% | 161/96 % | | |
| Rückstand % | 1,0 | | |
| Verlust % | 3,0 | | |
| <u>Zusammensetzung</u> | <u>Gew. %</u> | | |
| Paraffine | 22 | | |
| Naphthene | 8,5 | | |
| Aromaten | 68 | | |
| Ungesättigte | 1,5 | | |
| <u>Klopfwerte:</u> | ohne | mit | |
| | Bleizusatz | | |
| Res. Methode | 94 | ca 104 | |
| Motor-Methode | 81,5 | 92,5 | |

1) Fast identisch mit den Werten
der Laboratoriumszerlegung.

Tabelle 9

| Untersuchung des mit Leichtbenzin auf 50 Vol. % Aromaten gestellten Fertigbenzins (Betriebsmischung). | | | |
|---|--|--|--|
| | | Benzin aus dem 5058-Vorhydrier- Benzin | Benzin aus dem 5058-Vorhydrier- Benzin |
| Farbe | | hell | <u>Elementaranalyse</u> |
| Geruch | | gut | <u>g</u> |
| Spez. Gew. b. 15° C | | 0,781 | Kohlenstoff |
| A.P. I | | +1,7 | Wasserstoff |
| AP. II | | +58,8 | Sauerstoff |
| | | | Stickstoff |
| | | | 88,22 |
| | | | 11,82 |
| | | | - |
| | | | <0,01 |

Tabelle 9

| Untersuchung des mit Leichtbenzin auf 50 Vol.% Aromaten gestellten Fertigbenzins (Betriebsmischung). | | | |
|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| | Benzin aus dem 5058-Vorhydrierbenzin | | Benzin aus dem 5058-Vorhydrierbenzin |
| Farbe | hell | <u>Elementaranalyse</u> | <u>%</u> |
| Geruch | gut | Kohlenstoff | 88,22 |
| Spez.Gew.b.15°C | 0,781 | Wasserstoff | 11,82 |
| A.P. I | +1,7 | Sauerstoff | - |
| AP. II | +58,8 | Stickstoff | <0,01 |
| Jodzahl | 2,8 | Schwefel | <0,01 |
| <u>1.S.T.M.</u> | | Chlor | <0,01 |
| Siedebeginn °C | 49 | Heizwert | 10 107 |
| Vol.% - 50° | - | Verbr.-Wärme | 10 745 |
| - 60° | 3 | | |
| - 70° | 14,5 | <u>Teste des verbleiten Benzins</u> | |
| - 80° | 28 | Dampfdruck | 0,417 |
| - 90° | 41 | Brechungsindex | 1,4398 |
| - 100° | 52 | Dokortest | negativ |
| - 120° | 62,5 | Cu-Streifen | schwach Farbanlauf |
| - 120° | 72 | | |
| - 130° | 81,5 | <u>Teste des mit 0,12Pb verbl. Benzins</u> | |
| - 140° | 88 | Cu-Schale | 5,3 |
| - 150° | 94 | Bombentest | ohne Abfall |
| - 160° | 96 | Glasschale v.Alt. | 1,2 |
| Endpunkt °C/% | 165°/98% | " nach Alt. | 48,2/10,8 |
| Rückstand % | 1,0 | | |
| Verlust % | 1,0 | | |
| <u>Zusammensetzung</u> | <u>Gew. %</u> | | |
| Paraffine | 31 | | |
| Naphthene | 12,5 | | |
| Aromaten | 55 | | |
| Ungesättigte | 1,5 | | |
| <u>Klopffwerte:</u> | | | |
| Res.Meth. | 89,5 | | |
| " +0,12 Pb | 104 | | |
| Mot.Met. | 77 | | |
| " +0,12 Pb | 90 | | |

| | |
|------------|------|
| Res.Meth. | 89,5 |
| " +0,12 Pb | 104 |
| Mot.Met. | 77 |
| " +0,12 Pb | 90 |

466

Tabelle 10.

| Untersuchung des aus dem Abstreifer herausgeschnittenen Mittelöls >165°C | | | | |
|--|---------------------|-------------------------|-------------------|------------------|
| Spez.Gew./15°C | 0,946 | Elementaranalyse | % | g/100 g O |
| A.P.I | -51,5 ber. | Kohlenstoff | 90,98 | 100 |
| Jodzahl | 9,6 | Wasserstoff | 8,97 | 9,86 |
| Siedekurve | 100 g Engler | Sauerstoff | 0,03 | 0,03 |
| Siedebeginn °C | 168 | Stickstoff | <0,01 | <0,01 |
| Gew.% -180°C | 4 | Schwefel | <0,01 | <0,01 |
| -200°C | 56 | Chlor | nicht nachweisbar | |
| -225°C | 84 | | | |
| -250°C | 91 | Zusammensetzung | Gew. % | |
| -275°C | 94 | Aromaten | 96 | |
| -300°C | 96 | Ungesättigte | 4 | |
| Endpunkt °C/% | 306/98% | | | |
| Rückstand % | 1,8 | | | |
| Verlust % | 0,2 | | | |

467

Tabelle 11.

Restbenzin - Toluol - Untersuchung. 1)

| Produkt | Gesamtprodukt | Restbenzin (Raffinat) | daven Restbenzin >100° (Raffinat) | Extrakt |
|-------------------------|---------------|--------------------------|---|---------------------|
| Gew.% | | 38 | 6,9 | 62 |
| Spez.Gew./15°C | 0,792 | 0,688/15 | 0,730/15 | 0,871/15 |
| A.P. I °C | -1,0 | +56,5 | +56,6 | -56,1 |
| A.P. II °C | +59 | +59,3 | +65,2 | |
| Siedekurve: | | | | Podbielniak- |
| STM-Kurve | | | | Zerlegung: |
| Siedebeginn °C | 53 | 35 | 102 | Benzol = 13,0% |
| Vol.% - 40 | | | | Zwischen- |
| - 50 | | 6,5 | | fraktion 3,3% |
| - 60 | 1 | 22 | | Toluol 36,0% |
| - 70 | 7 | 45 | | Zwischen- |
| - 80 | 20 | 63 | | fraktion 3,0% |
| - 90 | 34 | 76,5 | | Xylol 28,0% |
| - 100 | 45,5 | 83,5 | | hSh.Arom. 18,0% |
| - 110 | 56 | 88,0 | 28 | Verlust 2,7 |
| - 120 | 66 | 90 | 60 | |
| - 130 | 76,5 | 92,0 | 79 | |
| - 140 | 85,5 | 94 | 90 | |
| - 150 | 92 | | 94 | |
| - 160 | 96 | | 97 | |
| Endpunkt °C % | 166/98,5 | 149/96,5 | 164/98,5 | |
| Rückstand % | 1,5 | 1,5 | 1,5 | |
| Verlust % | 0,5 | 2,0 | - | |
| Zusammensetzung: | | | | |
| Paraffine | 24 | 62,5 | 77,0 | |
| Naphthene | 13 | 34,0 | 14 | |
| Aromaten | 61,5 | 2,5 | 8,0 | |
| Ungesättigte | 1,5 | 1,0 | 1,0 | |
| | | | Restbenzin | Restbenzin |
| | | | >100° | -100° |
| Klopffwerte: | | | | |
| Res. | 95,7 | 68,5 | | 75 |
| + Pb | 106 | 92 | | 96 |
| Mot. | 82 | 68 | ca 40 | 73,5 |
| + Pb | 95,6 | 90 | | 95,5 |

1) ca. -Extraktion des DHD-Benzins von etwa 60-Gew.% Aromaten aus dem Ab-

Tabelle 12.

Abwasseranalysen.

| Periode | stündl. Spülwassermenge Ltr. | Dehydrierperiode pro kg Abwasser | | | Regenerierperiode pro kg Abwasser | | |
|---------|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------|--------|--------------------------------------|-----------------|--------|
| | | g NH ₃ | CO ₂ | Cl | g NH ₃ | CO ₂ | Cl |
| 52 | 15 | 7,8 | 3,3 | Spuren | 5,8 | 3,5 | Spuren |
| 56 | 15 | 1,02 | 0,01 | - | 0,51 | 0,39 | - |
| 58 | 15 | 8,07 | 0,41 | Spuren | 6,97 | 2,31 | - |
| 61 | 15 | 3,4 | 0,35 | - | 2,5 | 0,75 | - |
| 63 | 15 | 4,6 | 3,1 | Spuren | 3,08 | 1,98 | Spuren |
| 65 | 15 | 3,4 | 3,08 | " | 4,76 | 3,85 | " |
| 66 | 15 | 2,04 | 2,6 | " | 2,55 | 1,98 | " |
| 67 | 15 | 3,4 | 2,64 | " | 3,06 | 2,64 | " |

*Tabelle 12
in den Anlagen I & II - 2. Teil
im Anhang II*

*1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000*

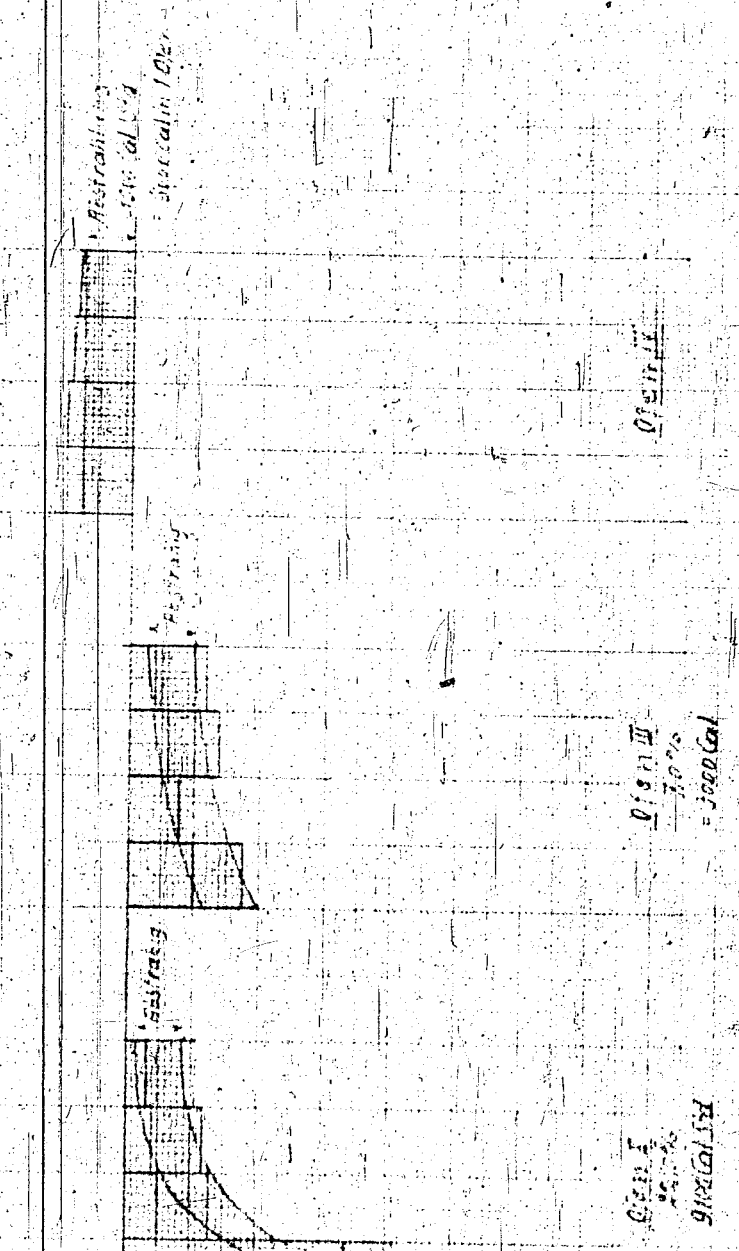
*1. Aufl.
2. Aufl.
3. Aufl.
4. Aufl.
5. Aufl.
6. Aufl.
7. Aufl.
8. Aufl.
9. Aufl.
10. Aufl.
11. Aufl.
12. Aufl.
13. Aufl.
14. Aufl.
15. Aufl.
16. Aufl.
17. Aufl.
18. Aufl.
19. Aufl.
20. Aufl.*

II

Tafel 2
 Verlauf der negativen Wärmestromung in den Ofen I, II, III und der positiven Wärmestromung im Ofen IV

Wärmestromung (Watt)

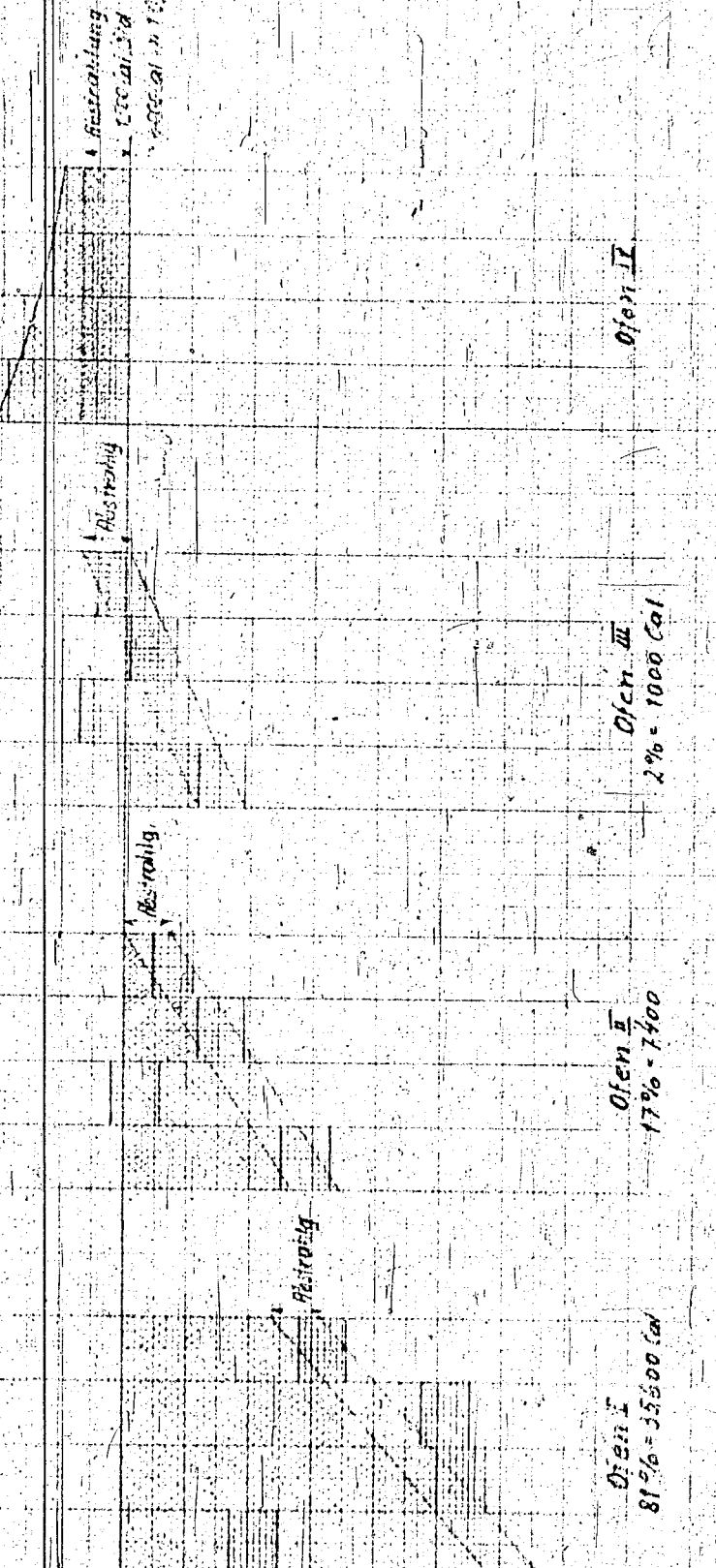
| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 |



Tafel 1
 Verlauf der negativen Wärmestromung in den Ofen I, II, III und der positiven Wärmestromung im Ofen IV

Wärmestromung (Watt)

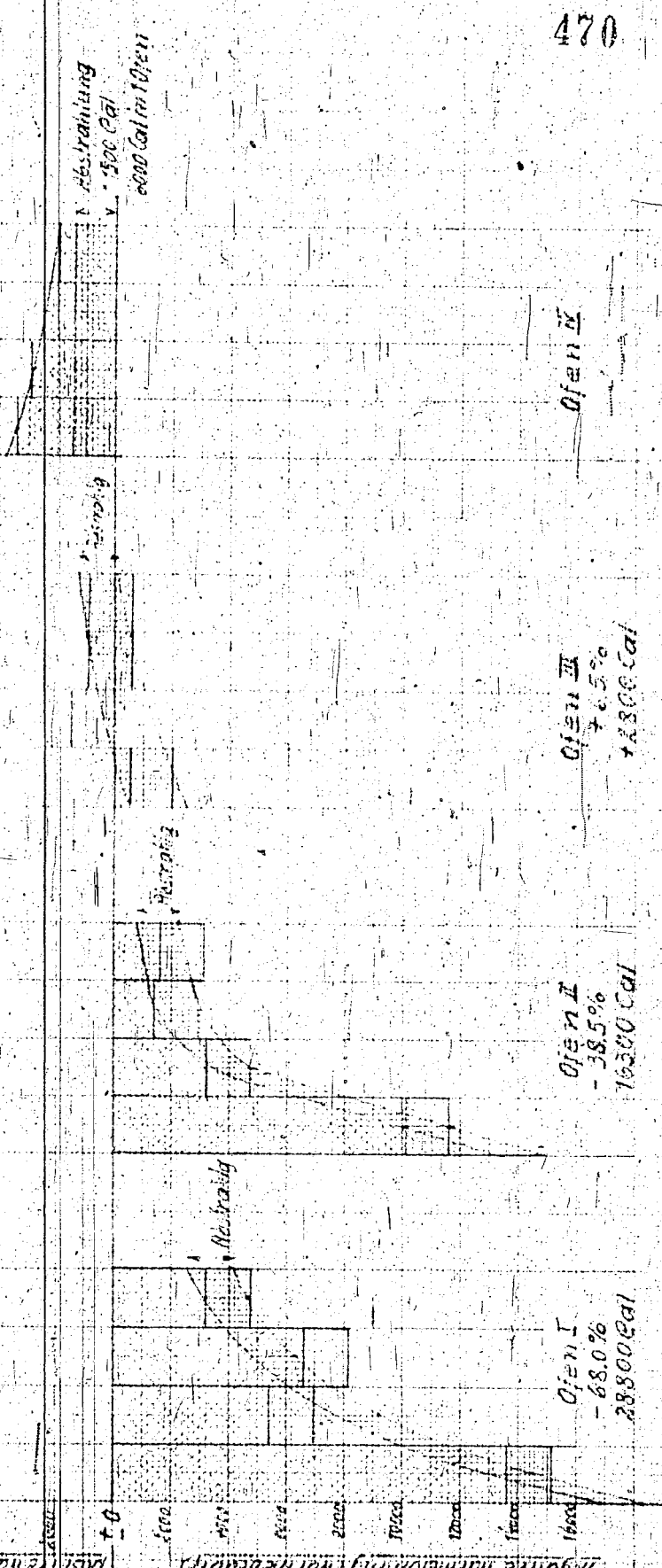
| | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 |



**Kammer 504 Dehydrierung: Verlauf der negativen Wärmemessung in den Ofen I, II und III
und der positiven Wärmemessung im Ofen IV**
Periode 27. 10. Dez. 1940

Einheitsprodukt: Leuna 3008 fraktionierter Benzol

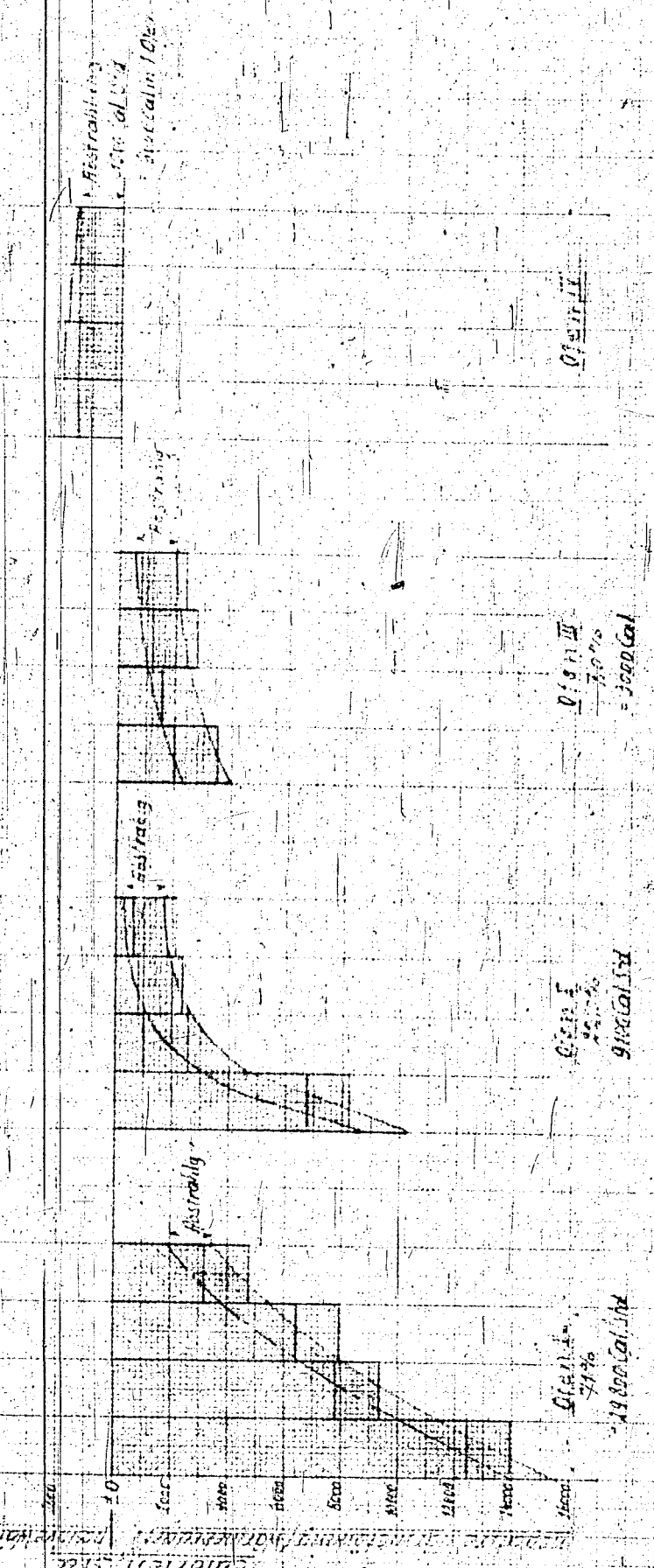
| Etappenzeit | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 | 155 | 160 | 165 | 170 | 175 | 180 | 185 | 190 |
| Wärme | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 | 155 | 160 | 165 | 170 | 175 | 180 | 185 | 190 |



**Kammer 504 Dehydrierung: Verlauf der negativen Wärmemessung in den Ofen I, II und III
und der positiven Wärmemessung im Ofen IV**
Periode 5. 11. 1940

Einheitsprodukt: Leuna 3008 fraktionierter Benzol

| Etappenzeit | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 | 155 | 160 | 165 | 170 | 175 | 180 | 185 | 190 |
| Wärme | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 | 155 | 160 | 165 | 170 | 175 | 180 | 185 | 190 |



**Kammer 504 Dehydrierung: Verlauf der negativen Wärmemessung in den Ofen I, II und III
und der positiven Wärmemessung im Ofen IV**
Periode 2. 11. 1940

Einheitsprodukt: Leuna 3008 fraktionierter Benzol

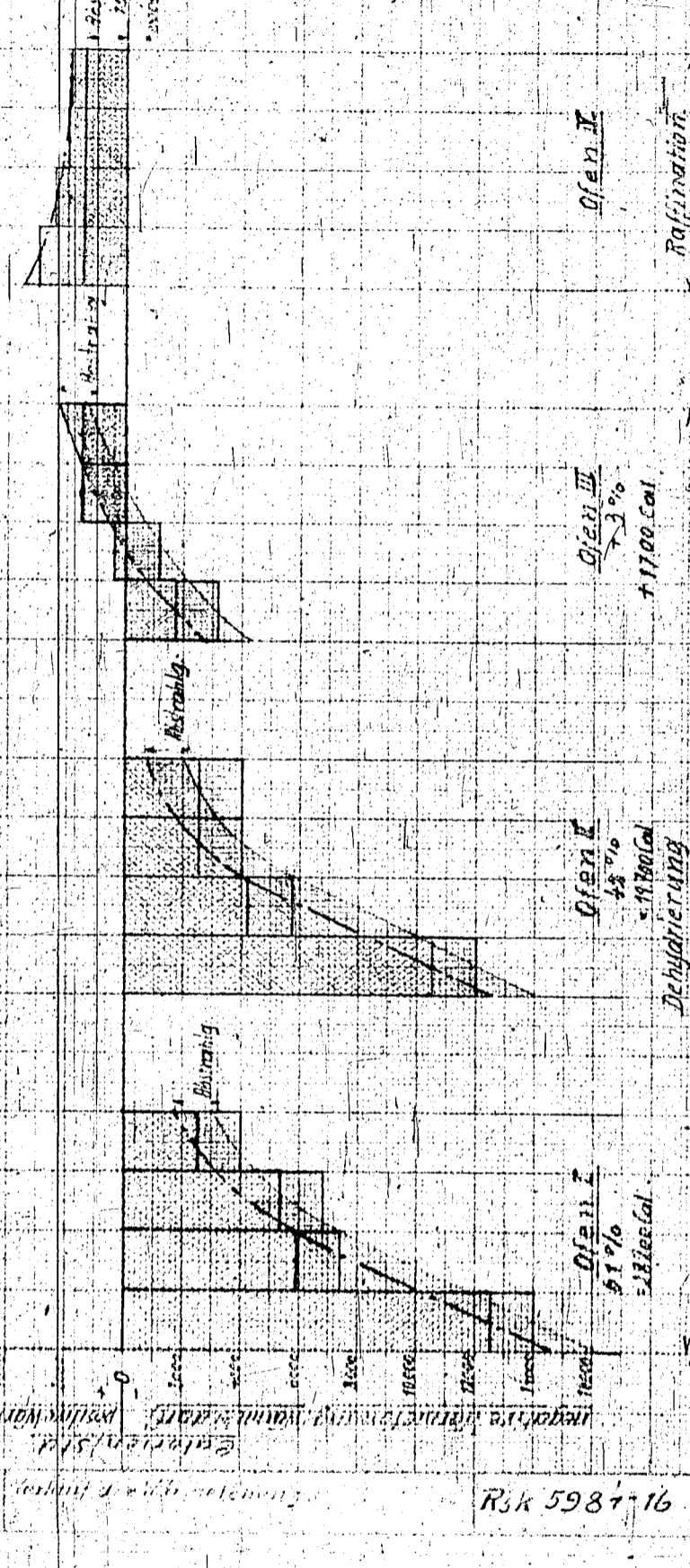
| Etappenzeit | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatur | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 | 155 | 160 | 165 | 170 | 175 | 180 | 185 | 190 |
| Wärme | 100 | 105 | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 | 135 | 140 | 145 | 150 | 155 | 160 | 165 | 170 | 175 | 180 | 185 | 190 |



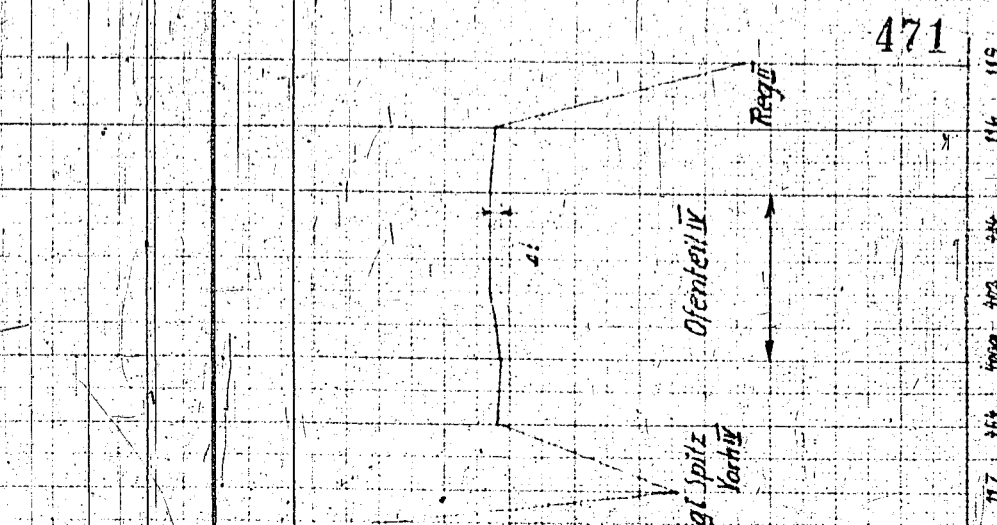
Kammer 507 Dehydrierung. Verlauf der negativen Wärmelösung in den Ofen I II III und der positiven Wärmelösung im Ofen IV
 Periode 63. 13. Dez. 1940

Ergebnis: 558 A.H.K.; Leima 558 für hydrier-Benzin

| Ofen | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wärme | 104 | 102 | 103 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 |
| Wärme | 104 | 102 | 103 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 |
| Wärme | 104 | 102 | 103 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 |



54. 23. Nov. 1940.
 Tafel 2

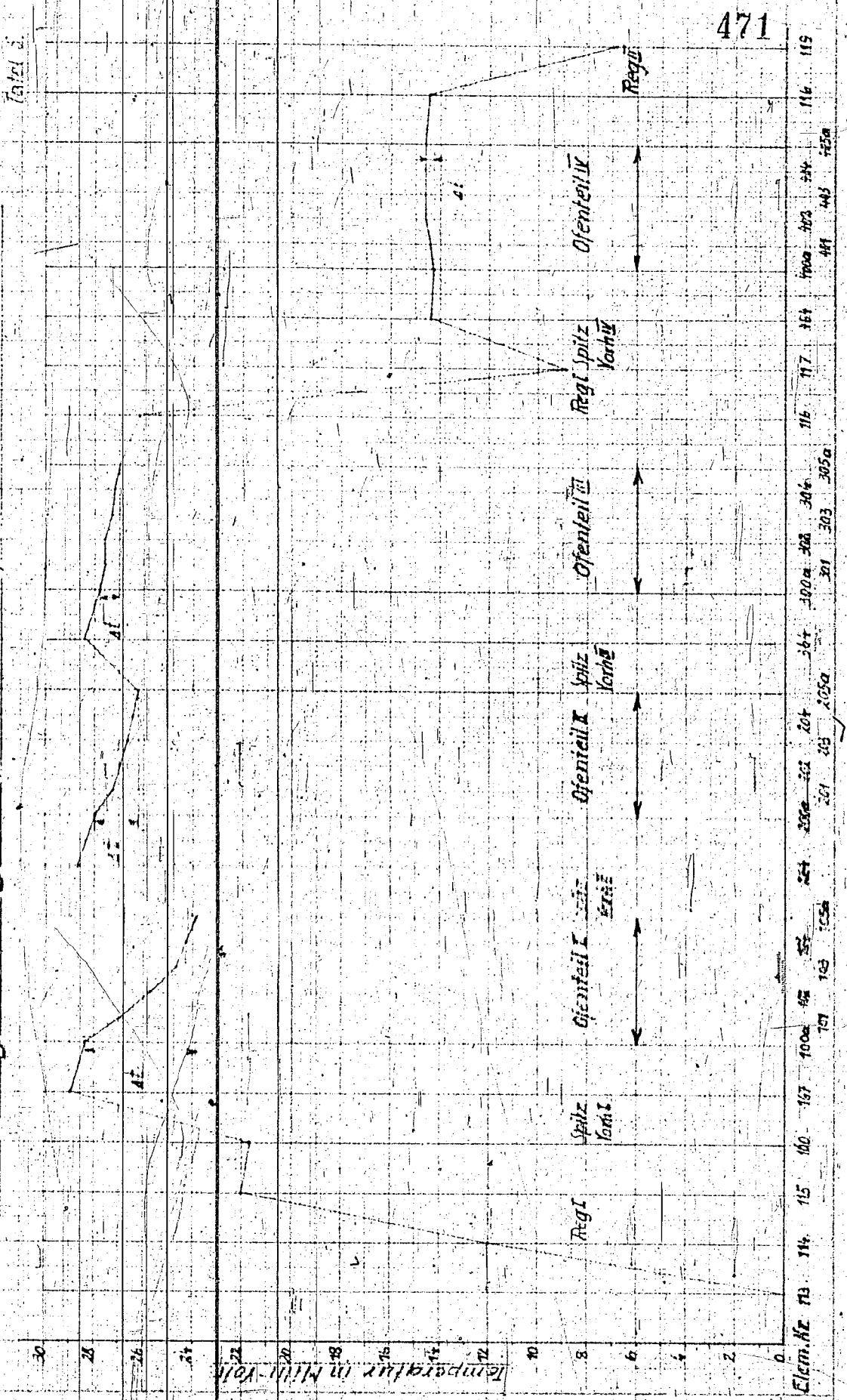


Rsk 598716

Ergebnis: 558 A.H.K.
 negative Wärmelösung
 positive Wärmelösung

Ergebnis: 558 A.H.K.
 negative Wärmelösung
 positive Wärmelösung

Kammer 50t. Dehydrierung: Temperaturverlauf Periode 54. 23. Nov. 1940.

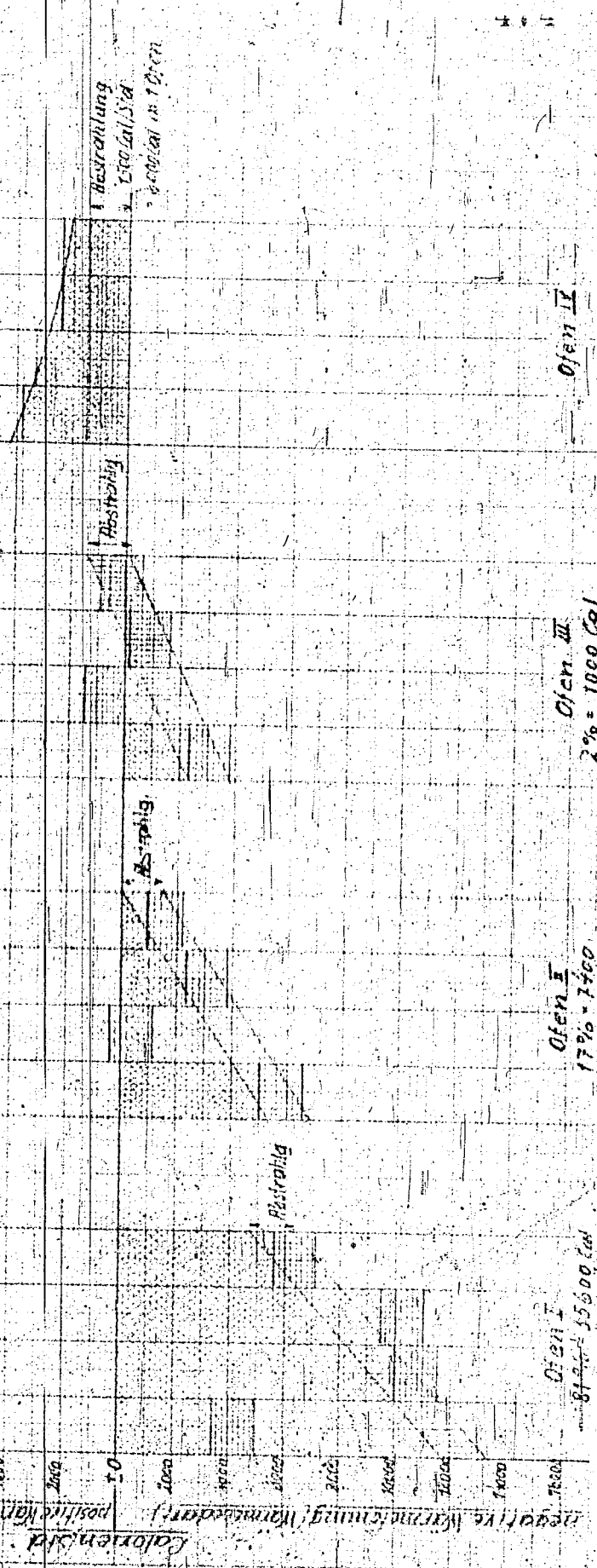


Kammer 504 Dehydrierung, Verlauf der negativen Wärmehaltung in den Ofen I und II
 und der positiven Wärmehaltung im Ofen II

Periode II. 10. Nov. 1970

Einsatzprodukt: Leuna 50/80-farbiges Benzin

| Temperatur | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| Wärmeleistung | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |
| Wärmeleistung | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 | 90 | 95 | 100 |



Ofen I
 87,2% = 55600 Cal

Ofen II
 17% = 1100

Ofen III
 2% = 1000 Cal

475

RSK 6022-15

Tafel 2
 I - 119
 II - 106

Temperatur

Abstrahlung
 1500 cal/m²
 5000 cal/m²

Ofen I

Ofen II

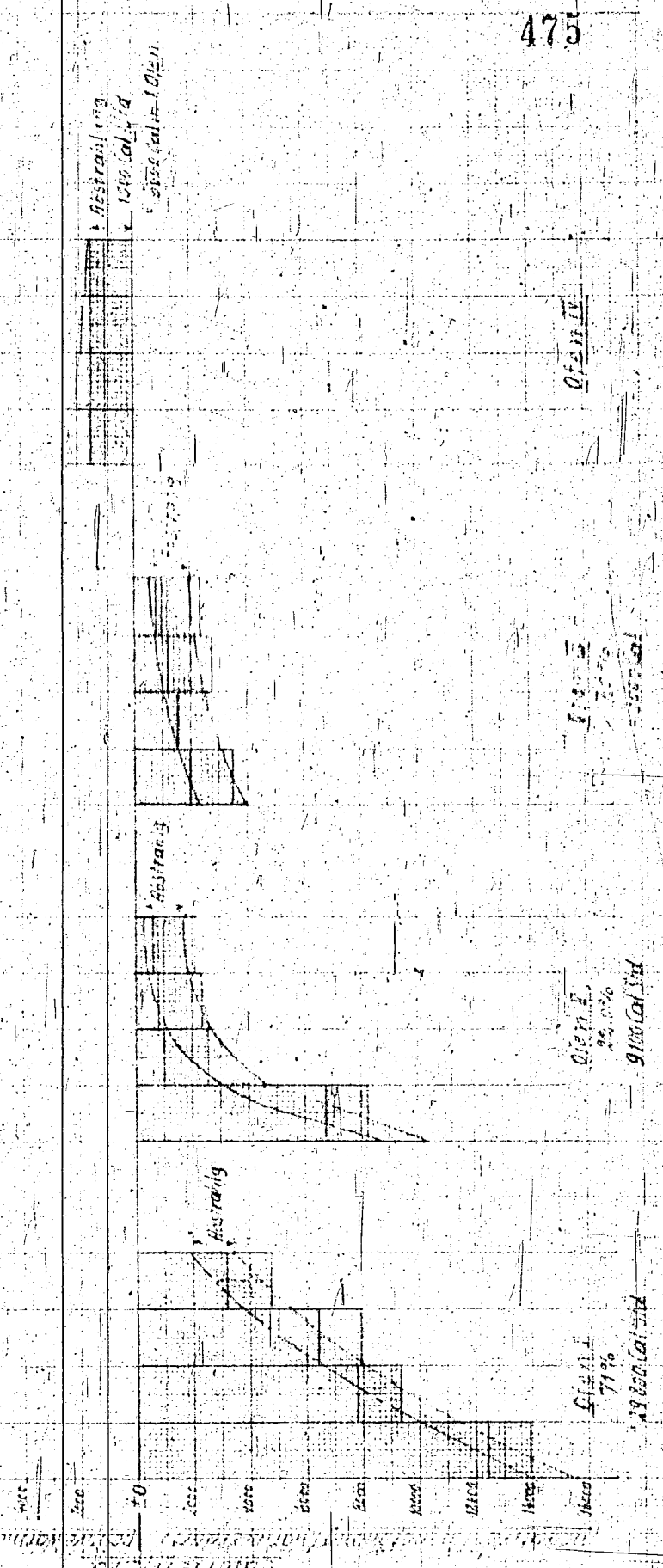
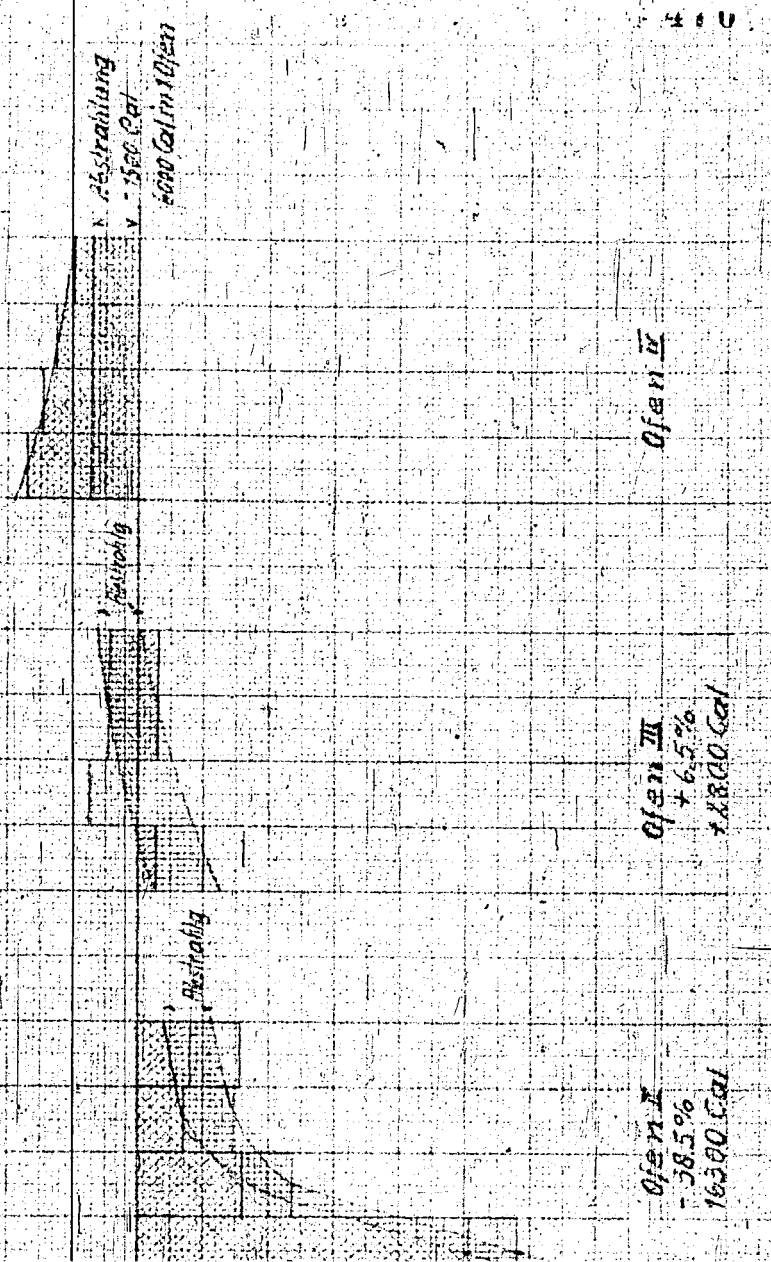
erung: Verlauf der negativem Wärmemessung in den Ofen I, II und III bei 119 Grad Celsius und der positiven Wärmemessung im Ofen II

Kammer 504 Dehydrierung. Verlauf der negativem Wärmemessung in den Ofen I und der positiven Wärmemessung im Ofen II

Perte de 54. 33. 11. 19. 9

3 Verbrannter Benzin.

Leuna 5038 Verbrannter Benzin



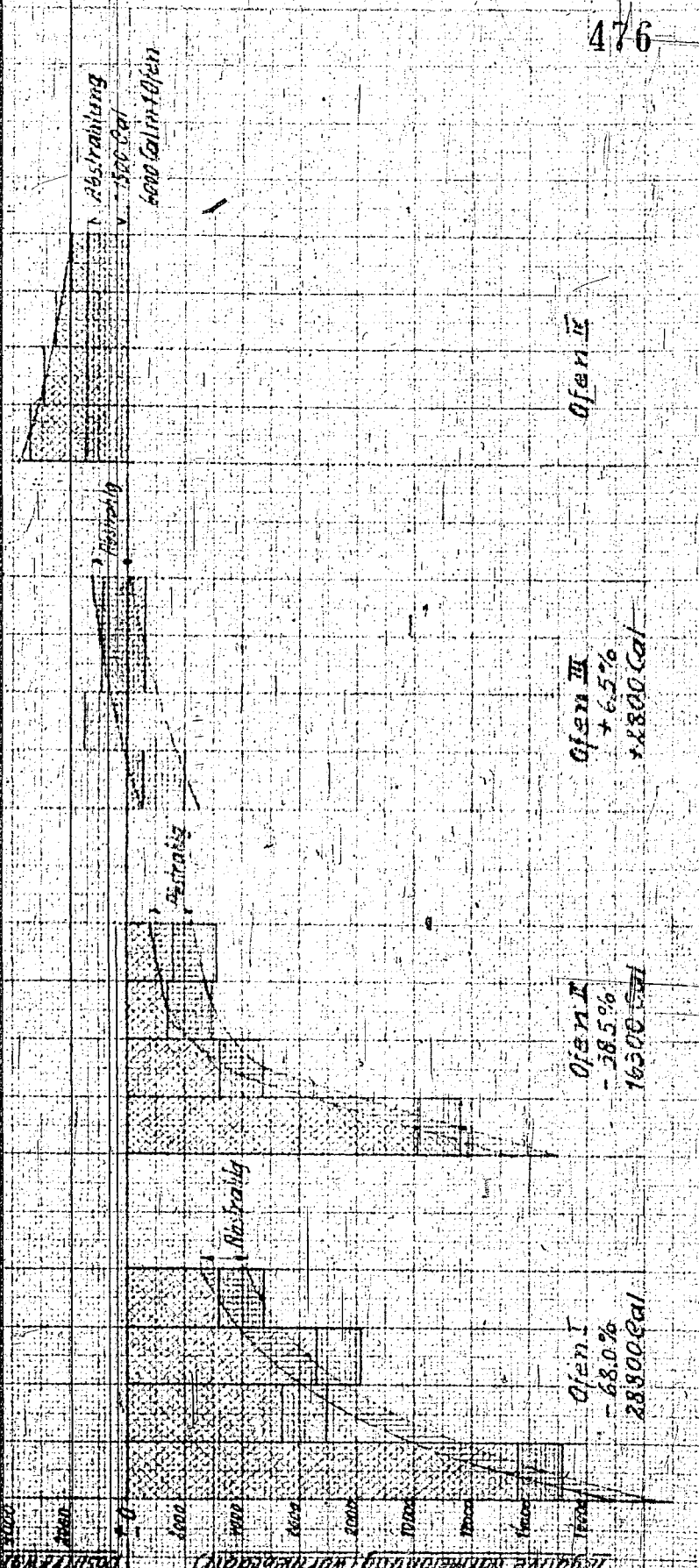
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169 | 170 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 | 177 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 | 184 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 | 191 | 192 | 193 | 194 | 195 | 196 | 197 | 198 | 199 | 200 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131 | 132 | 133 | 134 | 135 | 136 | 137 | 138 | 139 | 140 | 141 | 142 | 143 | 144 | 145 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169 | 170 | 171 | 172 | 173 | 174 | 175 | 176 | 177 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 | 184 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 | 191 | 192 | 193 | 194 | 195 | 196 | 197 | 198 | 199 | 200 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

Titel: *Verlauf der negativen Wärmemessung in den Ofen I, II und der positiven Wärmemessung im Ofen III*
 Kammer 504 Dehydrierung: *Leuna 502A Katalytischer-Benzin*
 Periode 61 10. Dez 1940

Einspritzprodukt: *Leuna 502A Katalytischer-Benzin*

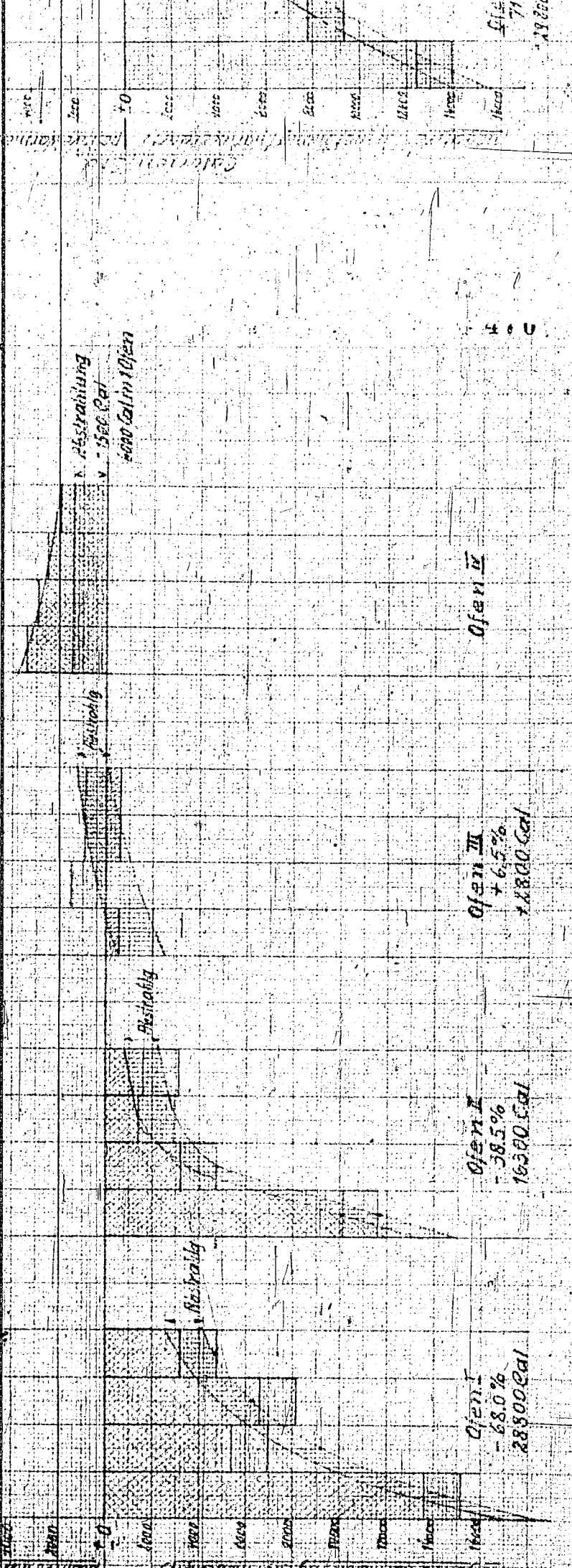
| Element | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% | 70% | 80% | 90% | 100% |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Wärmeleistung | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Temperatur | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |



Titel: *Verlauf der negativen Wärmemessung in den Ofen I, II und der positiven Wärmemessung im Ofen III*
 Kammer 504 Dehydrierung: *Leuna 502A Katalytischer-Benzin*
 Periode 61 10. Dez 1940

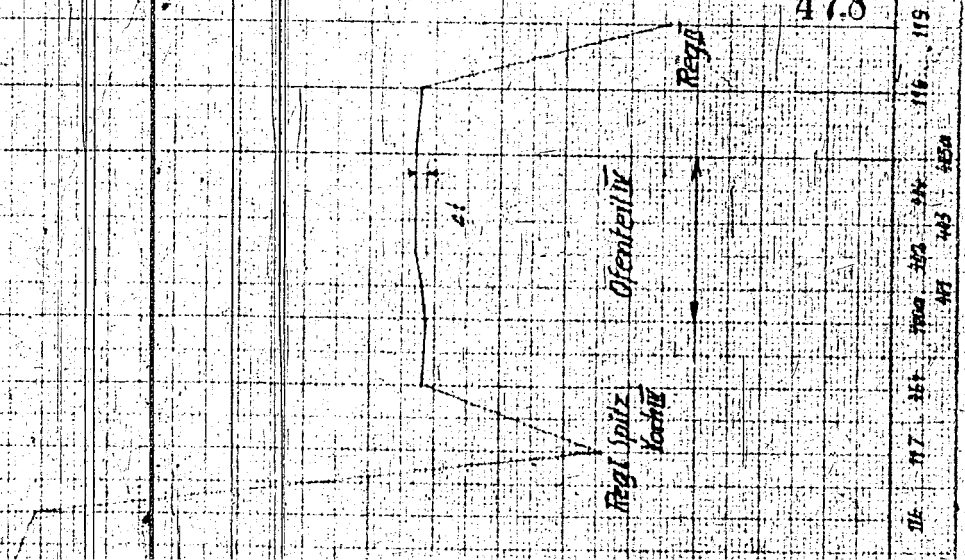
Einspritzprodukt: *Leuna 502A Katalytischer-Benzin*

| Element | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 60% | 70% | 80% | 90% | 100% |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Wärmeleistung | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Temperatur | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |



de 54. 23. Nov. 1940.

Tafel 3

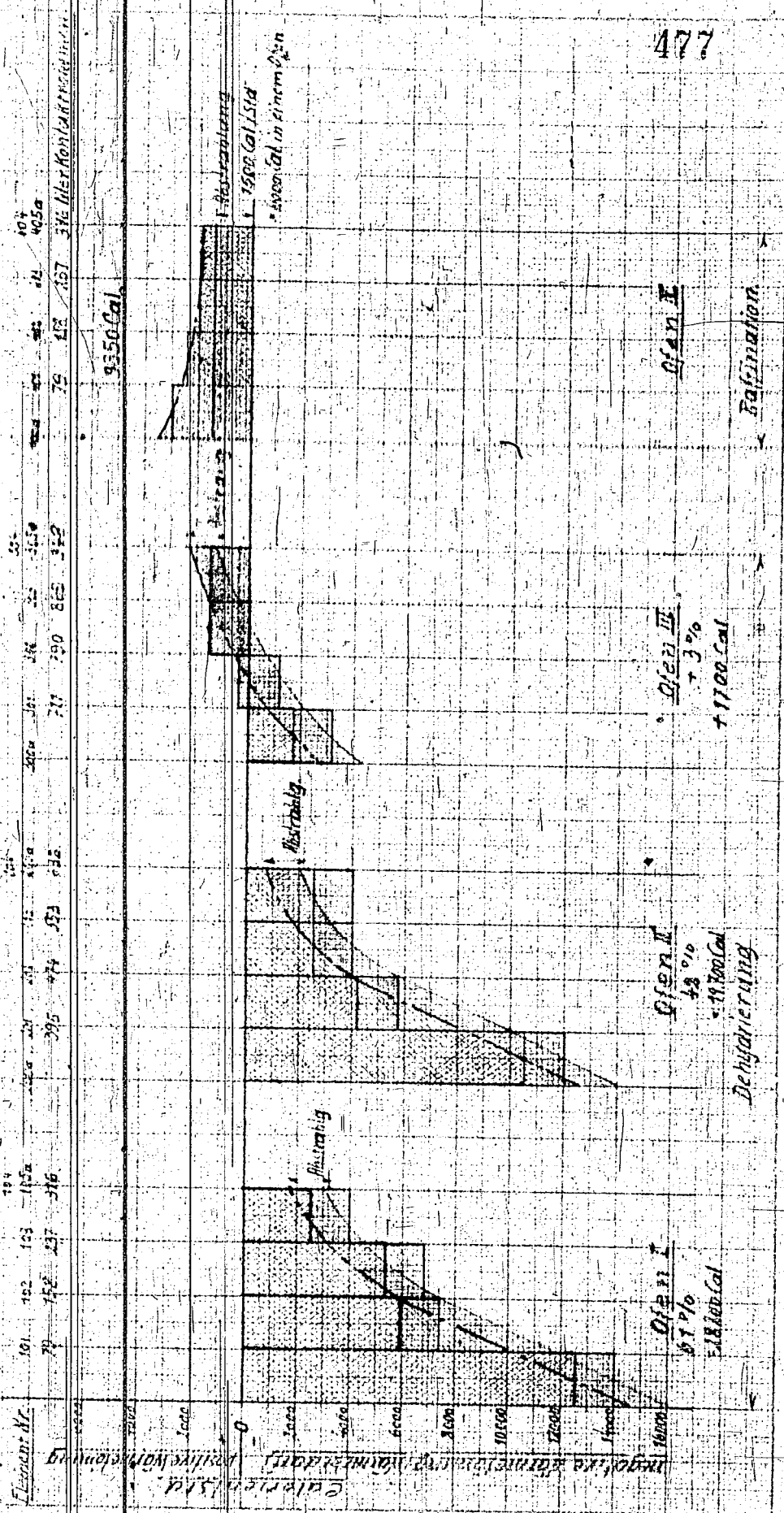


41.0

117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500

Kammer 504 Dehydrierung. Verlauf der negativen Wärmeleistung in der Ofen I II III - 11. kal/kg Einspritzung
 und der positiven Wärmeleistung im Ofen II
 Periode 63. 13. Dez. 1940.

Einspritzprodukt: Leuna 5658 forhydrier-Benzin



Ofen I
 51%
 518 kcal

Ofen II
 48%
 470 kcal

Ofen III
 + 3%
 + 1700 kcal

Dehydrierung

Refinerie

9350 Cal

1990 Cal / Std

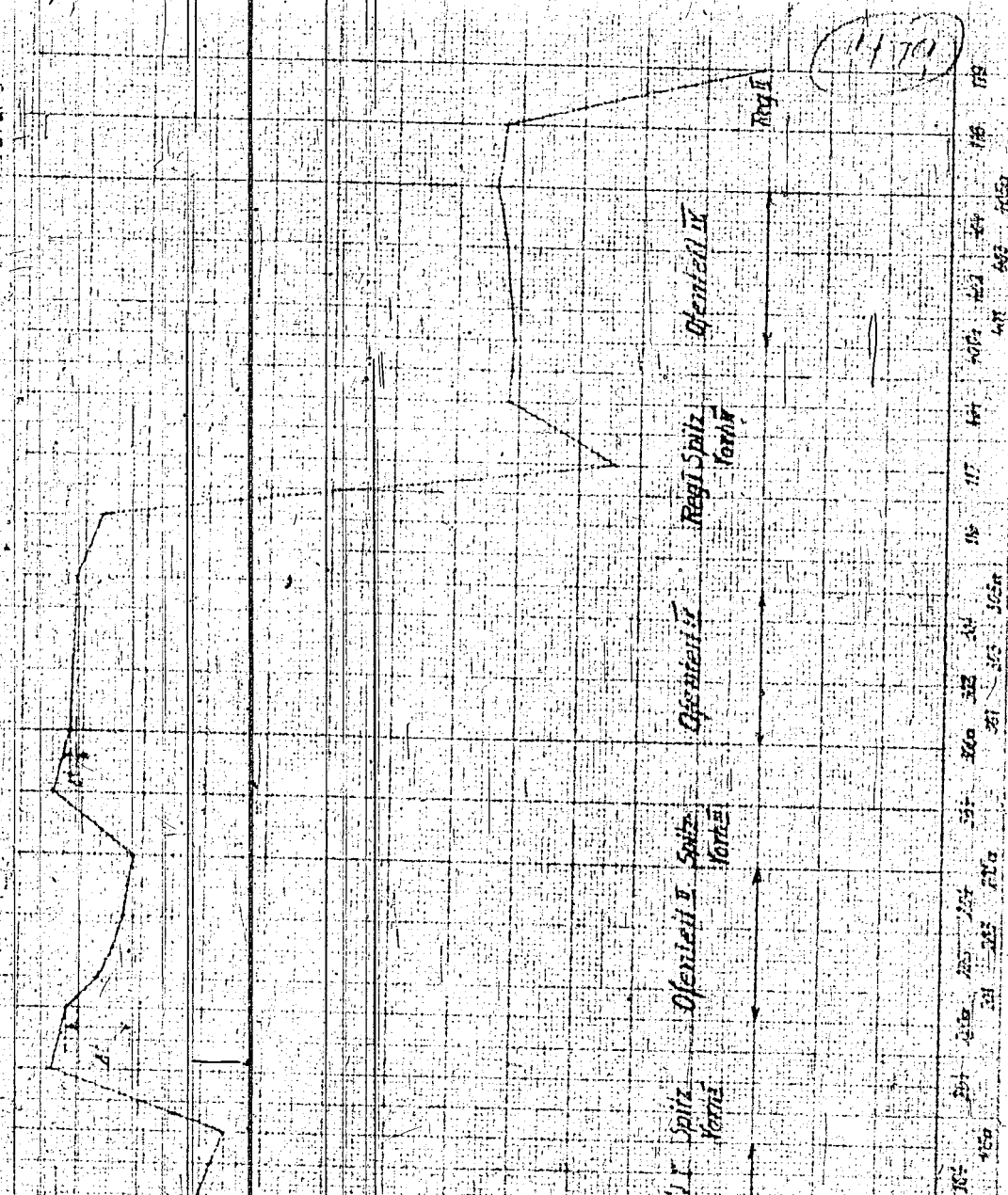
1990 Cal in einem Std

477

7. Jan. 41.

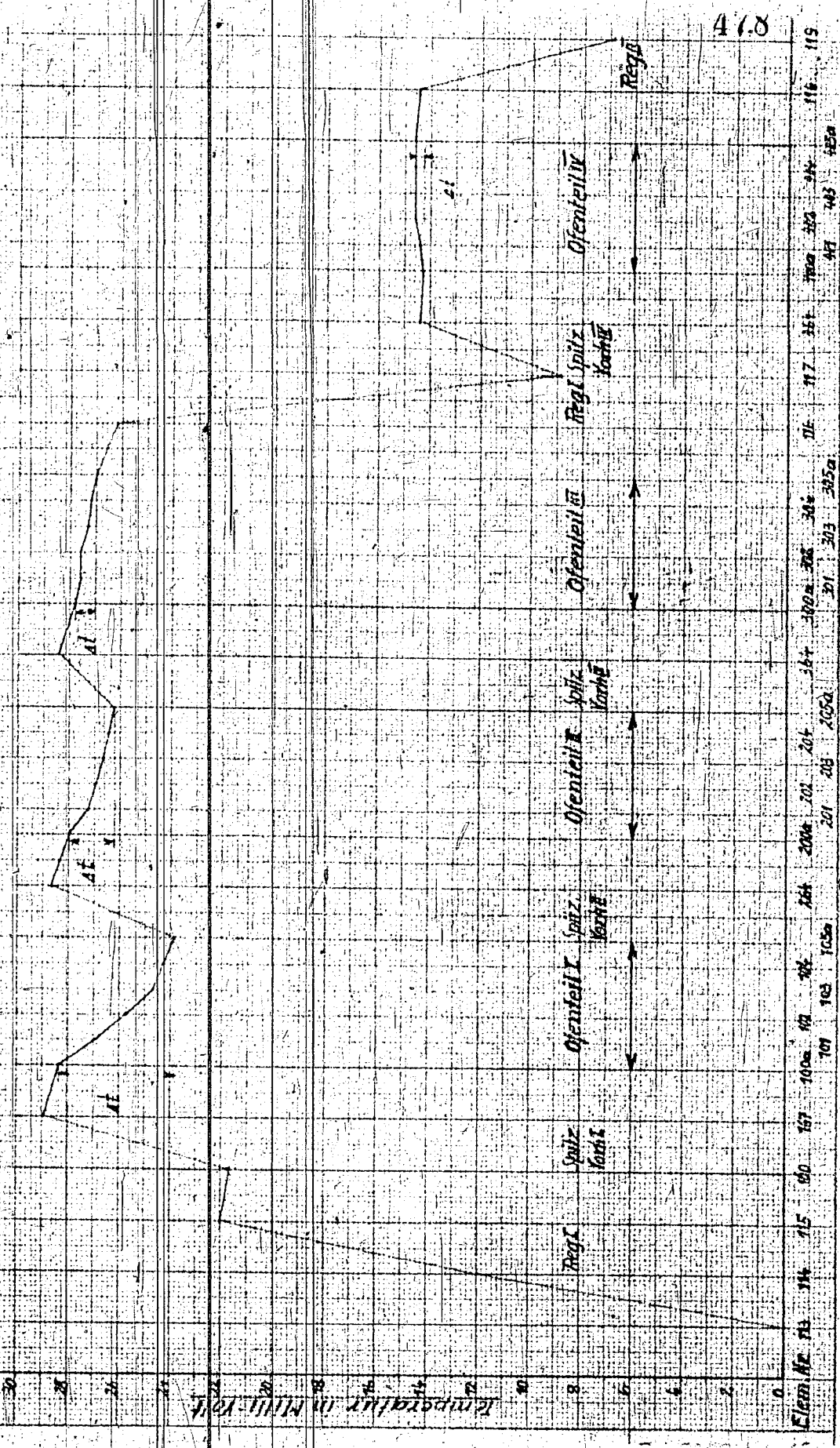
Baum-Temperaturverlauf: Periode III. 10. Dez. 1940.

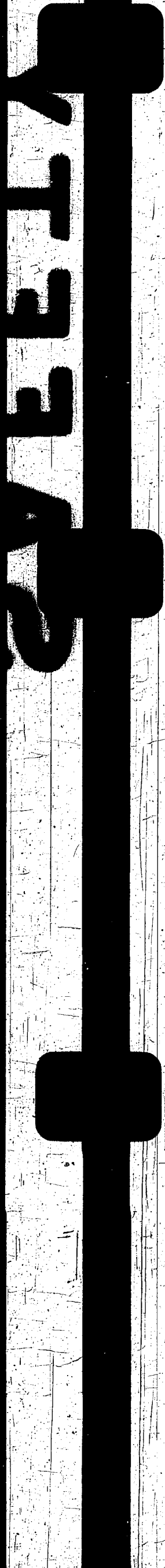
Tafel 5



Kammer 506 Dehydrierung: Temperaturverlauf Periode 54. 23. Nov. 1940.

Tafel 6



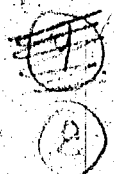


Hochdruckversuche
Lu 558

481

72/4

31. 10. 1941. Rk/Pf.



Filtration von Hydrierabschlamm unter Zusatz
von Sulfitablauge.

Zusammenfassung.

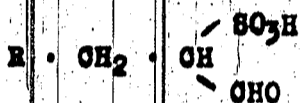
Durch Zusatz von Sulfitablauge zu Steinkohle-Hydrierabschlamm wurde im Laboratoriumsversuch eine Verminderung der Filtrierzeit auf etwa 1/10 erreicht.

Filtration von Hydrierabschlamm unter Zusatz
von Sulfitablauge.

Zusammenfassung.

Durch Zusatz von Sulfitablauge zu Steinkohle-Hydrierabschlamm wurde im Laboratoriumsversuch eine Verminderung der Filtrierzeit auf etwa 1/10 erreicht.

Es wurde festgestellt ¹⁾, daß Verdünnungsmittel, welche eine Aldehydgruppe enthalten, gute Filtrationszeiten bei der Abschlammfiltration verursachen. Auf Grund dieser Erfahrung wurden auch Versuche mit Sulfitablauge als Zusatzmittel ausgeführt. Bekanntlich enthält die Festsubstanz der Sulfitablauge als Hauptbestandteil die Ligninsulfosäuren, in denen Aldehydgruppen nachgewiesen sind. Wenn mit R der Ligninrest bezeichnet ist, haben die Ligninsulfosäuren etwa folgende Struktur:



Die Versuche wurden so durchgeführt, daß eine Mischung von 100 Teilen Abschlam (Kammer 804, Fahrweise auf 50 % Schwerölüberschuß); 100 Teilen Sumpfmittelöl (Kammer 804) und 100 Teilen Sulfitablauge hergestellt wurde. Diese Mischung wurde unter Rühren bei 100° vom Wasser befreit. 100 g entwässerte Mischung wurden im Labor-Saugfilter (7 cm Nutsche, 33 mm Vakuum) bei 100° filtriert.

Zum Vergleich wurden in der gleichen Filteranordnung ein Gemisch von 100 Teilen Abschlam und 100 Teilen Mittelöl, sowie ein Gemisch von 100 Teilen Abschlam und 100 Teilen Furfurol filtriert.

1) Zus.-Stellungen: Rank - Lemme Nr. 19 178 i v. 4.IX.41 und Leonhardt - Lemme Nr. 19 394 i v. 18.I.41.

1945/61

- 2 -

Die Resultate waren folgende:

| Filtriers Produkt | Abschlamm + Mittelöl + Sulfitablauge (2:2:2) (entwässert) | Abschlamm + Mittelöl (2:2) | Abschlamm + Furfurol (2:2) |
|--------------------------|---|----------------------------|----------------------------|
| Filtrierzeit in Sekunden | 77 | 961 | 324 |
| Menge Filterrückstand % | 35,7 | 24,7 | 24,7 |

Die Tabelle zeigt, daß die Mischung mit Sulfitablauge etwa nur 1/10 der Filtrierzeit aufweist wie die Mischung Abschlam + Mittelöl allein und auch eine starke Überlegenheit gegen die Abschlam-Furfurol-Mischung zeigt. Im Falle der Beimischung von Sulfitablauge ist die Filterrückstandsmenge gegen die beiden Vergleichsfiltrationen stark angestiegen. Dies deutet darauf hin, daß das Feste der Sulfitablauge durch das Abschlamfeste ausgefällt worden ist. Das auf diese Weise entstehende Gesamtfeste ergibt einen pulverigen Filterkuchen mit nur mehr 25 % Öl. Andeutungen für Asphaltausfällung konnten nicht beobachtet werden.

Eigenschaften der Produkte.

| Ab- | Sulfit- | Filtrations- | Filtrat | Filter- |
|-----|---------|--------------|---------|---------|
|-----|---------|--------------|---------|---------|

1945/6

- 2 -

Die Resultate waren folgende:

| Filteriers Produkt | Abschlamm + Mittelöl + Sulfita- blauge (2:1:1) (entwässert) | Abschlamm + Mittelöl (1 : 2) | Abschlamm + Furfuröl (1 : 1) |
|------------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Filterzeit in Sekun- den | 77 | 961 | 324 |
| Menge Filterrück- stand % | 35,7 | 24,7 | 24,7 |

Die Tabelle zeigt, daß die Mischung mit Sulfita-
blauge etwa nur 1/10 der Filterzeit aufweist wie die Mischung Abschlamm + Mittel-
öl allein und auch eine starke Überlegenheit gegen die Abschlamm-
Furfuröl-Mischung zeigt. In Falle der Beimischung von Sulfita-
blauge ist die Filterrückstandsmenge gegen die beiden Vergleichs-
filtrationen stark angestiegen. Dies deutet darauf hin, daß das
Feste der Sulfita-
blauge durch das Abschlammfeste ausgefällt worden
ist. Das auf diese Weise entstehende Gesamtfeste ergibt einen
pulverigen Filterkuchen mit nur mehr 25 % Öl. Andeutungen für As-
phaltausfällung konnten nicht beobachtet werden.

Eigenschaften der Produkte.

| | Ab- schlamm | Sulfit- ablauge | Filtrations- mischung entwässert (errechnet) | Filtrat | Filter- rückstand |
|--------------------|----------------|--------------------|---|---------|----------------------|
| % H ₂ O | | 58,0 | 0,7 | 0,25 | 1,5 |
| Benzol Festes | 22,1 | 42,0 | 27,3 | 4,5 | 74,0 |
| Asche i. F. | 43,0 | 14,3 | 24,2 | 1,8 | 24,8 |
| Asphalt i. Öl | 14,6 | | 6,8 | 8,0 | 6,8 |

Die Bilanzierung des Versuches ergibt 85 % Ölanbringen im
Filtrat.

- 3 -

Daß es sich um keine rein beneizende Wirkung der Sulfita-
blauge handeln kann, wurde dadurch erwiesen, daß analog angestell-
te Versuche mit bekannten Reizmitteln, wie Nektallösung und
Nektalsäurelösung negativ verliefen. Ob allein die Aldehydgruppe
für die beobachtete Wirkung maßgebend ist, kann aus den vorlie-
genden Versuchen noch nicht mit Sicherheit behauptet werden.
Jedenfalls aber kann die Sulfogruppe die Wirkung nicht verur-
sacht haben, da diese Gruppe im Nektal ebenso vorhanden ist und
hier keine Wirkung zeigte. Möglicherweise ist die benachbarte
Stellung von Aldehyd- und Sulfogruppe in der Ligninsulfosäure
von besonderem Einfluß.

Die Versuche werden fortgesetzt, auch sind Versuche an
größeren Filtern in Vorbereitung.

gez. Rank

SECRET

29. Institute und Forscher in der Sowjetunion, die sich mit der Hydrierung von Kohlen, Teeren und Erdölen befassen.

Institutes and research workers in the U.S.S.R. who are engaged in the hydriding of coals, tars and petroleum oils.

Frank Nos. 484 - 485

484

Hochdruckversuche
Lu 358

29. Oktober 1941 v.FU/Pr.

(9) (10)
Aktennotiz.

In der Sowjetunion befassten sich folgende Institute und Forscher mit der Verarbeitung, besonders der Hydrierung von Kohlen, Teeren und Erdöl. Die Mehrzahl der Arbeiten stammt aus den beiden Instituten für hohe Drücke (s. unter 1. und 2.).

Im Folgenden sind diese Institute nach ihrem Standort geordnet aufgeführt:

Petersburg 1.) Laboratorium für hohe Drücke der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

(9) (ED)
Aktennotiz.

In der Sowjetunion befassten sich folgende Institute und Forscher mit der Verarbeitung, besonders der Hydrierung von Kohlen, Teeren und Erdöl. Die Mehrzahl der Arbeiten stammt aus den beiden Instituten für hohe Drücke (s. unter 1. und 2.).

Im Folgenden sind diese Institute nach ihrem Standort geordnet aufgeführt:

Petersburg: 1.) Laboratorium für hohe Drücke der Akademie der Wissenschaften der UdSSR.

Besitzt Kleinapparatur und konstruiert Kleinapparaturen für andere Institute.

Dauernde Mitarbeiter: N.A.Orlow, A.D.Petrow, W.W.Fischtschenko, N.D.Lichatschew, M.A.Belopolski, W.W.Ipatjew (jun.).

2.) Staatsinstitut für hohe Drücke (GIWD).

Besitzt Kleinapparatur. Es wird über Cyclisierung und Aromatisierung gearbeitet.

Mitarbeiter: Leiter des Laboratoriums für Hydrierung M.S.Nenzow; Diener, Moldawsky, Kamuscher.

3.) Institut für mineralische Brennstoffe der Akademie der Wissenschaften der UdSSR (WNIGI).

Arbeiten unter Druck und Krackarbeiten.

Dauernde Mitarbeiter: Putschkow, Nikolajewa, Wassiljew (über oxydatives Cracken in Gegenwart von Sauerstoff), wahrscheinlich auch L.I.Berenz und W.J.Gluschnew (ebenfalls Arbeiten über Cracken).

4.) Laboratorium der Chemie der Kohle des Zentralen Wissenschaftlichen Instituts für Geologie und Schürfung von Mineralien (Z.N.I.G.R.I.).

Standort nicht ganz sicher, wahrscheinlich Petersburg.

5.) Leningrader Institut der Torfindustrie.

ausserdem vergl. unter 6.).

Moskau:

6.) Moskauer Institut für Schiefer- und Sapropelitindustrie mit einer Filiale in Petersburg.

7.) Allrussisches Wärmetechnisches Institut (WTI).

8.) GINI; die Abkürzung konnte nicht genau ermittelt werden, wahrscheinlich ein Erdölinstitut.

Kleinapparatur ist vorhanden, konstruiert vom Peterburger Laboratorium für hohe Drucke. U.A. wird über Schmieröle gearbeitet.

Mitarbeiter: Lawrowski.

Standort ist nicht ganz sicher, wahrscheinlich aber Moskau.

9.) Z.I.A.S.I.M.

U.A. wissenschaftliche Arbeiten über Katalyse.

Dauernde Mitarbeiter: Butkow, Rabinowitsch.

10.) Institut für künstliche flüssige Brennstoffe und Gase.

Kleinapparatur wahrscheinlich vorhanden; es wird auch über $CO + H_2$ -Synthese gearbeitet.

Leiter: Rapoport.

11.) Staatsuniversität, Zelinsky-Labor.

Organisches Labor, wo viel über Katalyse gearbeitet wird.

Charkow:

12.) Kohletechnisches Institut.

Aus dem Charkower Institut stammen viele Arbeiten über Schwelen und Verkoken von Stein- und Braunkohle; es wurde aber auch über Torfhydrierung veröffentlicht.

Dauernde Mitarbeiter: Trefiljew, Pilarétow.

Grosny:

13.) Wissenschaftliches Erdölinstitut.

U.A. auch Arbeiten über Hochdruckhydrierung von Öl.

gez. von Fünér.

13. Production of various hydrocarbon plants until October 1941.

Doc. Nos. 435 - 438

31. Oktober 1941

31. Oktober 1941

ber 1941

1. bis 31. Oktober 1941

| | | | | | | |
|--------|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 25412 | L e u n a | 20604 | 1000 | 23930 | 5501 | 51035 |
| 16842 | Pöhlen | - | 14197 | 14239 | 866 | 29302 |
| 11635 | Magdeburg | - | 8395 | 10712 | 198 | 19305 |
| 12435 | W e i t z | - | 7465 | 14071 | 492 | 23061 |
| 9981 | Scholven | 15704 | - | - | 2487 | 18191 |
| 15249 | Gelsenberg | 22260 | - | - | 5916 | 28176 |
| 6060 | Welheim | 3160 | - | - | 1085 | 12435 |
| 16063 | Pöhlitz | 23822 | - | - | 6795 | 30617 |
| 1168 | Lutzkendorf | - | 1588 | - | - | 1588 |
| 114845 | | 85550 | 32645 | 62952 | 23340 | 213710 |
| 661 | | | | | 1033 | 1033 |

STAWA T. 18

31. Oktober 1941

15. bis 31. Oktober 1941

| | | | | | |
|------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| L o r a | 10628 | 482 | 11457 | 2845 | 25412 |
| Bthlen | - | 7982 | 8304 | 556 | 16842 |
| Magdeburg | - | 5077 | 6442 | 116 | 11635 |
| S o l t s | - | 3821 | 7709 | 244 | 12435 |
| Scholven | 8578 | - | - | 1403 | 9981 |
| Gelsenberg | 12133 | - | - | 3116 | 15249 |
| Welheim | 1660 | - | - | 580 | 6060 |
| Politz | 12437 | - | - | 3626 | 16063 |
| Lütkenhori | - | 1168 | - | - | 1168 |
| | 45436 | 18530 | 33912 | 12486 | 114845 |
| | | | 3820 | 661 | |

31. Oktober 1942

M e l d u n g vom 15. bis 31. Oktober 1941

Hochdruckversuche

| Werk | Flugbenzin | Autobenzin | Dieselloil | Freibenz | Heisöl | Paraffin | zusammen |
|-------------|------------|------------|------------|----------|--------|----------|----------|
| L e n a | 16628 | 482 | 11457 | 2845 | | | 25412 |
| Böhlen | - | 7982 | 8704 | 556 | | | 16842 |
| Magdeburg | - | 5077 | 6442 | 116 | | | 11635 |
| S e i t z | - | 3821 | 7709 | 244 | | 9661 | 21435 |
| Scholven | 8578 | - | - | 1403 | | | 9981 |
| Selsenberg | 12133 | - | - | 3116 | | | 15249 |
| Welheim | 1660 | - | - | 9580 | 3820 | - | 15060 |
| Pöhlitz | 12437 | - | - | 3626 | | | 16063 |
| Itzehendorf | - | 1168 | - | - | | | 1168 |
| | 45436 | 18530 | 33912 | 21486 | 3820 | 9661 | 132845 |

29174

Propan-Filter.

Erfahrungsmässig liegt die Temperatur im Gasraum des Filtergehäuses über dem Zellenfilter etwa 15 bis 20° höher als die Temperatur der Filterwanne, soweit sie mit der Propan-Schmieröl-Lösung gefüllt ist. Infolgedessen wird auch das Filter im Gasraum wärmer.

Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass die Flüssigkeit infolge des Siedens überall die gleiche Temperatur hat, dieser Temperatur wird auch der Gefässwand, soweit sie in die Lösung taucht, mitgeteilt. Der Temperaturverlauf nach aussen ist dann schematisch bei A in anliegender Skizze dargestellt.

Infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Gases und der geringen Wärmekapazität desselben, kann die Aussenwand bei B nicht auf - 40° gekühlt werden. Die Wand wird wesentlich wärmer, im Dauerbetrieb schätzungsweise - 15 bis - 20°. Von dieser relativ warmen Wand wird dauernd Wärme durch Strahlung an das Filter und hauptsächlich durch Leitung an das Gas abgegeben, siehe Temp. Bild B.

Falls es nun gelingt, eine wärmeundurchlässige Schicht oder eine wärmeaufnehmende Schicht zwischen Aussenwand und Filter zu legen, muss sich auch das Filter auf die Temperatur des verdampfenden Propan bringen lassen.

Ausser durch Zwischenschaltung eines doppelwandigen Schirmes um die Trommel, in dem Propan zur Verdampfung gebracht wird, kann man auch, wie in der beiliegenden Skizze dargestellt, ein saugfähiges Tuch über dem Filter anordnen, mit Propan besprühen und dadurch die Temperatur über dem Filter zuverlässig und zwangsläufig auf die Siedetemperatur herabsetzen. - Siehe Temp. Bild C - .

Etwas überschüssiges Propan könnte an den Seiten aufgefangen und im Kreislauf zurückgeführt werden.

Dieses Kühlpropan für den Temperaturschutz würde den Filtervorgang in keiner Weise beeinflussen.

gez. Goetze

1942/41
Anlage.

Propanfilter im Temp. Schmelz

Aussen-temp.

Propantiter in Temp. Schmelz

Ruhezeitemp.

Testzeit

G

B

40

E Temp. ...
 B ...
 C Temp. ...

491

Hochdruckversuche
Lu 558

27. Oktober 1941 Ps/K1

C y k l o h e x a n

Besprechung in Lu 558 am 27.10.1941

Anwesend:

Dr. Baumann
Dr. Seydel
Dr. Schmidt

Dr. Pier
Frl. Dr. Höring
Dr. Simon
Dr. Donath
Dr. Hirschberger
Dr. Peters

In Urdingen werden zur Herstellung von Cyclohexanol und Cyclohexanon aus Cyclohexan durch Oxydation mit Luft ca. 700 - 1000 Moto Cyclohexan gebraucht; das Verfahren ist angeblich geeignet, die bisher in Ludwigshafen ausgeübte Methode der Umsetzung von Phenol zu verdrängen.

Wegen der Herstellung der benötigten Mengen Cyclohexan aus Benzol hat Urdingen sich an Leuna gewandt und Leuna hat sich bereit erklärt, die Hydrierung durchzuführen. Da Ludwigshafen die Verfahren zur Herstellung der Superpolyamide aus Cyclohexanon entwickelt hat und außerdem wesentlich frachtgünstiger zu Urdingen liegt als Merseburg, soll geprüft werden, ob die 1000 Moto Cyclohexan im Hochdruck hergestellt werden können, nachdem die Kapazität der Hydrierapparatur in Lu 515 (Dr. Seidel) für 1000 Moto bei weitem nicht ausreicht.

Die Hydrierung von Benzol zu reinem Cyclohexan wird in Lu 515 zweistufig ausgeführt.

In der ersten Stufe wird das Benzol unter folgenden Bedingungen entschwefelt:

- 3 -

| | |
|--------------------|---|
| Druck | 40 bis 50 atü |
| Kontakt | 3510 |
| Ofen Volumen | 45 Ltr. Kontakt |
| Durchsatz | 3 tate = 2,8 kg/Ltr. Kat./Std. |
| Kreislaufgas | 100 m ³ /Std. = 0,8m ³ /kg Produkt |
| Temperatur | 300° durch Aufheizen des Einspritz- produktes mit Druckwasser einge- stellt |
| Kreislaufgaswäsche | mit Natronlauge |
| Produktwäsche | drucklos mit Natronlauge in Riesel- turm |

Die Hydrierung des entschwefelten Meibenzols erfolgt entweder unter Druck oder drucklos. Die Arbeitsbedingungen sind dabei:

| | I | II | III |
|----------------------------------|-------------------------|------------------------|--|
| Druck | 250 at | drucklos | 250 at |
| Kontakt | Nickel auf Silicagel | Nickel auf Bimstein | 8376-Tonerde-Wolfram- Nickel |
| Ofen Volumen | 360 Ltr. | 80 m ³ | 1,5 bis 3 m ³ |
| Durchsatz tate | 1,8 | 10 | 37 |
| " kg/Std. | 75 | 417 | 1540 |
| kg/Ltr. Kat./Std. | 0,21 | 0,0052 | 0,5 bis 1,0 |
| Kreislaufgas/Std. | 2400 m ³ | 7000 m ³ | ca 10 000 ^{x)} |
| m ³ /kg Produkt | 32 | 16,8 | 6,5 ^{x)} |
| Eingangstemperatur | 160° | 180° | 250° |
| Temp. Erhöhung durch RK-Wärme | 63° | 100° | wird durch Kaltgas niedrig gehalten |
| Max. Temperatur | ca 220° | 280° | ca 360° |

In der Spalte III sind zum Vergleich Zahlen angeführt, die voraussichtlich beim einstufigen Hydrieren mit sulfidischem Kontakt bei einer Produktion von 1000 Moto in Rechnung zu stellen sein werden.

Als Kriterium für die Reinheit des Cyclohexans wird in Lu 515 der Erstarrungspunkt von 5,6° C angesehen. Kleine Cyklo-

x) einschließlich Kaltgas.

- 3 -

- 3 -

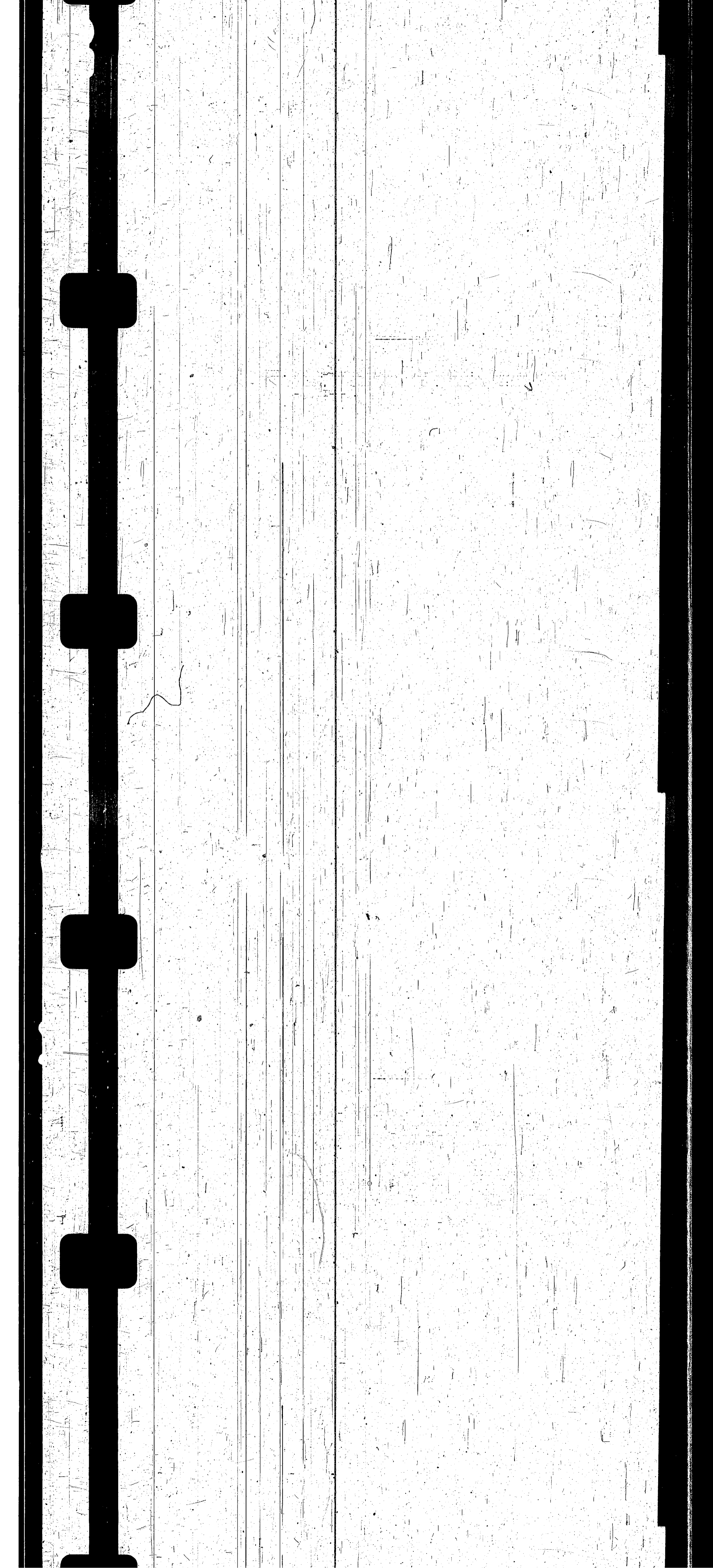
pentanmengen drücken den Erstarrungspunkt stark. Ein inzwischen durchgeführter (31.10.41) (Kleinversuch ergab ein Produkt mit 5° C Schmelzpunkt, das also ausreichend sein wird). Auch in 200 cm³ Ofen durchgeführte Versuche ergaben Produkte, deren spez. Gewicht, Brechungsindex und Schmelzpunkt mit Cyclohexan übereinstimmen.

Der Preis des Cyclohexans wurde mit 60 Pfennig/kg angegeben. Die Spesen für die Benzolhydrierung belaufen sich bei Dr. Seidel auf 10-12 RM/100 kg. Zum Vergleich wurde der Phenolpreis mit 74 - 75 Pfennig/kg angegeben.

pentamengen drücken den Erstarrungspunkt stark. Ein inzwischen durchgeführter (31.10.41)(Kleinversuch ergab ein Produkt mit 5°C Schmelzpunkt, das also ausreichend sein wird). Auch in 200 cm^3 Ofen durchgeführte Versuche ergaben Produkte, deren spez. Gewicht, Brechungsindex und Schmelzpunkt mit Cyclohexan übereinstimmen.

Der Preis des Cyclohexans wurde mit 60 Pfennig/kg angegeben. Die Speesen für die Benzolhydrierung belaufen sich bei Dr. Seidel auf 10-12 RM/100 kg. Zum Vergleich wurde der Phenolpreis mit 74 - 75 Pfennig/kg angegeben.

gez. Peters



Gasphase - Grossversuch 1939

Kammer 804

① Verarbeitung von Steinkohleverflüssigungs-
Mittelöl und Steinkohleteer-Mittelöl auf
aromatisches Benzin CV 2b und CV 5b
über Katalysator 7019 L 8.

~~8-22~~

Mitarbeiter: Dr. Hirschberger
Dr. Gering
Obering. Reichle
Dr. Gies
Dr. Löcker

gez. Dr. Süssenguth
gez. Dr. Simon.

- 2 -

Inhaltsübersicht.

| | Seite |
|---|-------|
| Zusammenfassung | 3- 5 |
| I. Zweck des Versuches | 6 |
| II. Versuchseinrichtung | 6-10 |
| III. Verarbeitungsgang | 10-11 |
| IV. Versuchsverlauf, Bilanzen und Produktunter- suchungen der Fahrperiode vom 2.8.39-28.9.39 mit Ausgangsprodukt von Steinkohleverflüssi- gungsmittelöl Scholven (CV 2b-Herstellung) | 11-37 |
| a.) Fahrbedingungen | 11-17 |
| b.) Versuchsverlauf, tägliche Untersuchungen, Tagesbilanzen | 17-22 |
| c.) Gesamtproduktbilanz der CV 2b-Herstellung | 23-24 |
| d.) Vergasungsbilanz und Gaslöslichkeiten | 25-27 |
| e.) Wärmebilanz und Wärmetönung | 28-30 |
| f.) Produktuntersuchungen | |

- 2 -

495

Inhaltsübersicht.

| | Seite |
|---|-------|
| Zusammenfassung | 3- 5 |
| I. Zweck des Versuches | 6 |
| II. Versuchseinrichtung | 6-10 |
| III. Verarbeitungsgang | 10-11 |
| IV. Versuchsverlauf, Bilanzen und Produktuntersuchungen der Fahrperiode vom 2.8.39-28.9.39 mit Ausgangsprodukt von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven (OV 2b-Herstellung) | 11-37 |
| a.) Fahrbedingungen | 11-17 |
| b.) Versuchsverlauf, tägliche Untersuchungen, Tagesbilanzen | 17-22 |
| c.) Gesamtproduktbilanz der OV 2b-Herstellung | 23-24 |
| d.) Vergasungsbilanz und Gaslöslichkeiten | 25-27 |
| e.) Wärmebilanz und Wärmetönung | 28-30 |
| f.) Produktuntersuchungen der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte (nach Tagesuntersuchungen) | 31-34 |
| g.) Untersuchung des Fertigbenzins OV 2b | 35-37 |
| V. Versuchsverlauf, Bilanzen und Produktuntersuchungen der Fahrperiode vom 28.9.1939-23.10.1939 mit Ausgangsprodukt von I.O. I-Steinkohleteer-mittelöl Raschig, Ludwigshafen; (OV 5b-Herstellung) | 38-61 |
| a.) Fahrbedingungen | 38-42 |
| b.) Versuchsverlauf, tägliche Untersuchungen, Tagesbilanzen | 43-47 |
| c.) Gesamtproduktbilanz der OV 5b-Herstellung | 48-50 |
| d.) Vergasungsbilanz und Gaslöslichkeiten | 51-54 |
| e.) Wärmebilanz und Wärmetönung | 54-55 |
| f.) Produktuntersuchung der Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte | 56-59 |
| g.) Untersuchung des Fertigbenzins OV 5b | 60-61 |
| VI. Kontaktbeschaffenheit | 62-64 |

10. Mai 1940/Pr.

Zusammenfassung.

Es wurde in Kammer 804 in einem Ofen von 760 Ltr. Reaktionsraum Steinkohleverflüssigungsmittelöl des Hydrierwerkes Scholven und Steinkohleteermittelöl (I.G. I-Teermittelöl) von Raschig-Ludwigshafen über Katalysator 7019 L 8 bei 300 Atm. auf 160er L-Benzin aromatisierend gespalten. Mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl konnte der Versuch über sieben Wochen praktisch ohne Störung durchgeführt werden, während bei Verwendung von Steinkohleteermittelöl bereits nach neun Tagen infolge Chlorkorrosion und dadurch verursachte Ablagerungen von erheblichen Mengen Eisensulfid und Ammonchlorid im Produktrückweg Regenerator-Luftkühler-Stagenwascher Störungen durch Verstopfungen auftraten.

Die in den nachfolgend beschriebenen Versuchen erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 mit den Hauptdaten zusammengestellt. Bei den mit Steinkohleteermittelöl erzielten Ergebnissen ist zu berücksichtigen, dass der Versuch infolge der erwähnten Störungen nur kurze Zeit gelaufen ist und dass bei der Produkteinspritzung von 1 Teil a-Mittelöl mit 2 Teilen b-Mittelöl das Gleichgewicht zwischen erzeugtem und zurückgeführten b-Mittelöl nicht hergestellt war.

- 4 -

- 4 -

Tabelle 1

| Ausgangsprodukt | Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven | Steinkohleteermittelöl Raschig Ludwigshafen |
|---|---|---|
| I. Betriebsbedingungen: | | |
| Reaktionsvolumen | 760 Ltr. | 760 Ltr. |
| Einspritzmenge/Stde. | 760 kg = 1,00 kg/Ltr. Kontakt und Stde. | 760 kg = 1,00 kg/Ltr. Kontakt und Stde. |
| Rückführverhältnis | 2 : 3 | 1 : 2 |
| Gesamtdruck Ofeneingang | 300 Atm. | 300 Atm. |
| H ₂ -Partialdruck im Ofeneingangsgas | 240 Atm. | 265 Atm. |
| Gesamtgas/kg Einspritzung | 2,6 cbm | 2,6 cbm |
| Durchschnittstemperatur im Ofen | 26,8 MV = 507°C | 26,8 MV = 507°C |
| Waschlmenge/1000 cbm Gas | 600 Ltr. | 800 Ltr. |
| II. Betriebsergebnisse: | | |
| Benzinleistung -160°C | 0,28-0,30 | 0,18 |
| Benzinkonzentration % | 28-32 | 20 |
| % C-Vergasung bez. auf Benzin + Vergasung | 21 | 24 |
| H ₂ -Verbrauch/t Benzin (15°C, 735 mm) | 720 cbm | 920 cbm |
| III. Benzin-Eigenschaften: | | |
| Spez. Gew. bei 20°C | 0,794 | 0,810 |
| Anilinpunkt I °C | -5,8 | -20,0 *) |
| Anilinpunkt II °C | +49,0 | +49,2 |
| % Aromaten 1. Benzin | 53 | 66 |
| % -100°C i. Benzin | 27-35 | 26 |
| Endpunkt des Benzins °C | 160-168 | 168 |
| Oktan-Zahl Mot. Meth. | 76,5 | 81,5 |
| M. M. + 0,12 Pb | 90,0 | 91,0 |
| Res. Methode | 88,0 | 97,0 |
| R. M. + 0,12 Pb | 99,0 | 110,0 |

*) in Mischung mit Kahlbaubenzin bestimmt

- 5 -

Die erzeugten Benzine aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit 53 % Aromaten (= CV 2b) und aus Steinkohleteermittelöl mit 66 % Aromaten (= CV 5b) erwiesen sich in praktischen Motorversuchen dem handelsüblichen C 1-Kraftstoff mit Oktanzahl 100 überlegen, CV 5b in noch stärkerem Masse als CV 2b. Die Produkte sind daher als Hochleistungskraftstoffe für Spezialzwecke besonders geeignet.

Der für die Herstellung der Produkte verwendete Kontakt 7019 L 8 in Form von sehr porösen Kontaktkörnern hat die nach Kleinversuchen erwarteten Ergebnisse erreicht. Seine mechanische Haltbarkeit war aber, wie der Ausbaubefund bei Abbruch der Versuche ergeben hat, nicht ganz genügend. Durch die inzwischen erreichte Herstellung des Kontaktes in Form der üblichen kompakten zylinderförmigen Presslinge ist jetzt auch in dieser Beziehung eine zufriedenstellende Lösung gefunden worden. Mit diesem neuen 7019 Kontakt werden seit Ende Januar 1940 in unserer Grossapparatur ca. 300 Moto CV 2b - Sonderkraftstoff fabrikationsmässig hergestellt.

Die Versuche kamen in der Zeit vom 1.8.1939 - 25.10.1939 zur Ausführung.

gez. Süßenguth

gez. Simon.

Mitarbeiter: Dr. Hirschberger
Dr. Gasing
Obering. Raichle
Dr. Gieg
Dr. Lückner

I. Zweck des Versuches.

Nach Versuchen im Einzylinder hatte das im November und Dezember 1938 in Kammer 501 hergestellte aromatenreiche Benzin -180°C, CV 2a, (Bericht Dr. Simon, Scheer, Hirschberger) nicht die erwartete hohe Leistung im Magerungsgebiet wie das handelsübliche Oktanzahl 100-Benzin. Einzylinder-Versuche mit Benzinen vom Endpunkt 140°C und 160°C zeigten, dass bei 160°C-Benzin ein Maximum der Leistung liegt und dass die Leistung des 160er-Benzins diejenige des Oktanzahl 100-Kraftstoffes übersteigt. Für motorische Grossversuche und für die Flugerprobung sollten nun

I. Zweck des Versuches.

Nach Versuchen im Einzylinder hatte das im November und Dezember 1938 in Kammer 501 hergestellte aromatenreiche Benzin -180°C, CV 2a, (Bericht Dr. Simon, Scheer, Hirschberger) nicht die erwartete hohe Leistung im Magerungsgebiet wie das handelsübliche Oktanzahl 100-Benzin. Einzylinder-Versuche mit Benzinen vom Endpunkt 140°C und 160°C zeigten, dass bei 160°C-Benzin ein Maximum der Leistung liegt und dass die Leistung des 160er-Benzins diejenige des Oktanzahl 100-Kraftstoffes übersteigt. Für motorische Grossversuche und für die Flugerprobung sollten nun über Katalysator 7019 grössere Mengen 160er Benzin (CV 2b) hergestellt werden.

Gleichzeitig sollte die in unserem 500er Ofen (800 Ltr. Kontaktraum) zur Ausführung kommende Produktion als halbertechnische Vorstufe für die spätere Durchführung der Aromatisierung im Grossbetrieb dienen. Es wurde deshalb in der Hauptfahrzeit mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven und nur kurze Zeit zur Klärung prinzipieller Fragen der Benzinqualität mit Steinkohleteermittelöl als Ausgangsprodukt gefahren.

II. Versuchseinrichtung.

Der Versuch wurde in der neu erstellten Sumpphase-Apparatur für 700 Atm. ausgeführt, da die vorhandene 300 Atm.-Gasphase-Apparatur für andere Zwecke benötigt wurde. Die Apparatur wurde weitestgehend unverändert benutzt, lediglich wurde anstelle des Sumpphase-Gasvorheizers ein elektrischer Vorheizer und in den 12 m langen 850/600 mm Ø Sumpphase-Reaktionsofen

von 955 Ltr. Inhalt ein Kontaktrohr mit 5 Blenden für festen Kontakt eingebaut, sodass sich hierdurch der Reaktionsraum auf 770,5 Ltr. erniedrigte. Die Abstrahlungsverhältnisse im Regenerator und Ofen sind natürlich in der nur bei 300 Atm. gefahrenen 700 Atm.-Apparatur anders als in der normalen 300 Atm.-Anlage.

Im Einzelnen ist die benutzte Apparatur aus der anliegenden Zeichnung HSK 4529 d-4/1975 d zu ersehen. Die Hauptdaten der einzelnen Hochdruck-Apparaturen waren folgende:

- 1.) Röhre mit 20 stü Dampf betriebene Vorheizschlange 44,5/24 mm ϕ 12 m lang, Inhalt 55 Ltr., Heizfläche 13 m²; der Einbau dieser Schlange bezweckte eine Entlastung des Vorheizers durch Aufheizung des Ofeneingangsgases auf etwa 100^oC;
- 2.) ein Regenerator 850/600 mm ϕ 12 m lang, 127 Röhre 18/10 mm ϕ , mittlere Heizfläche 61,3 m²; Strömungsquerschnitt im Aussenbündel 279 cm², im Innenbündel 100 cm²;
- 3.) ein elektrischer Vorheizer 6 Röhre 48,25/24 mm ϕ 10,1 m lang + 10 Röhre 44,5/24 mm ϕ 10,1 m lang, innere Heizfläche gesamt 12,2 m²;
- 4.) ein Ofen 850/600 mm ϕ 12 m lang mit durch 5 Blenden unterteiltem Kontaktrohr mit 5 Kaltgaszuführungen. Reaktionsvolumen 770,5 Ltr., Produktweg von oben nach unten;
- 5.) ein Luftkühler 24 mm lichter ϕ , 70 m lang, berippte Kühlfläche 142 m²;
- 6.) ein Stagenkühler 24 mm lichter ϕ , mittlere Kühlfläche 43 m²;
- 7.) ein liegender Produktabstreifer, Inhalt 600 Ltr.;

STILLE ARBEIT

2. Aromatische Kohlenwasserstoffe in Hydrierprodukten.
Aromatic hydrocarbons in hydrogenation products.

Prüf. Nos. 500 - 503

Hochdruckversuche
H1/Lu 558.

29. Mai 1940/Pr.

Aromatische Kohlenwasserstoffe in Hydrierprodukten.

I. Über die Isolierung reiner Verbindungen aus Hydrierprodukten ist verhältnismässig wenig veröffentlicht worden.

Durch Feinfraktionierung und Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur wurde festgestellt, dass hydrierter Schmelztee in den niedrigsiedenden Fraktionen überwiegend offenkettige gesättigte und wenig ungesättigte Verbindungen, mit steigender Siedetemperatur Hydroaromaten und Naphthene und schliesslich bei 165-175°C Siedetemperatur reine Aromaten enthält (Winter, Mönig, Glückauf 75 (1939), 907). Zu ähnlichen Ergebnissen kam Ando (J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 11, 1938, 12).

(2)

Aromatische Kohlenwasserstoffe in Hydrierprodukten.

I. Über die Isolierung reiner Verbindungen aus Hydrier-
produkten ist verhältnismässig wenig veröffentlicht worden.

Durch Feinfraktionierung und Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur wurde festgestellt, dass hydrierter Schwelteer in den niedrigsiedenden Fraktionen überwiegend offenkettige gesättigte und wenig ungesättigte Verbindungen, mit steigender Siedetemperatur Hydroaromaten und Naphthene und schliesslich bei 165-175°C Siedetemperatur reine Aromaten enthält (Winter, Mönnig, Glückauf 75 (1939), 907). Zu ähnlichen Ergebnissen kam Ando (J. Soc. chem. Ind., Japan (Suppl.) 41 und 42) bei der Hydrierung von Tieftemperaturteer und Kreosotöl.

Winter und Free (Öl und Kohle 13, 670) hydrierten ebenfalls Schwelteer und konnten folgendes feststellen: Bei der Feinfraktionierung des erhaltenen Benzins wurden bei 35°, 39-40°, 60-65° und 65-70°C verhältnismässig grosse Ausbeuten erhalten, die darauf schliessen lassen, dass es sich dabei um mehr oder minder verunreinigte Individuen handelt. In diesem Temperaturgebiet ist der Schwelteer durch seinen Gehalt an gesättigten und ungesättigten Gliedern der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Aceton, Mercaptan und Sulfide gekennzeichnet. Die Paraffine werden durch die Hydrierung nicht angegriffen, die niedrigsten Glieder bis Butan und Methylbutan gehen in die Hydriergase. Ein Teil der Verbindungen des Schwelteeres entsteht erst durch die lang an-

167081

haltende Fraktionierung. In das Gebiet von 35,5-65° fällt Pentan (Siedepunkt 35°). n-Hexan (Siedepunkt 68,95°) wurde nachgewiesen. Die im Schmelteer vorhandenen offenkettigen, niedrigsiedenden Olefine wie Äthylen, Trimethyläthylen, Propylen, Butylen, Penten und Cyklopenten wurden durch die Hydrierung in Paraffine umgewandelt und finden sich als solche entweder in den Hydriergasen oder im Benzin. Ebenfalls findet sich das Aceton in dieser Fraktion, das durch die Hydrierung auch nicht verändert worden ist. Weiter ist die Gegenwart von Cyklopentan wahrscheinlich. Die Fraktionen zwischen 60° und 105° enthalten an Paraffinen Hexane, Heptane und Octane, an Naphthenen vor allen Dingen Methylcyklopentan und Cyklohexan, ausserdem auch Aromaten wie Benzol, Di- und Tetrahydrobenzol. Vor allen Dingen besteht die Fraktion 95-100° hauptsächlich aus Cyklohexan (Siedepunkt 80,8°). Die Fraktionen zwischen 100° und 165° enthalten weniger Paraffine, aber mehr Naphthene, hydroaromatische Kohlenwasserstoffe und Aromaten. Die Paraffine bestehen aus Heptan, Octan, Nonan, Dekan und höheren Gliedern. Von den Naphthenen sind hauptsächlich die Heptanaphthene und Octanaphthene zu nennen wie 1,3-Dimethylhexamethylen und 1,1-Dimethylhexamethylen. Von den Nonanaphthenen ist wahrscheinlich das Hexahydroseudocumol vorhanden. Enthält der Ausgangsschmelteer Methylencyklohexan, so ist die Bildung von Toluol und Hexahydrotoluol bei der Hydrierung möglich. Ferner wurden gefunden Xylole, Trimethylbenzol, Äthylmethylbenzol und Propylbenzol sowie ihre Hydroverbindungen. In erster Linie kommen nach der Lage der Siedepunkte, spezifischen Gewichte und Refraktion Xylole, Pseudocumol und Cumol in Betracht

Schliesslich sind auch Phenole und Hydrophenole vorhanden. Die Fraktionen von 160-200° enthalten ganz geringe Mengen Paraffine (Nonan-Tridecan) gegenüber den in grösseren Mengen vorhandenen Olefinen, partiell hydrierten aromatischen und hydroaromatischen Verbindungen und anderen Kohlenwasserstoffen. Von den Naphthenen können Deca-, Undeca- und Dodecanaphthene angeführt werden. Von reinen Aromaten sind Cumaron und Hydrinden bzw. ihre Hydroderivate zu nennen. Phenol ist nicht anwesend, wohl aber Kresole, Xylenole und Durenone sowie ihre Hydroderivate.

Hall und Cawley (J. Soc. chem. Ind. 56, Trans. 303) stellten fest, dass beim hydrierenden Cracken von Tieftemperaturteer mit zunehmender Wasserstoffbehandlung die Menge der Naphthene auf Kosten der Aromaten zunimmt, während die Menge der Paraffine unverändert bleibt. Die Menge der entstehenden Paraffine, Naphthene und Aromaten ist abhängig vom Katalysator.

| | Molybdän auf Tonerdegel | gekörnter Katalysator |
|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Aromatische KW in Gew. % | 27 | 2 |
| Naphthenische " " " " | 66 | 50 |
| Paraffinische " " " " | 7 | 48 |

Die Fraktionen bis 200° des mit Mo-Katalysator auf Tonerdegel erhaltenen Benzins wurden auf die darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe untersucht. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht der dabei gefundenen Verbindungen:

| Fraktion | Paraffine | Naphthene | Aromaten |
|----------|-------------|-----------|----------|
| Bis 25° | 100% Butane | - | |

| Fraktion | Paraffine | Naphtene | Aromaten |
|----------|----------------|--|---|
| Bis 25° | 100% Butane | - | - |
| 25-40° | 100% Pentane | Spuren | - |
| 40-55° | 90% Hexane | 10% Cyklopentane | - |
| 55-75° | 60% Hexane | 40% " u. Methylcyklopentane | - |
| 75-85° | 35% Heptane | 65% Cyklohexan | Benzol |
| 85-95° | 10% " | 90% " , Methylcyklohexan, Dimethylcyklopentane | |
| 95-105° | 5% " | 95% Methylcyklohexan | - |
| 105-115° | 5% " u. Oktane | 95% Dimethylcyklohexane | Toluol |
| 115-120° | | - | - |
| 120-125° | 8% Oktane | 92% Äthyl- und Dimethylcyklohexane | - |
| 125-130° | | | - |
| 130-135° | 5% Nonane | 95% Äthyl- und Trimethylcyklohexane | Äthylbenzol, o-, m- und p-Xylol. Die beiden letzteren im Überschuss |
| 135-140° | | | |
| 140-145° | - | 100% Propyl- und Methyl-Äthylcyklohexan | Cumol, n-Propylbenzol |
| 145-150° | - | | |
| 150-155° | - | 100% Butyl, Diäthyl u. Methylpropylcyklohexan, dicyklische Naphtene, z. B. Oktahydrinden, Dekalin | n-Propylbenzol, Äthyltoluole, Mesitylen, Pseudocumol |
| 155-165° | - | | |
| 160-165° | - | 100% Naphtene wie oben | Mesitylen, Butylbenzole, dicyklische Verbindungen z.B. Hydrinden |
| 165-170° | - | | |
| 170-175° | - | 100% Naphtene mit 5 C-Atomen ausserhalb des Cyklohexan-Rings, Dekalin und isomere Kohlenwasserstoffe | Cymol, Propyltoluole, Hamimellit, n-Butylbenzol, Diäthylbenzole, kondensierte Ringverbindungen. |
| 175-180° | - | | |
| 180-185° | - | Kohlenwasserstoffe | Butyltoluole, Amylbenzole, Tetramethylbenzole u. wahrenscheinal. Tetralin |
| 185-190° | - | | |
| 190-195° | - | Kohlenwasserstoffe | Prehnitol, n-Amylbenzol, Naphtalin |
| 195-200° | - | | |
| 200-205° | - | - | - |
| 205-210° | - | - | - |

gez. Henkels

Abdruckversuche
Lm. 558

Ab schrift!

Frankfurt/Main, den 29.5.1940
Mummstr.7.

Sehr geehrter Herr Dr. Pier!

Noch unter dem Eindruck unserer gestrigen Besprechung, die für mich so viel Anregendes bot, möchte ich mir erlauben, Ihnen für die so lebenswürdige Aufnahme nochmals zu danken. Ich hoffe, dass sich unsere Angelegenheit zur beiderseitigen Zufriedenheit entwickeln wird, insbesondere bin ich gespannt auf die Versuche mit den Proben, die Sie mir freundlichst zukommen lassen wollen.

Abdruckversuche
L. 558

A b s c h r i f t !

Frankfurt/Main, den 29.5.1940
Mummstr.7.

Sehr geehrter Herr Dr. Pier!

Noch unter dem Eindruck unserer gestrigen Besprechung, die für mich so viel Anregendes bot, möchte ich mir erlauben, Ihnen für die so liebenswürdige Aufnahme nochmals zu danken. Ich hoffe, dass sich unsere Angelegenheit zur beiderseitigen Zufriedenheit entwickeln wird, insbesondere bin ich gespannt auf die Versuche mit den Proben, die Sie mir freundlichst zukommen lassen wollen.

Die gewünschte Probe "Edeleanu residus" werde ich morgen absenden.

Mit verbindlichsten Grüßen

Ihr sehr ergebener

gez. Bengen.

30. Mai 1940
64 647

TITEL SEITE

3. Polycyclische feste Aromaten aus Hydrierprodukten.
Polycyclic solid aromatics from hydrogenation products.

Frankf. Nos. 504 - 512

Polyoyklische feste Aromaten
.....

504

aus Hydrierprodukten.
.....

Patentzusammenfassung.

Die technische Gewinnung reiner mehrkerniger Kohlenstoffverbindungen, wie Naphthalin, Anthracen, Pyren und dergl., die als Ausgangsstoffe für die organisch-chemische Synthese geeignet sind, war bisher - abgesehen von der synthetischen Darstellung - beschränkt auf die Isolierung aus dem Steinkohlenhohtemperaturteer, dem einzigen Rohmaterial, in dem sie in genügender Menge vorhanden und aus dem sie leicht gewinnbar sind. Die bisherigen Verfahren beruhen darauf, das in dem Steinkohlenteer vorliegende Gemisch dieser Stoffe durch Destillation, Kristallisation, selektive Lösung oder chemische Methoden, wie z.B. Behandlung mit Schwefelsäure oder Kalischmelze, zu zerlegen. Soweit es sich um Verbindungen mit bis zu 3 Kernen handelt, ist diese Isolierung reiner Stoffe verhältnismässig einfach und wird seit langen Jahren in grosstechnischem Masse wirtschaftlich durchgeführt. So lassen sich beim Steinkohlenteer aus dem Leicht- und Mittelöl einheitliche reine Stoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Carbonsäure, durch Fraktionierung abscheiden. Bei den hochsiedenden Steinkohlenteerölen scheiden sich kristallisierte Stoffe schon aus Fraktionen mit weiten Siedegrenzen ab. Mit steigendem Siedepunkt nimmt der Gehalt an einheitlichen Verbindungen ab und die Isolierung wird schwieriger; beispielsweise kristallisieren aus dem Steinkohlenteermittelöl rund 30% fester Stoffe und zwar

- 2 -

- 2 -

nur Naphthalin aus, beim Schweröl betragen die festen Ausscheidungen nur 20% und beim Anthracenöl nur noch 5% und sind nur durch mehrfaches Umkristallisieren und auch dann nur zum Teil

505

nur Naphthalin aus, beim Schweröl betragen die festen Ausscheidungen nur 20% und beim Anthracenöl nur noch 5% und sind nur durch mehrfaches Umkristallisieren und auch dann nur zum Teil in reine Stoffe zu zerlegen.

Die Gewinnung der höhermolekularen Verbindungen mit 4 und mehr Ringen ist aber mit erheblichen technischen und wirtschaftlichen Schwierigkeiten verknüpft. Die technischen Schwierigkeiten liegen einmal in den hohen Siedepunkten dieser Stoffe begründet, die so hoch sind, dass die Pech- und Asphaltstoffe, aus denen sie herausdestilliert werden müssen, sich bereits unter Koksbildung zersetzen, wodurch die Ausbeute an den die 4-kernigen Verbindungen enthaltenden Destillaten vermindert und die Gewinnung mehr als vier Kerne enthaltender Verbindungen praktisch unmöglich wird. Ferner werden mit zunehmender Molekülgrösse die Unterschiede in der Löslichkeit und im chemischen Verhalten zwischen den einzelnen Verbindungen geringer, so dass auch die weitere Zerlegung der Destillate gegenüber der Gewinnung der bis zu 3 Kerne enthaltenden Verbindungen sehr wesentlich erschwert wird. Die wirtschaftlichen Schwierigkeiten liegen darin, dass die Gewinnung der 4- und mehrkernigen Verbindungen an die durch mannigfache Voraussetzungen örtlich, mengenmässig und preismässig beschränkte Rohstoffbasis des Steinkohlenhochtemperaturteeres gebunden ist und dass zur Gewinnung einer kleinen Ausbeute von wenigen Zehntel eines Prozents grosse Mengen der wertvollen Teersubstanz in wertlosen oder nur in kleinen Mengen absetzbaren Pechkoks umgewandelt werden.

Auch in anderen durch rein thermische Behandlung bituminöser Stoffe gewonnenen Produkten als Steinkohlenteer sind

die genannten mehrkernigen Verbindungen nur in sehr geringer Menge vorhanden, sodass ihre Isolierung, soweit sie überhaupt möglich ist, sehr umständlich und teuer ist.

Um die hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen der genannten Art in einfacher und billiger Weise und in grösserer Menge herzustellen, bzw. ihre Gewinnung überhaupt erst zu ermöglichen, geht man ^{von} Druckhydrierungsprodukten bituminöser Stoffe, insbesondere von Steinkohle und Steinkohlenteer oder dessen Bestandteilen, aber auch von anderen Kohlen, Torf, Ölschiefer, Holz, Lignien oder Teeren oder von Mineralölen, namentlich solchen, die schon von vornherein Verbindungen cyclischer Natur enthalten, oder deren Umwandlungsprodukten oder von rezenten oder fossilen Harzen oder Balsamen aus. Man hatte zwar gelegentlich beobachtet, dass solche Druckhydrierungsprodukte auch cyclische Verbindungen enthalten können, doch hat man nur nieder-

- 3 -

die genannten mehrkernigen Verbindungen nur in sehr geringer Menge vorhanden, sodass ihre Isolierung, soweit sie überhaupt möglich ist, sehr umständlich und teuer ist.

Um die hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen der genannten Art in einfacher und billiger Weise und in grösserer Menge herzustellen, bzw. ihre Gewinnung überhaupt erst zu ermöglichen, geht man ^{von} Druckhydrierungsprodukten bituminöser Stoffe, insbesondere von Steinkohle und Steinkohlenteer oder dessen Bestandteilen, aber auch von anderen Kohlen, Torf, Ölschiefer, Holz, Lignien oder Teeren oder von Mineralölen, namentlich solchen, die schon von vornherein Verbindungen cyclischer Natur enthalten, oder deren Umwandlungsprodukten oder von rezenten oder fossilen Harzen oder Balsamen aus. Man hatte zwar gelegentlich beobachtet, dass solche Druckhydrierungsprodukte auch cyclische Verbindungen enthalten können, doch hat man nur niedermolekulare Verbindungen mit bis zu 3 Ringen feststellen können, wie z.B. Anthracen und Carbazol.

1933 wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass die hochsiedenden Druckhydrierungsprodukte der genannten bituminösen Rohstoffe Kohlenstoffverbindungen mit 4 und mehr Ringen in sehr erheblichen Mengen enthalten.

Aus den hochsiedenden Anteilen der Hydrierprodukte werden die cyclischen Kohlenstoffverbindungen gegebenenfalls nach Abtrennung der Asphalte und/oder Paraffine auf physikalischem oder chemischen Wege abgetrennt.

Die Vorteile des neuen Verfahrens liegen zunächst darin, dass es von weit verbreiteten, billigen Rohstoffen ausgeht. Die Produkte der Druckhydrierung sind hochwertige Öle, wegen deren Gewinnung das Verfahren allein schon wertvoll ist.

- 4 -

Die Gewinnung wird nicht durch wertlose Nebenprodukte verteuert. Die Gesamtmenge der organischen Substanz wird in wertvolle Verbindungen übergeführt, nämlich einerseits in die chemisch verwertbaren einheitlichen, mehrkernigen Verbindungen und andererseits in hochwertige Produkte, die als Treibstoffe usw. verwertet werden können, während bei den bekannten destruktiven Methoden in erster Linie koksartige Rückstände, die nur mit ihrem Heizwert bewertet werden können, entstehen. Bei der hohen Ausbeute an Druckhydrierungsprodukt, bezogen auf das Ausgangsmaterial, z.B. bei Kohle ca. 90 % verwertbare Kohlenstoffverbindungen, genügt schon eine verhältnismässig kleine prozentuale Ausbeute an mehrkernigen Verbindungen, um grosse Mengen dieser zu produzieren.

Der Abbau solcher bituminöser Rohstoffe, die ihrer chemischen Natur nach hochpolymere und hochkondensierte, cyclische Substanzen darstellen, wie z.B. Kohlen, Torf, Lignin, Crackrückstände, Braunkohlenteere, kann nach dem vorliegenden Verfahren in viel schonenderer Weise und unter weitgehender Erhaltung der aromatischen Grundstruktur der Rohstoffe durchgeführt werden, als bei den bisher bekannten rohen, rein thermischen Gewinnungsmethoden. Durch Variation der Reaktionsbedingungen der Druckhydrierung, wie Druck, Temperatur, Aufenthaltszeit und Katalysator, kann die Bildung der mehrkernigen Verbindungen weitgehend beeinflusst werden, z.B. in der Weise, dass bestimmte Molekülkonfigurationen zu niedrig siedenden Verbindungen aufgespalten werden, andere dagegen erhalten bleiben, oder dass Ringsysteme aus offenkettigen Verbindungen neu gebildet werden; z.B. können durch Anwendung mässiger Temperatu-

ren hochmolekulare Verbindungen mit mehreren Benzolkernen erhalten werden. Je nach der Wahl der Temperatur und des Wasserstoffpartialdruckes können die Benzolringe in dehydriertem Zustande als rein aromatische Verbindungen oder in mehr oder weniger weit hydriertem Zustand erhalten werden. Gegenüber der Gewinnung von cyclischen Verbindungen aus dem Steinkohlenteer, die nur eine Isolierung schon vorhandener Stoffe darstellt, handelt es sich bei dem angegebenen Verfahren um eine Neubildung solcher Verbindungen.

Um die Ausbeute an mehrkernigen Kohlenstoffverbindungen noch zu erhöhen, werden die Druckhydrierungsprodukte dehydriert und die zu gewinnenden Verbindungen aus den Dehydrierungsprodukten auf physikalischem oder chemischem Wege abgetrennt.

Aus dem Druckhydrierungsprodukt sind zunächst etwa noch beigemischte feste Bestandteile und gegebenenfalls Asphaltstoffe abzuscheiden. Dies erfolgt z.B. durch Filtration oder Zentrifugieren, durch Extraktion, gegebenenfalls auch durch Destillation.

Die hochsiedenden Hydrierungsprodukte werden nun, zweckmässig in Fraktionen mit geeigneten Siedegrenzen, der Dehydrierung unterworfen. Hierdurch werden die Hydroverbindungen in die cyclischen, z.B. aromatischen Grundkörper zurück- bzw. übergeführt, die von Natur aus hohe Schmelzpunkte und ausgeprägtes Kristallisationsvermögen haben und die sich leicht durch fraktionierte Kristallisation in die gewünschten reinen Stoffe zerlegen lassen. Die Ausbeute an cyclischen Kohlenwasserstoffen lässt sich hierbei u.U. noch dadurch erhöhen, dass die Dehydrierung unter so scharfen Bedingungen vorgenommen wird, dass an

dem aromatischen Kern befindliche Seitenketten abgespalten werden.

dem aromatischen Kern befindliche Seitenketten abgespalten werden.

Die Dehydrierung kann durch Erhitzen auf 400-700°C oder auf katalytischem Wege vorteilhaft in Gegenwart von Wasserstoff und unter erhöhtem oder vermindertem Druck erfolgen. Als Katalysatoren kommen Metalle oder deren Verbindungen, die auf Trägern aufgetragen sein können, in Betracht. Die Dehydrierung kann auch durch Behandlung mit Wasserstoff bindenden Mitteln, wie Luft, Schwefel oder Halogene erfolgen.

Die erhaltenen Dehydrierungsprodukte enthalten die zu gewinnenden Verbindungen, wie z.B. Picen, Fluoranthren, Phenanthren, Anthracen, Fluoren, Pyren und Chrysen in leicht kristallisierbarer Form; sie können z.B. nach den bei der Teerverarbeitung üblichen Methoden, z.B. durch fraktionierte Kristallisation, die gegebenenfalls durch vorherige oder zwischendurch erfolgte Redestillation erleichtert wird, durch Verwendung von Lösungsmitteln oder durch chemische Methoden, die auf spezifischen Reaktionen der einzelnen, zu gewinnenden Körper beruhen, z.B. Kalischmelze, Sulfurierung und dergl. erhalten werden.

Ein weiterer sehr wesentlicher Vorteil des neuen Verfahrens ist darin zu sehen, dass die gewonnenen Substanzen in reinerer Form, vor allem frei von sauerstoff-, stickstoff- und schwefelhaltigen Verunreinigungen erhalten werden, während diese bei den bekannten Verfahren meist in grösseren Mengen vorhanden sind und eine komplizierte und umständliche Feinreinigung erfordern und die Verwendung der Produkte für Synthesen ausserordentlich erschweren.

Die mehrkernigen Kohlenstoffverbindungen können auch dadurch gewonnen werden, dass man aus den Druckhydrierungsprodukten die Asphalte bzw. die asphaltartigen Stoffe durch Lösungs-, Fällungs- oder Adsorptionsmittel abscheidet, die abgeschiedenen Stoffe einer Destillation unterwirft und aus den Destillaten auf physikalischem oder chemischem Wege die mehrkernigen Verbindungen gewinnt.

In manchen Fällen ist es hierbei vorteilhaft, wenn man die in der oben beschriebenen Weise abgetrennten Asphalte bzw. asphaltartigen Stoffe durch eine schonende Druckhydrierung bei möglichst niedriger Temperatur, z.B. von 300-400°C, und unter hohem Druck Wasserstoff angelagert, das erhaltene Hydrierungsprodukt von etwa noch vorhandenen restlichen Asphaltstoffen befreit, dann dehydriert und auf physikalischem oder chemischem Wege in reine kristallisierte, höhermolekulare,

Die mehrkernigen Kohlenstoffverbindungen können auch dadurch gewonnen werden, dass man aus den Druckhydrierungsprodukten die Asphalte bzw. die asphaltartigen Stoffe durch Lösungs-, Fällungs- oder Adsorptionsmittel abscheidet, die abgetrennten Stoffe einer Destillation unterwirft und aus den Destillaten auf physikalischem oder chemischem Wege die mehrkernigen Verbindungen gewinnt.

In manchen Fällen ist es hierbei vorteilhaft, wenn man die in der oben beschriebenen Weise abgetrennten Asphalte bzw. asphaltartigen Stoffe durch eine schonende Druckhydrierung bei möglichst niedriger Temperatur, z.B. von 300-400°C, und unter hohem Druck Wasserstoff angelagert, das erhaltene Hydrierungsprodukt von etwa noch vorhandenen restlichen Asphaltstoffen befreit, dann dehydriert und auf physikalischem oder chemischem Wege in reine kristallisierte, höhermolekulare, mehrkernige Verbindungen zerlegt wird.

Ferner ist es möglich, die einheitlichen Verbindungen in guter Ausbeute zu gewinnen, wenn man die Druckhydrierungsprodukte oder deren Fraktionen ganz oder teilweise von Asphalten und asphaltartigen Stoffen und vorteilhaft auch von etwa vorhandenem Paraffin befreit, die so vorbehandelten Produkte unter Zusatz von Metallen oder von kondensierend bzw. polymerisierend wirkenden Mitteln destilliert und aus den gereinigten Druckhydrierungsprodukten die einheitlichen, insbesondere mehrkernigen Verbindungen auf physikalischem oder chemischem Wege abscheidet. Die Reinigung der Druckhydrierungsprodukte kann auch mit Adsorptionsmitteln, zweckmässig in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie heissem Alkohol oder Ketonen sowie haloge-

nisierten Kohlenwasserstoffen oder mit Säure oder Kondensationsmitteln durchgeführt werden.

Anfang 1936 entdeckte man bei der zersetzenden Destillation des Hydrierabschlammes 1,12-Benzoperylen und Coronen.

Bei der Destillation des Abschlammes erhält man aus den verhältnismässig niedrig siedenden Fraktionen Carbazol und Pyren. Die Gewinnung höher kondensierter Ringe erfolgt aus den nachfolgenden Fraktionen; die zweckmässig unter noch höherem Vakuum gewonnen werden. Aus diesen Fraktionen erhält man dann zunächst Pyrenderivate mit 1 oder mehreren Methylgruppen, beispielsweise 4-Methylpyren vom Schmelzpunkt 143° und Dimethylpyren. Bei der weiteren Destillation tritt eine starke Überhitzung des Blaseninhalts ein, die von einer Gasbildung begleitet ist und bei zu grosser Energiezufuhr sehr stürmisch verlaufen kann. Nach Beendigung der Gasbildung werden engsiedende Fraktionen hergestellt, aus denen fast reines 1,12-Benzoperylen und Coronen gewonnen werden.

Das 1,12-Benzoperylen bildet schwachgelblich grüne Kristalle, die bei 271-273° schmelzen. Die Lösungen dieser Verbindung in organischen Lösungsmitteln fluoreszieren blau. Die Verbindung löst sich schon in konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe. Das Pikrat des Benzoperylens ist violett bis dunkelbraun und schmilzt bei 268-270°.

Coronen bildet blaugelbe derbe Nadeln, die bei 430-432° (korr.) schmelzen. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluoreszieren blau; es bildet ein dunkelrotes Pikrat.

- 9 -

Es wurde weiterhin ermittelt, dass diese Stoffe in ähnlicher Weise aus Crackrückständen, Kohleextrakten, Braunkohlen und Pechen zu erhalten sind.

Die beschriebenen Gewinnungsverfahren eröffnen der organisch-chemischen Industrie grundsätzlich neue Entwicklungsmöglichkeiten der Synthese dadurch, dass bereits bekannte 4- und mehrkernige Verbindungen in grösserer Menge und Reinheit und wesentlich billiger zur Verfügung stehen und ausserdem neue, bisher technisch unzugängliche oder überhaupt unbekannte Ringsysteme, gewinnbar sind. Die durch die schonende Gewinnung bewirkte weitgehende, und erforderlichenfalls auch variierebare, Erhaltung der Seitenketten gibt die Möglichkeit, eine grosse Anzahl von alkylierten mehrkernigen Verbindungen leicht zugänglich zu machen, die bisher nur durch komplizierte Synthesen, z.B. nach dem Aluminiumchlorid-Verfahren erhältlich waren.

gez. Göhre

Hochdruck - Druck.

Abteilung Ole, Berlin.

Hg/Lu.558

27. Mai 1940/E

Estnische Ölproben.

Wir bestätigen unser heutiges Fernschreiben (s. Anlage).
Während die bisher bestellten Fassproben Handelsprodukte darstellen,
handelt es sich bei den 10-Ltr-Proben wahrscheinlich um nicht handels-
übliche Produkte. Für die geplanten Versuche wäre es aber von Interes-
se, die einzelnen Bestandteile, aus denen die Rohbenzine gemischt
werden (Schwalbenzin, Gasbenzin) kennen zu lernen. Wir bitten aber,
die Bestellung auf die 10-Ltr-Proben jetzt nur dann weiterzuleiten,
wenn dadurch keine Verzögerung im Versand der Fassproben eintritt.

HOCHDRUCKVERSUCHE

gez. Pier.

SECRET

arbeiten zum Oxo-Verfahren.
Concerns: Oxo process.

Frame Nos. 513 - 523

Arbeiten zum Oxo-Verfahren.

10x

A. Die überraschende Entdeckung der Ruhrchemie, dass man Olefine mit CO-H_2 im Verhältnis 1:1 in Gegenwart von CO -Katalysatoren zu Aldehyden umsetzen kann, hat der aliphatischen Chemie ein weites Neuland erschlossen. Sie warf u.a. die augenblicklich sehr aktuelle Frage auf, ob auf diesem Wege die Herstellung von Fettsäuren für Seifen möglich ist. Die vorliegende Arbeit hatte sich die Klärung dieser Frage und ausserdem die Darstellung anderer wertvoller Zwischenprodukte zur Aufgabe gestellt. Zunächst mussten daher die beim Oxo-Verfahren anzuwendenden Versuchsbedingungen, ferner die Spezifität des Katalysators und das Verhältnis der anfallenden Homologen und der Anteil und die Natur der Nebenprodukte geklärt werden. Die genaueren Versuchsbedingungen wurden an der Herstellung von Isovaleraldehyd geprüft, eines bislang schwer zugänglichen Aldehyds, das ausser einigen Nebenprodukten als das einzige Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von Isobutylen mit CO-H_2 erhalten wird. Aus zahlreichen Autoklaven-Versuchen wurde die Erfahrung gewonnen, dass man diesen Aldehyd in einer Ausbeute von 80-85 % erhält, wenn man ca. 10-15 % Kontakt anwendet, die Reaktion in möglichst kurzer Zeit zu Ende führt, d.h. das zur vollständigen Umsetzung der angewandten Olefine notwendige CO-H_2 -Gemisch möglichst schnell unter Einhaltung eines Druckes von ca. 180-200 Atm. bis zur beendeten Druckabnahme ergänzt und die Temperatur mittels der Wärmetönung der Reaktion auf ca. 4,5 M.V. hält.

-2-

- 2 -

I.

Die Oxo-Reaktion wird ausser von dem Co -Kontakt der Ruhrchemie noch von Mg -Chromat, Cu -Chromat, Ni -Chromat und einer Kombination eines Ag - und Co -Kontaktes katalysiert, während andere Methanol-Kontakte wie Cu -Carbonat und gefälltes Eisen (Michael) unwirksam waren. Mg - und Cu -Chromat waren, reduziert oder nicht reduziert, erst bei 200° aktiv; Ni -Chromat zeigte reduziert auch bei $100-120^\circ$ schon schwache Aktivität. Die Ausbeuten an Aldehyd waren jedoch bedeutend schlechter als mit dem Ruhrchemie-Kontakt. Sehr gute Erfahrungen wurden mit einer Kombination eines Ag -Kontaktes auf aktivierte Tonerde mit Co auf Bimsstein gemacht. Die Ausbeuten an Aldehyd wurden wesentlich verbessert, die Reaktion sprang viel leichter an und lief schneller ab, während der Anteil der Nebenprodukte stark zurückging. Für sich war der Ag -Kontakt nicht aktiv.

Der Anteil der Nebenprodukte stieg umso mehr auf Kosten der Aldehyd-Ausbeute, je länger die Reaktionsdauer war. Daraus darf man folgern, dass die Reaktion im kontinuierlichen Versuch bei den niederen Olefinen quantitativ verlaufen wird. Bei den Nebenprodukten handelt es sich vorwiegend um Acetale, aus denen durch wässrig-schwefelsaure Spaltung etwa 20 % Aldehyd bezogen auf den Rückstand erhalten wurden. Ausserdem scheinen auch noch Aldolisierungsprodukte zu entstehen, da bei der Destillation des Rückstandes aus den Valeraldehyd-Versuchen erhebliche Mengen Wasser abgespalten wurden und das Destillat stark ungesättigt war.

1. i-Valeraldehyd: Dieser wurde bei der Umsetzung von Isobutylen mit CO-H_2 in Gegenwart von 10-15 % Ag-Co -Kontakt in 80-85-%iger Ausbeute erhalten. Das p-Nitrophenylhydrazon schmolz bei 110° (spez. Gew. 0,806, Sp. 93°C).

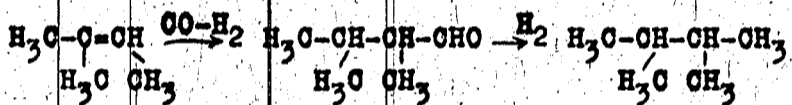
-3-

- 3 -

515

2. Butyraldehyd: Aus der Umsetzung von Propylen mit CO-H_2 wurde in einer Ausbeute von 85-90 % ein Aldehyd-Gemisch erhalten,

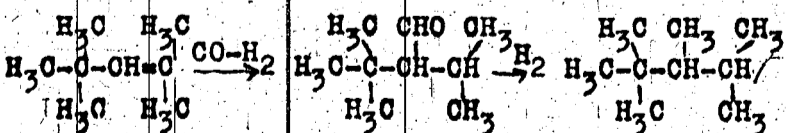
2. Butyraldehyd: Aus der Umsetzung von Propylen mit CO-H₂ wurde in einer Ausbeute von 85-90 % ein Aldehyd-Gemisch erhalten, welches im Siedebereich von 60-80°C übergang und im allgemeinen zu etwa 80 % aus dem bei 75°C siedenden n-Butyraldehyd und zu 20 % aus dem bei 61°C siedenden i-Butyraldehyd bestand. Der Schmelzpunkt des p-Nitrophenylhydrazons wurde entsprechend zu etwa 96°C ermittelt (reines n-Butyraldehyd-Phenylhydrazon: 90°C, i-Butyraldehyd-Phenylhydrazon: 130°C).
3. Propionaldehyd: Da die niederen Aldehyde noch stärker zu Nebenreaktionen neigen, konnte dieser Aldehyd nur in 50-60%iger Ausbeute gewonnen werden. Im kontinuierlichen Versuch dürfte auch diese Umsetzung quantitativ verlaufen und die experimentellen Schwierigkeiten dürften geringer sein als im diskontinuierlichen Versuch.
4. n-Äthylen ergab ca. 50 % Pelargonaldehyd vom Sp. 180-190° (Dinitrophenylhydrazon Smp. 92°C).
5. 1-Capronaldehyd: Trimethyläthylen (aus Amylenhydrat durch Dehydratisierung mit 85%iger Phosphorsäure) liess sich glatt zum Aldehyd umsetzen und zu ca. 50 % ein bei 120-122° siedenden Aldehyd erhalten, der die charakteristischen Eigenschaften des oben genannten hatte und sich mit Kontakt 5058 zum 2,3-Dimethylbutan reduzieren liess.



6. Isononylaldehyd: Aus dem technischen Diisobutylen wurde eine Fraktion von 100-105° (spez. Gew./10°C 0,732) herausgeschnitten und diese der Oxo-Reaktion unterworfen. Das Reaktionsprodukt enthielt zu 50 % ein ^{en} bei 155-160° übergehenden Aldehyd (spez. Gew./15°C 0,827), der nach dem Smp. Dinitrophenylhydrazons

-4-

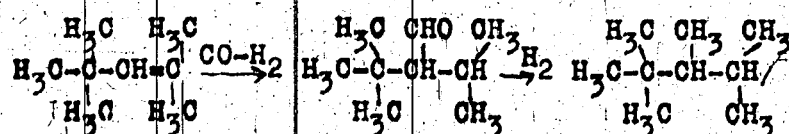
105-108°C mit dem Isononylaldehyd identisch zu sein scheint. Durch Reduktion mit Kontakt 5058 wurden etwa 60 % eines bei 140-145°C übergehenden Kohlenwasserstoffes erhalten, der nach spez. Gewicht/15°C 0,720 und Siedepunkt das 2,2-, 3,4-Tetramethylpentan darstellen dürfte.



7. Cetylaldehyd: Auch Ceten lässt sich leicht mit CO-H₂ zum entsprechenden Aldehyd umsetzen. Dieser wurde zu etwa 60 % als ein bei 205-210/18 an siedendes und bei ca. 48°C erstarrendes schneeweisses Kristallinat erhalten.
8. Octadecylaldehyd: Octadecylen reagierte ebenfalls glatt mit CO-H₂ in befriedigender Ausbeute an dem zu erwartenden Aldehyd.
9. Olefin-KW-Gemische: Paraffin-Krackprodukte und die Mittelöle aus der CO-Reduktion (Dr. Michael) enthalten beide ca. 70 % Ole-

105-108°C mit dem Isononylaldehyd identisch zu sein scheint.

Durch Reduktion mit Kontakt 5058 wurden etwa 60 % eines bei 140-145°C übergehenden Kohlenwasserstoffes erhalten, der nach spez. Gewicht/15°C 0,720 und Siedepunkt das 2,2-, 3,4-Tetramethylpentan darstellen dürfte.



7. Cetylaldehyd: Auch Ceten lässt sich leicht mit CO-H₂ zum entsprechenden Aldehyd umsetzen. Dieser wurde zu etwa 60 % als ein bei 205-210/18 an siedendes und bei ca. 48°C erstarrendes schneeweisses Kristallinat erhalten.
8. Octadecylaldehyd: Octadecylen reagierte ebenfalls glatt mit CO-H₂ in befriedigender Ausbeute an dem zu erwartenden Aldehyd.
9. Olefin-KW-Gemische: Paraffin-Krackprodukte und die Mittelöle aus der CO-Reduktion (Dr. Michael) enthalten beide ca. 70 % Olefine. Von beiden Produkten wurden 20°-Fraktionen hergestellt und diese der Oxo-Reaktion unter den üblichen Bedingungen unterworfen. Auf diese Weise wurden 5 Fraktionen von je 20° untersucht. Die Paraffin-Krackprodukt-Fraktionen reagierten im allgemeinen kräftiger, das spez. Gew. geht von 0,770-0,780 auf 0,840-0,850 hinauf, der Siedebereich steigt um ca. 100°, und die Gewichtszunahme des Gesamtproduktes betrug durchschnittlich 15-20%. Es dürften sich etwa 70 % der Olefine, d.h. ca. 50 % bezogen auf ein gesetztes Paraffin-Krackprodukt zu Aldehyden umgesetzt haben. Die Michael-Mittelöle reagierten meistens weniger energisch mit CO-H₂, die Gasabsorption war schwächer und der Anstieg des spez. Gewichtes weniger stark. Sehr schwierig war die Abtrennung des Kontaktes. Die Produkte wurden durch Schleudern davon befreit

und nachträglich zur Entfernung des kolloidal gelösten CO-Carbonyls mit Bromwasser geschüttelt.

Leichter und glatter lassen sich niedrigsiedende Benzin-Olefin-Fractionen umsetzen. Aus einer von 40-50° siedenden Michael-Benzin-Fraktion vom spez. Gewicht 0,663 wurden 71 % eines von 130-150° übergehenden Aldehyd-Gemisches vom spez. Gewicht 0,806 erhalten, das aus Co-Kontakt (Ruhrochemie) zu ca. 50 % zu einem KW-Gemisch vom Siedebereich 150-175° und dem spez. Gew. 0,730 reduziert wurde.

10. Anwendung der Oxo-Reaktion auf ungesättigte Aldehyde, Ketone und Diolefine hatte bislang keinen Erfolg. Acrolein, α -Äthylacrolein, Vinylacetat reagieren unter den bekannten Versuchsbedingungen auch bei höheren Temperaturen nicht mit CO-H₂. Butadien, welches schon über 100° zur Spontanpolymerisation neigt, lässt sich unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zum Dialdehyd umsetzen. Dagegen konnte Cyclohexan in mässiger Ausbeute in dem Hexahydrobenzaldehyd vom Sp. 157-160° (d₁₅ 0,950) überführt werden; dieser neigt aber stark zur Polymerisation.

11. Versuche zur Darstellung von Ketonen: Die in den Mitteilungen der Ruhrochemie enthaltenen Angaben, dass auch Ketone nach dem Oxo-Verfahren erhalten würden, konnten nicht bestätigt werden. Die Anwendung von CO-H₂-Gemischen im Verhältnis 3:1 und 2:1, andere Versuchsbedingungen (Erhöhung der Temperatur) und Zusatz anderer Kontakte hatten bisher keinen Erfolg.

II. Weiterverarbeitung der Aldehyde:

1. Reduktion.

- a) Gärungsamylalkohol: Die Reduktion der Aldehyde mittels des Co-Ausbeute Kontaktes der Ruhrochemie gelingt in quantitativer, wenn man die Behandlung mit H₂ der Darstellung des Aldehyds unmittelbar folgen lässt. Man entspannt aus dem Autoklaven das nicht umgesetzte CO-H₂-Gas, drückt dann sofort etwa 150 Atm. H₂ auf und hält die Temperatur im Autoklaven dann etwa 4 Std. bis zur Beendigung der H₂-Aufnahme auf 180°C. Wurde der Aldehyd mit frischem Kontakt hydriert, so war die Ausbeute an Alkohol wesentlich geringer. Der aus Isobutylen über Isovaleraldehyd erhaltene Gärungsalkohol war ziemlich rein (Sp. 128-130°C; spez. Gew./15°C 0,810).
- b) Butanol: Die gleichen Erfahrungen wie beim Amylalkohol wurden auch bei der Darstellung von Butanol aus Propylen über Butyraldehyd gemacht. Der Siedepunkt des Butanol-Gemisches betrug 113-114°C, welches durch Feinfraktionierung in 19 % zwischen 106-109° siedenden 1-Butylalkohol und 81 % von 115-118° übergehenden n-Butylalkohol zerlegt wurden. Die Ausbeute war ebenfalls sehr gut.
- c) Alkohole aus oxoniertem Michael-Benzin: Eine Michael-Benzin-Fraktion vom Siedebereich 40-50°C wurde oxoniert und im gleichen Arbeitsgang reduziert. Es wurden ca. 60 % eines zwischen 140-180° siedenden Alkohol-Gemisches vom spez. Gew. 0,850 und 40 % höher siedende Alkohole erhalten. Es dürfte sich hier im wesentlichen um ein Gemisch der homologen Hexylalkohole handeln.
- d) Alkohole aus oxoniertem Michael-Mittelöl: Auch aus den Mittelölen lassen sich in der oben geschriebenen Weise in guter Ausbeute Alkohole herstellen, die sich gut sulfonieren lassen und hellgelbe Sulfonierungsprodukte ergeben und nur in der Abtrennung

der Neutralöl- und Nebenprodukte Schwierigkeiten bereiten. Aus

der Neutralöl- und Nebenprodukte Schwierigkeiten bereiten. Aus einer Mittelöl-Fraktion vom Siedebereich 220-240° wurden 60 % eines Alkoholgemisches erhalten, welches ein spez. Gewicht von 0,820 und die Siedegrenzen 250-300° hatte und sich durch Überleiten über Bauxit-Kontakt bei 320-350° in ein Olefingemisch vom Sp. 140-160/15 mm umwandeln liess. Die Jodzahl dieses Olefingemisches war gegenüber der ursprünglich angewandten Mittelöl-Fraktion wesentlich erhöht.

Mit ähnlichem Ergebnis wurden auch Alkohole aus Paraffin-Krackprodukt dargestellt und sulfuriert.

2. Oxydation:

Die Möglichkeit, Aldehyde unter allgemein anwendbaren Bedingungen zu den entsprechenden Säuren zu oxydieren, wurde zunächst an niederen aus der Oxo-Reaktion erhaltenen Aldehyden, ferner aus Aldehyden mittleren Molekulargewichtes und schliesslich aus Cetyl- und Octadecylaldehyd und den oxonierten Olefinen in den Paraffin-Krackprodukten und Michael-Mittelölen studiert. Als Apparatur diente ein zylindrisches Gefäss von 1/2 Ltr. Inhalt mit am Boden eingeschmolzener Glasfilterplatte zur Verteilung des Luftstromes und oben aufgesetztem gut wirkendem Kühler. Etwaige Spaltprodukte und vom Luftstrom mitgerissene Anteile wurden in einem nachgeschalteten Tiefkühlgefäss aufgefangen. Als Katalysator wurden 0,1-0,5 % Mu-Acetat bzw. Mu-Stearat verwendet. Bei den niederen Aldehyden war die Oxydation nach dem Durchleiten der berechneten Luftmenge beendet und die Temperatur stellt sich ohne äussere Wärmezufuhr nach dem Einsetzen der Oxydation auf 30-40° ein und sinkt nach dem Durchleiten der berechneten Menge Luft ziemlich plötzlich ab. Auf

die Oxydation der Aldehyde mittleren Molekulargewichtes trafen diese Beobachtungen nur zum Teil zu, während die höheren Aldehyde ein ganz abweichendes Verhalten zeigten.

- a) Isovaleriansäure: Isovaleraldehyd liess sich unter den oben beschriebenen Bedingungen ohne Schwierigkeiten und in guter Ausbeute zur Isovaleriansäure (Sp. 175-177) oxydieren.
- b) Buttersäure: Ebenso glatt wurde das Butyraldehyd-Gemisch zu einer Säure vom Sp. 158-160° oxydiert, bestehend aus n-Buttersäure neben etwas i-Buttersäure.
- c) Pelargonsäure: Bei der Oxydation des aus der Umsetzung von Äthylen mit Co-H₂ erhaltenen Pelargonaldehyds musste das Oxydationsgefäss auf 40-50° gehalten werden, und die Ausbeute an Pelargonsäure vom Siedebereich 250-260° betrug maximal nur 40%.
- d) Cetylaldehyd und Octadecylaldehyd liessen sich, wenn sie vorher im Vakuum destilliert waren, nicht mehr oxydieren. Die Oxydation wurde bei 60-80°, z.B. auf luftverdünnten O₂ vorgenommen. Von den Produkten konnten in keinem Falle Salze erhalten werden, und Säure- bzw. Verseifungszahl lagen bei 7 bzw. 3. Bei den nicht durch Destillation vorher gereinigten Aldehyden wurden nach der Oxydation wesentlich höhere Säurezahlen (140 u. 160) erhalten. Welcher Art die Veränderungen sind, die die Aldehyde durch die Destillation erleiden, konnte nicht festgestellt werden.
- e) Die gleichen Beobachtungen wurden von Dr. Christmann und Dr. Pfirrmann bei Oxydationsversuchen mit oxonierten Michael-Mitteln und Paraffin-Krackprodukten gemacht. Die von Dr. Christmann bei der Oxydation von nicht destillierten Mittelöl-Aldehyden mit Mu-Stourat bei 40-60° erhaltenen Produkte hatten Säurezahlen

von 100 und Verseifungszahlen von 80. Dr. Pfirrmann hat festgestellt, dass die Säuren, die er nach seinem Oxydations-Verfahren aus Paraffin-Krackprodukt-Aldehyden erhalten hat, bessere Eigenschaften aufwiesen als die aus Michael-Produkt.

3. Formaldehyl-Kondensationen mit Isovaler- und Butyraldehyd.

Aliphatische und cykloaliphatische Aldehyde lassen sich bekanntlich mit Formaldehyd in Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel zu Oxyaldehyden umsetzen, wobei jeweils die der Aldehyd-Gruppe nachbarständigen H-Atome der Methylen- bzw. Methylgruppe mit dem Formaldehyd unter Bildung von Mono-, Di- bzw. Trimethylol-Aldehyden bzw. -Kohlenwasserstoffen/mehrwertigen Alkoholen reagieren. Verwendet man K_2CO_3 als kondensierendes Agens, so entstehen Oxyaldehyde (Methylol-Aldehyde), CaO als Kondensationsmittel reduziert gleichzeitig die Aldehyd-Gruppe zur Alkoholgruppe und liefert Methylol-Kohlenwasserstoffe, während bei Anwendung von sekundären oder tertiären Aminen ebenfalls Oxyaldehyde entstehen, aus denen aber schon während der Reaktion unter Bildung von α -Alkylacroleinen Wasser abgespalten wird.

a) Oxyaldehyde aus Isovaleraldehyd: In äquimolekulare Mengen Isovaleraldehyd und 40%igem Formaldehyd wird innerhalb einer Stunde die der angewandten Molzahl der Komponenten entsprechende Menge K_2CO_3 eingetragen, wobei man die Temperatur nicht über $40^\circ C$ ansteigen lässt. Nach einstündigem Erhitzen auf $60^\circ C$ wird nach 4 Stunden nachgerührt. Dann wird das Wasser abgetrennt und der nicht umgesetzte Aldehyd abdestilliert. Der Rückstand destilliert im wesentlichen zwischen 150 und 160° . So wird eine Glykol-ähnliche farblose Flüssigkeit erhalten, die vorwiegend aus α -Monomethylolvaleraldehyd neben etwas Dimethylolvaleraldehyd besteht und nicht wasserlöslich ist. Ausbeute ca. 75 %.

-10-

b) Trimethylolisopropylmethan: Man liess 1 Mol Isovaleraldehyd zusammen mit 3 Mol 40%igem Formaldehyd und 5 Mol vorher zu Breigelöschten Kalk 36 Std. bei $30-50^\circ$ unter kräftigem Rühren aufeinanderwirken. Nach dem Abtrennen des Kalkes, Ausfällen mit Oxaloxalsäure und Eindampfen des wasserklaren Reaktionsgemisches wird der syrupöse Abdampfrückstand im Hochvakuum destilliert. Bei $172-173^\circ/2mm$ geht der Hauptanteil als farblose hochviskose Flüssigkeit über, die beim Abkühlen erstarrt und bei $46^\circ C$ schmilzt. Die Ausbeute betrug ca. 40 %. Von Dr. Aschenbrenner (Z.K.-Abteilung) wurden Proben des von uns hergestellten Isovaleraldehyds unter anderen Bedingungen kondensiert mit Ausbeuten von 60-65 %. Dieses Produkt ist wasserlöslich. Ein Homologes (das Trimethylolpropan) findet grosstechnische Verwendung zur Herstellung von Kunst-Lack-Harzen.

c) α -Isopropylacrolein: Die Darstellung dieses Aldehyds erfolgte unter Anwendung von Triäthylamin als Kondensationsmittel, wobei man jeweils 1 Mol Isovaleraldehyd, 1 Mol Formaldehyd (40%ig) u. 1 Mol Triäthylamin evtl. unter Zusatz von Methanol unter Sieden des Reaktionsgemisches aufeinanderwirken liess. Bei unserer Arbeitsweise waren die Ausbeuten an α -Isopropylacrolein mässig. Dr. Aschenbrenner hat Proben des von uns dargestellten Isovaleraldehyds mit sehr guten Ausbeuten (bis zu 92 %) zum α -Isopropylacrolein (Sp. $106-108^\circ$) umgesetzt.

Auch das aus der Oxo-Reaktion erhaltene Butyraldehyd liess sich von uns bzw. Dr. Aschenbrenner mit ähnlichen Ergebnissen zur Herstellung von Mono- und bzw. Dimethylolbutyraldehyd, Trimethylolpropan und α -Äthylacrolein verwenden.

-11-

4. Hydrierung von Aldehyden oder daraus hergestellten Produkten zu Kohlenwasserstoffen.

a) 2,3-Dimethylbutan aus α -Isopropylacrolein

4. Hydrierung von Aldehyden oder daraus hergestellten Produkten
zu Kohlenwasserstoffen.

- a) 2,3-Dimethylbutan aus α -Isopropylacrolein: Die Hydrierung von α -Isopropylacrolein erfolgte mit Kontakt 5058 bei 280-300° und 300 Atm. H₂. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff vom Siedebereich 58-61° betrug 80-85 %. Der Klopffwert nach der Motor-Methode war 92. Das auf diesem Wege über Isovaleraldehyd und α -Isopropylacrolein dargestellte Hexan dürfte wesentlich billiger sein als das nach früheren Versuchen aus Pinakon hergestellte.
- b) 2,3-Dimethylbutan aus Monomethyl^{ol}iso-valeraldehyd: Auch dieses durch Kondensation von Isovaleraldehyd mit Formaldehyd in Gegenwart von K₂CO₃ gewonnene Oxyaldehyd liess sich in guter Ausbeute (65 %) mittels Kontakt 5058 zum 2,3-Dimethylbutan hydrieren, obschon die Absolutausbeute infolge des mit grösseren Mengen anfallenden Hydrierwassers wesentlich geringer ist. Noch ungünstiger verhält sich in dieser Hinsicht das Trimethyloliso-propylmethan, aus dem gleichfalls Hexan erhalten wurde.

gez. Bueren.

STRECK PAPER

5. Vergleich des 10-Ltr-Kohleofens mit der
Grosstechnik.
Comparison of the 10 liter coal furnace
with large scale technique.
Brosch. No. 524 - 525

Hochdruckversuche
Rk/Lu. 558

23. Mai 1940/E

Vergleich des 10-Ltr-Kohleofens mit der Großtechnik.

Aus den Betriebszahlen von Gelsenberg¹⁾ im Vergleich zu den Zahlen des 10-Ltr-Ofens geht hervor, dass die Grosstechnik in Asphalt und Vergasung günstiger liegt als der 10-Ltr-Ofen.

Bezüglich der Rückstandsaufarbeitung kann dazu folgendes bemerkt werden:

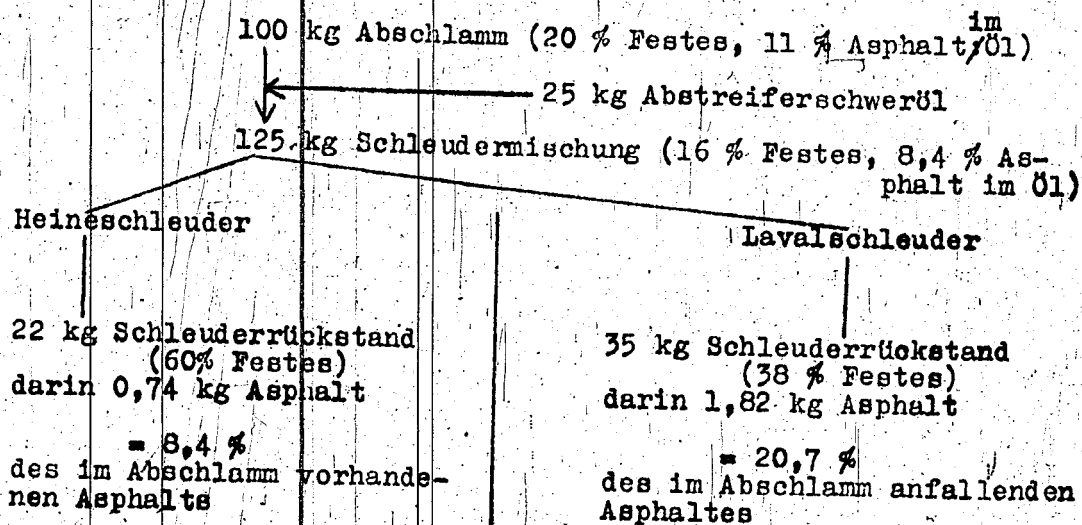
Die Rückstandsaufarbeitung des 10-Ltr-Ofens geschieht mittels einer diskontinuierlichen Heineschleuder. Dabei entsteht aus dem auf 16 % Festes mit Abstreiferschweröl verdünnten Abschlamm ein Schleuderrückstand mit ca. 60 % Festem.

Im Grossen dagegen wird mit der Lavalschleuder gearbeitet und aus dem auf ca. 16 % Festes verdünnten Abschlamm ein Schleuderrückstand von nur 38 % Festem erhalten.

Da anzunehmen ist, dass die Asphaltkonzentration im Öl des Schleuderöls und des Schleuderrückstandes ungefähr gleich ist, gelangt beim Schleudern mit der Lavalschleuder eine erheblich grössere Menge Asphalt in die Schwelerei als bei Verwendung der Heineschleuder. Das heisst, beim 10-Ltr-Ofen muss ein grösserer Teil des im Abschlamm anfallenden Asphaltes im Hochdruckteil verarbeitet werden als beim Fahren in der Grosstechnik.

1) siehe Zusammenstellung: Rank v.6.4.1940
16 3631.

In dem folgenden Beispiel ist ein Abschamm mit 20 % Festem und 11 % Asphalt im Öl zu Grunde gelegt, der einerseits mit der Heineschleuder, andererseits mit der Lavalschleuder verarbeitet wird. Die Menge des Lavalschleuderrückstandes ist dabei so angenommen, dass die gleiche Festemenge bei beiden Arbeitsweisen entfernt wird.



Im Falle der Verarbeitung mit der Heineschleuder muss der Hochdruckteil 91,6 % des Asphaltes verarbeiten, im Falle der Lavalschleuder nur 81,3 % des Asphaltes. Dadurch dass in der Grosstechnik mehr Asphalte im Schmelofen verarbeitet werden, vergrößern sich dort die Ölverluste, andererseits liegen durch denselben Umstand die Verhältnisse für den Hochdruckteil günstiger.

Um beim 10-Ltr-Ofen sich den Bedingungen der Grosstechnik anzunähern, müsste, da Lavalschleudern für die Größenordnung der 10-Ltr-Ofen nicht zur Verfügung stehen, ein entsprechend grösserer Teil des Asphaltes im Schmelofen vernichtet werden, d.h. es müsste ein Teil des Abschlamms direkt verschwelt werden. Für das oben angeführte Beispiel würde diese zu verschwelende Abschlammmenge ungefähr 12 % des anfallenden Abschlamms betragen.

ENTIRE PAGE

III. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscell. Manuscripts
Office Reports and Papers. Folder No:
5-15/II-504.

START PAGE

1. Über die Stabilität des Carbanols bei der
Hydrierung.
Stability of carbanol during hydro-
genation.

Frans. Nos. 526-527

Über die Stabilität des Carbazols bei der
Hydrierung.

Hydrierung.

Hydrierung

Bei der Aufarbeitung von Rückständen, die Anthracen und Carbazol enthalten, wurde beobachtet, dass Anthracen spaltend hydriert wird, während Carbazol unverändert bleibt. Untersucht man zur Erklärung dieser Unterschiede die bei der spaltenden Hydrierung dieser Verbindungen auftretenden Wärmetönungen, so kommt man zu folgendem Resultat bei einigen in Betracht kommenden Reaktionen:

- 1.) Anthracen + 3H₂ = 2 Toluol + 23,6 Kcal.
(fest) (flüssig)
- 2.) Carbazol + 3 H₂ = 2 Benzol + NH₃ + 24,1 Kcal.
(fest) (flüssig)
- 3.) Carbazol + 2H₂ = Anilin + Benzol + 18 Kcal.
(fest) (flüssig) (flüssig)
- 4.) Carbazol + H₂ = Diphenylamin + 12,6 Kcal.
(fest) (fest)

Aus den Daten über freie Energie, spez. Wärme, Entropie für Carbazol und Anthracen sind nicht bekannt aber aus dem Vergleich der Reaktionen 1) und 2), die ähnlichen Charakter haben und deren Wärmetönungen praktisch gleich sind, kann man schließen, dass die Gleichgewichte ähnlich liegen, sodass rein thermodynamisch kein Hinweis dafür gegeben ist, dass Carbazol stabiler gegen Hydrierung als Anthracen ist. (Bildungswärme für Anthracen = 24,1 Kcal, für Carbazol = 23,6 Kcal).

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von Anthracen und Carbazol gegenüber Hydrierung ist offenbar reaktionskinetisch und drückt sich durch Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit aus.

16 p 221

Anthracen ist bekanntlich aufzufassen als ein von zwei Benzolringen eingefasster Benzolring Pyren, Carbazol dagegen als ein von zwei Benzolringen eingefasster Pyrrolring. Diese chemische Konstitution bedingt, dass man an Anthracen in den mittleren Kern, (in 9,10 Stellung) ein H₂ anlagern kann, während dies für Carbazol nicht möglich ist. Im Gegensatz zu der ersten Hydrierstufe von Benzol und Naphthalin ist diese erste Hydrierstufe des Anthracens sogar relativ leicht herzustellen; daher kann man durch Hydrierung dieses Dihydro-Anthracen unmittelbar gewinnen, während bekanntlich Dihydrobenzol und Dihydronaphthalin in direkter Hydrierung unter den üblichen Hydrierungsbedingungen nicht zu gewinnen sind. Weiterhin gibt ein Hinweis auf den Widerstand gegen die Hydrierung beim Carbazol der Vergleich zwischen den Grundkernen Benzol und Pyrrol; während man Benzol katalytisch glatt zu Hexahydrobenzol hydrieren kann, reagiert Pyrrol unter genau den gleichen Bedingungen nur ausserordentlich träge zum perhydrierten Pyrrol, dem Pyrrolidin (s. Karrer, Lehrbuch der org. Chemie, S. 781). Quantitative Messungen über Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungswärme der Hydrierung sind bisher nicht gemacht worden und wären sehr wünschenswert.

gez. Fromherz.

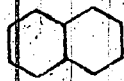
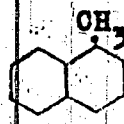
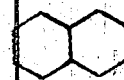
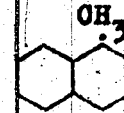
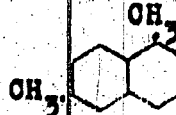
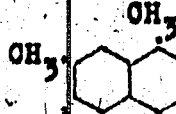
oligocyclic, gemischte Verbindungen.
in verschiedenen Isomeren und Mischungen.
Polycyclic, aromatic compounds in
various forms and grades etc.

nos. 526 - 535

Polyoyklische, aromatische Verbindungen
=====

in verschiedenen Teeren und Erdölen.
=====

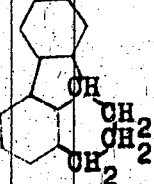

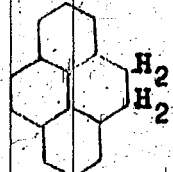
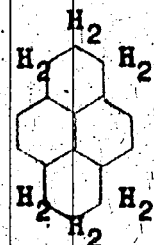
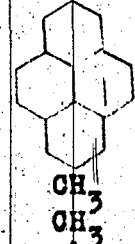
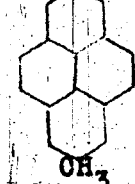
Es konnten im Steinkohlenhoch- und -tieftemperaturteer
und im Braunkohlenteer an polyoyklischen, aromatischen Verbindungen im ganzen nachgewiesen werden:


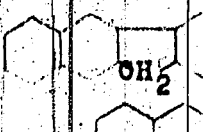
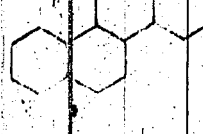
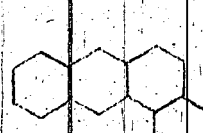
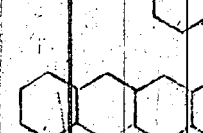

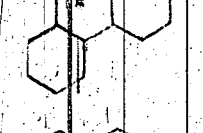


| Name | Formel | Urteer | | Hydrierung | Erdöl | | Teer | | |
|------------------------|---|------------|------------|------------|-------|-------------|-----------|-----------|------------|
| | | Braunkohle | Steinkohle | | Erdöl | B. Gekrackt | Hochtemp. | Tieftemp. | Braunkohle |
| Naphthalin |  | + | | | + | + | + | + | + |
| 4-Methylnaphthalin |  | | | | + | + | + | + | + |
| 8-Methylnaphthalin |  | | + | + | + | + | + | + | |
| Dimethylnaphthalin | | | | | | | | | + |
| 1,2-Dimethylnaphthalin |  | | | | | | | + | |
| 1,6- |  | | | | | | | + | + |
| 1,7- |  | | | | | | | + | |

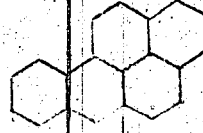
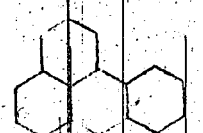

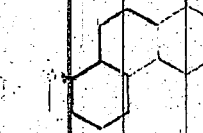
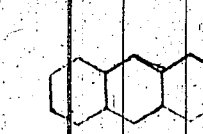
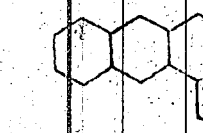
16877

| Name | Formel | Urteer | | Hydrierung | Erdöl | | Teer | |
|-------------------|--------|------------|------------|------------|-------|-------------|-----------|-----------|
| | | Braunkohle | Steinkohle | | Erdöl | E. gekrackt | Hochtemp. | Tieftemp. |
| Inden | | | | | | | + | + |
| Methylinden | | | | | | | + | |
| 4-Methylinden | | | | | | | | + |
| Dimethylinden | | | | | | | + | + |
| Benzoiden | | | | | | | + | |
| Fluoren | | + | | + | | | + | |
| 2-Methylfluoren | | | | | | | + | |
| 3-Methylfluoren | | | | | | | + | |
| 4,5-Phenanthrylen | | | | | | | + | |
| Fluoranthren | | | | + | | | + | |

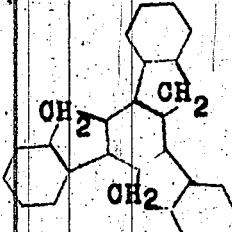
| Name | Formel | Urteer | | Hydrierung | Erdöl | | Teer | |
|------------------------|--------|------------|------------|------------|-------|----------|-----------|-----------|
| | | Braunkohle | Steinkohle | | Erdöl | gekrackt | Hochtemp. | Tieftemp. |
| Tetrahydrofluoranthren | | | | | | | + | |
| Pyren | | | | + | | + | + | |
| 1,2-Dihydropyren | | | | + | | | | |

| Name | Formel | Urteer | | Hydrirung | Erdöl | | Teer | |
|------------------------|--|------------|------------|-----------|-------|----------|-----------|-----------|
| | | Braunkohle | Steinkohle | | Erdöl | gekraakt | Hochtemp. | Tieftemp. |
| Tetrahydrofluoranthren |  | | | | | | | + |
| Pyren |  | | | + | | + | | + |
| 1,2-Dihidropyren |  | | | + | | | | |
| sym.Hexahidropyren |  | | | + | | | | |
| 4-Methylpyren |  | | | + | | | | |
| 4,9-Dimethylpyren |  | | | + | | | | |

| Name | Formel | Urteer | | Hydrirung | Erdöl | | Teer | |
|-------------------|---|------------|------------|-----------|-------|-------------|-----------|-----------|
| | | Braunkohle | Steinkohle | | Erdöl | E. gekrackt | Hochtemp. | Tieftemp. |
| 1,2-Benzofluoren |  | | | | | | | + |
| 2,3-Benzofluoren |  | | | | | | | + |
| Chrysen |  | | | + | | + | | + |
| Dichrysen |  | | | + | | | | |
| 1,2-Benzanthracen |  | | | | | | | + |
| Naphthacen |  | | | | | | | + |
| Triphenylen |  | | | | | | | + |
| Perylen |  | | | | | | | + |
| 1,12-Benzperylen |  | | | + | | | | |

| Name | Formel | Urteer | | Hydrirung | Erdöl | | Teer | |
|-------------------------------|---|------------|------------|-----------|-------|-------------|-----------|-----------|
| | | Braunkohle | Steinkohle | | Erdöl | E. gekrackt | Hochtemp. | Tieftemp. |
| 4,5-Benzopyren |  | | | | | | | + |
| 1,2-Benzopyren |  | | | | | | | + |
| Floren |  | | | | | + | | + |
| 1,2-Benzonaphthacen |  | | | | | | | + |
| Naphtho-2'.3' : 1,2-anthracen |  | | | | | | | + |
| Coronen |  | | | + | | | | |

| Name | Formel | Urteer | | Hydrirung | Erdöl | | Teer | |
|------|--------|--------|-------|-----------|-------|------|------|-------|
| | | kohle | kohle | | rackt | emp. | emp. | kohle |

| Name | Formel | Urteer | | Hydrirung | Erdöl | | Teer | |
|-----------|--|------------|------------|-----------|-------|-------------|-----------|-----------|
| | | Braunkohle | Steinkohle | | Erdöl | S. gekrackt | Hochtemp. | Tieftemp. |
| Truxen |  | | | | | | + | |
| Chrysogen | | | | | | | + | |
| Azulen | | | + | | | | | + |

gez. Henkels

1978

107
108
109
110

Hydrierung von Anthracenrückständen.

Ofen 330 11.-13.10.37

Im 250 cm³-Ofen wurden mit Tetralin angeriebene Anthracenrückstände (P 1304 b; 70 Teile, 30 Teile Tetralin, kolloidal¹⁾ gemahlen) über Katalysator 2700 bei einer Temperatur von 23,0 m V und 250 at Druck hydriert.

Zusatz: 3 % CS₂ bezogen auf P 1304

Gasmenge: 3-fach bezogen auf P 1304

Kontakt: 2700, gekörnt und im Ofen reduziert.

Das Versuchsergebnis zeigt, daß grundsätzlich mit dem Kontakt 2700 eine hydrierende Aufarbeitung des Anthracenrückstandes mit 90 - 95 % Ausbeute des darin enthaltenen Carbazols möglich ist, daß jedoch die bereits anderweitig festgestellte mangelnde Festigkeit des Kontaktes in der angewandten Form zu einem schnellen Abklingen durch Herausspülen des Kontaktes führt.

Es besteht die begründete Aussicht, daß der im laufenden Versuch verwandte zuvor reduzierte und in Füllern gepreßte Kontakt sich bei gleicher Hydrierwirkung als ^{mechanisch} ausreichend widerstandsfähig erweist.

Versuchsbilanz:

| | Eingang | Ausgang |
|----------------------|---------|---------|
| Carbazol 100%ig ger. | 9,3 % | 8,6 % |
| Anthracen etc. | 60,2 " | 18,0 " |
| Anreibe-Spül-Öl | 33,3 " | 33,0 " |
| Ölgewinn | -- | 38,6 " |
| Vergasung | -- | 1,8 " |

20.8.37

1) Es ist anzunehmen, daß bei den unempfindlichen Großapparaturreihspressen auf eine Mahlung des Binspritz-Produktes verzichtet werden kann; jedoch wird wohl das Umpumpen durch den Ventilkörper notwendig sein.

Zum Vergleich

Versuch mit Kontakt 5058 Dr. Simon :

| | <u>Eingang</u> | <u>Ausgang</u> | |
|---------------------|----------------|----------------|-----------------------------|
| Carbazol | 7,7 % | 6,2 % | |
| Anthracen etc. | 47,3 " | 36,0 % | } A.P. - 27° 82 % - 325° |
| Anreibe-Spül-Öl | 45,3 " | 45,0 " | |
| Ölgewinn | -- | 9,3 " | |
| Vergasung + Verlust | -- | 3,5 " | |

Zum Betrieb im Großen ist zu bemerken, daß in vorliegendem Vorversuch als Anreibeöl Tetralin verwendet wurde, doch ist anzunehmen, daß als Startöl eine beliebige Ölmischung ähnlicher H-Konzentration verwendbar ist. Das Anreibeöl - Fraktion 180 - 230° - wird sich, wie auf Grund des Kleinversuchs anzunehmen ist, 100%ig aus der Destillation zurückgewinnen und dem Rücklauf zuführen lassen.

Bei der dem Schema für den Großbetrieb entsprechenden Aufarbeitung wurde das Carbazol 90 - 95 %ig erhalten, wobei allerdings angenommen wird, daß im Großen auf die Cyklohexan-Wäsche verzichtet werden kann. Jedoch fehlt hierfür noch der Beweis.

Das aus dem Anthracenrückstand gewonnene Schweröl setzte sich aus ca. 70 Teilen Öl und 30 Teilen Gatsch zusammen, mit einem Anilinpunkt von -40° und 75 % Siedeanteil bei 325° des Gemisches. Der Verkauf könnte an Urban erfolgen.

Die Vergasung betrug im Kleinversuch nur 2,6 %, wurde jedoch für die Durchführung im Großen mit 3 % veranschlagt. Dagegen wurde für die Durchführung im Großen wegen des Gas-Kreislaufs mit 2 % CS₂ gerechnet, während im Kleinversuch 3 % zugesetzt wurden.

Arbeitsschema I:

Erparung der Destillation.

Arbeitsschema I:

Vorbereitung der Destillation.

Bedenkliche Nachteile: Die sich in diesem Prozeß ergebenden großen Öl-Umlaufmengen lassen die Hydrierung der Anthracenrückstände in so starker Verdünnung mit fremden Ölen fraglich erscheinen. Außerdem ist es unsicher, ob bei dem im Gleichgewicht voraussichtlich zunehmenden Anthracengehalt der Lösung noch eine saubere Umkristallisation möglich ist.

Ferner scheint es ausgeschlossen, daß undefinierte Waschöl im Schmelofen vom Carbazol abzutrennen.

Die Durchführung der Aufarbeitung auf diesem Wege scheidet daher praktisch aus.

Arbeitsschema II:

Mit Destillation.

Die Durchführung der Aufarbeitung mit Destillation verspricht dagegen auf Grund der in Klein-Versuchen gesammelten Erfahrung ein einwandfreies Arbeiten.

gez. v. Hartmann

TITELSEITE

Zur Theorie des Abbaues von Kohlederivaten
(Huminsäurederivaten) in Sumpf- und Gas-
phase.
Theory of decomposition (disintegration)
of coal derivatives (humic acid derivatives)
in swamp and gaseous phase.

Chem. Z. 1940, 539 - 544

Hochdruckversuche
WK/Lu 558

539

18. Juni 1940/Pr.

Zur Theorie des Abbaues von Kohlederivaten (Huminsäure-
derivaten) in Sumpf- und Gas-Phase.

I. Sumpfphase.

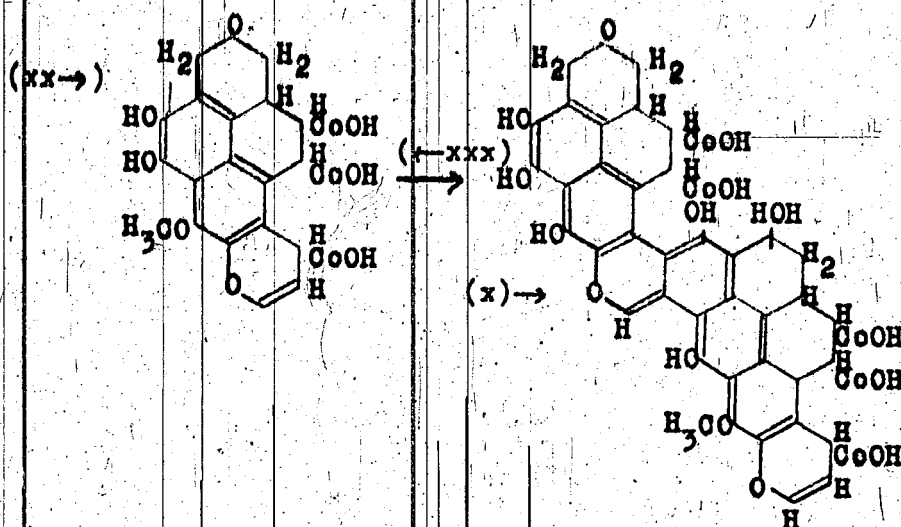
Bei der Kohlehydratierung wird die Kohle unter relativ geringfügiger Depolymerisation im Anreibeöl aufgelöst. Hierbei dürfte der Huminsäurekomplex im Wesentlichen erhalten bleiben. Geht man nun von dem von Fuchs für Braunkohle-Huminsäuren gegebenen Strukturbild aus (was vielleicht nicht zu weit von der Wirklichkeit entfernt ist), so kann man einige Angaben über den Verlauf des Abbaues in Sumpf-Phase machen. Diese werden auch für Steinkohlen-Humine^{gelten}, da diese abgesehen von stärkerer Anhydridbildung bzw. Ketonisierung und Kondensation im Grundprinzip wohl den Huminsäuren der Braunkohle ähneln:

Fuchs¹⁾ hat ein Strukturbild für die Huminsäure aufgestellt, worin als eigentliches Bau-Element der Komplex I fungiert. In den Huminsäuren liegen Substanzen vor, in deren Molekül der Komplex I doppelt (Strukturbild II) oder noch öfter verknüpft sein dürfte:

¹⁾ Fuchs: „Chemie der Kohle“ (Julius Springer Verlag Berlin 1931)
S. 445

Strukturbild I

Strukturbild II



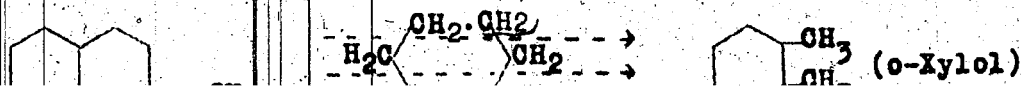
Man sieht zunächst im Strukturbild II, dass an der mit (x) → bezeichneten Stelle ein ausserordentlich schwacher Punkt im Molekül ist: Denn wird an dieses Brückensauerstoffatom H₂ angelagert (eine Reaktion, die natürlich spielend leicht verläuft), so bleiben zwei schwere Molekülreste übrig mit einer einzigen Bindung verknüpft. Es ist leicht vorstellbar, dass ^{dort} durch H₂ der Bruch erfolgt ¹⁾.

Damit ist schon eine wesentliche Depolymerisation erreicht, wenn auch noch nicht bis zur Stufe des Mittelöles. Weitere Folgerungen aber ergeben sich, wenn man die von Ipatiew ²⁾ aufgewiesene vollständige Analogie der Wirkung von H₂ und O₂ berück-

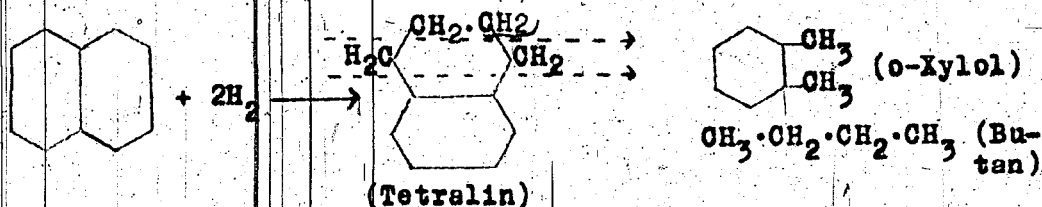
¹⁾ Ipatiew (B 60, 1963 (1927)) hat gezeigt, dass das entsprechende Diphenyl mit H₂ unter Druck ausserst leicht in 2 Moleküle Benzol aufspaltet.

²⁾ Ipatiew (B 60, 1963 (1927))

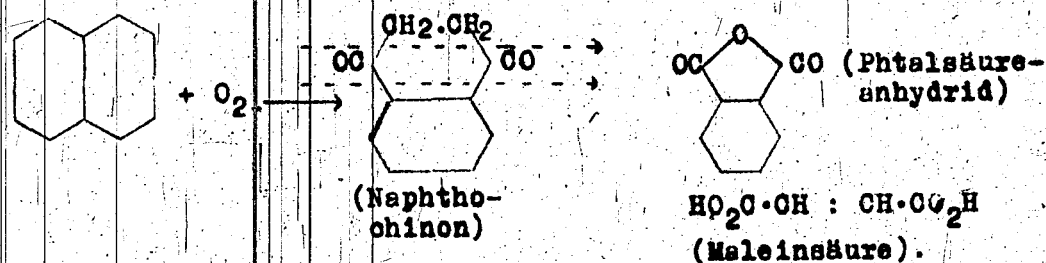
sichtlich: Naphthalin wird mit Wasserstoff in Gegenwart von Ni und Al₂O₃ umgesetzt:



sichtig: Naphthalin wird mit Wasserstoff in Gegenwart von Ni und Al_2O_3 umgesetzt:



mit Sauerstoff in Gegenwart von Tonerde



Die logische Erweiterung dieser Analyse führt zu der These, dass Substanzen, welche leicht von Sauerstoff angegriffen werden, auch leicht dem Wasserstoff-Angriff zugänglich sind. Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkt Komplex I, so sieht man, dass an der mit (xx →) bezeichneten Stelle ein Cyclohexanonring vorliegt. Während nun der Phenolring gegen Oxydation sehr beständig ist (beispielsweise werden die Kresole durch Chromsäuremischung nicht oxydiert; bei Oxydation durch Permanganat werden sie völlig zerstört ¹⁾) liefert Cyclohexanon bei der Oxydation quantitativ Adipinsäure ²⁾. Demnach dürfte auch in

1) Berntsen, „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie“ 15. Auflage. Braunschweig 1921, S. 453.

2) Berntsen, „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie“ 15. Auflage. Braunschweig 1921, S. 363.

unserem Falle der H_2 den Cyklohexanonring leicht aufspalten, worauf dann ein 3er-Ring und damit der Bereich der oberen Mittelfractionen erreicht ist.

Auch an der mit (xxx \rightarrow) bezeichneten Stelle liegt ein hydrierter Ring vor, der überdies durch 2 schwere Carboxylgruppen belastet ist. Analog dem oben erwähnten Cyklohexanonring ist auch dieser Ring für den H_2 -Angriff prädestiniert. Damit aber ist der Abbau bis zum 2er-Ring und damit bis zum Bereich der unteren Mittelfractionen durchgeführt.

Auch der verbleibende Oxynaphthalinkern dürfte der spaltenden Hydrierung zum Binkerderivat noch recht gut zugänglich sein, wenn man beispielsweise die Beobachtung ¹⁾ heranzieht, dass schon durch vorsichtige Oxydation α -Naphthol in o-Zimtarbonsäure übergeht.

Zusammengefasst dürfte also der Abbau der Huminsäuren (und damit der Braunkohle) durch Hydrierung so verlaufen, dass Hydrierung an einem Brückensauerstoffatom eine erste einschneidende Depolymerisation bringt, und dass die dann verbleibenden Spaltstücke einerseits infolge ihrer Eigenschaft, Abkömmlinge hydrierter Ringe zu sein, andererseits infolge der Belastung der Ringe durch schwere Gruppen (Carboxyl) für die hydrierende Spaltung prädestiniert sind.

Mit diesen Betrachtungen steht in bester Übereinstimmung die bei der vergleichenden Druckhydrierung isolierter Braunkohlenbestandteile von Immel ²⁾ besonders hervorgehobene

¹⁾ Bernthsen, „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie“ 15. Auflage. Braunschweig 1921, S. 543.

²⁾ Lab.Ber. Nr. 1215 vom 23.12.31, S.17

Beobachtung, dass die Huminsäureanhydride bei der Druckhydrierung ein zu über 50% aus niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen bestehendes Öl geben. Auf der anderen Seite steht in bester Übereinstimmung, dass der oxydative Abbau (Salpetersäure ¹⁾, Druckoxydation ²⁾, alkalisches Permanganat ³⁾) von isolierten Huminsäuren und von Braunkohle in glatter Reaktion als Hauptprodukt Benzolcarbonsäuren (Mellithsäure, Benzolpentacarbonsäure, Pyromellithsäure bzw. Mellapsansäure, Trimesinsäure, Phtalsäuren, Benzoesäure) liefert. ⁴⁾

Diese Betrachtungen zeigen also, dass für den Verlauf des Abbaues in Sumpfphase wesentlich sind:

- 1.) die Brückensauerstoffatome des Moleküls,
- 2.) der ^{on}Cyklohexansauerstoff des Moleküls,
- 3.) hydrierte Ringe, die mit schweren Gruppen belastet sind

Diese Betrachtungen stehen in bester Übereinstimmung mit den Anschauungen, die Holroyd in einem Vortrage in London ¹⁹³³ entwickelt hat.

¹⁾ Fuchs: *Lo.* S. 204

²⁾ Fischer: s.b. Fuchs: *Lo.* S. 204

³⁾ Bone: s.b. Fuchs: *Lo.* S. 216

⁴⁾ Aus Zusammenstellung Nr. 57471 vom 1.10.1932

II. Gasphase.

Unterwirft man Moleküle von der Art des obigen Strukturbildes einem konzentrierten, stark reduzierenden Kontakt (z.B. Mo auf Al_2O_3), so werden, wie generell beim Arbeiten in Gasphase, zunächst durch Reduktion die O-Atome entfernt. Dann aber verbleiben hochmolekulare hydrierte Mehrkern-Aromaten. Wenn nun das Primärmolekül noch so gross ist, dass unter den gewählten Arbeitsbedingungen das Gleichgewicht nach der Seite der Dehydrierung liegt, so macht sich das Auftreten fester Aromaten bemerkbar. Selbstverständlich können bei der destruktiven Hydrierung auch Isomerisierungen eintreten (wie sich beispielsweise Anthracen zu Phenanthren isomerisieren lässt), sodass dann zusätzlich eine Verschiebung nach der Richtung besonders beständiger Isomeren eintritt.

gez. W. Krönig.

TABLE I

5. Löslichkeit von Coronen und Benzperlylen
bei 20°C.
Solubility of corones and benzperylene
at 20°C.
Manus. No. 545

Hochdruckversuche
Zu 558

545
17. Juni 1940. HB/Fy.

Löslichkeit von Coronen und Benzperlylen bei 20°C.

| <u>Lösungsmittel:</u> | <u>Coronen</u> | <u>Benzperlylen</u> |
|--------------------------------|---|---------------------|
| | (g gelöst in 100 g gesättigter Lösung) | |
| Benzol | 0,02 | 0,620 |
| Toluol | - | 0,114 |
| Xylol | 0,01 | 0,110 |
| Cyclohexan | 0,004 | 0,110 |
| CS ₂ | 0,134 | 5,45 |
| Methylnaphthalin | 0,046 | 1,48 |
| (Produkt of. 322, Frakt. -180° | - | 1,22 |
| 1) " " " 275-350° | 0,096 | 1,24 |

Löslichkeit von Coronen und Benzperlyen bei 20°C.

| Lösungsmittel: | Coronen | Benzperlyen |
|---------------------------------|--|-------------|
| | (g gelöst in 100 g gesättigter Lösung) | |
| Benzol | 0,02 | 0,620 |
| Toluol | - | 0,114 |
| Xylol | 0,01 | 0,110 |
| Cyclohexan | 0,004 | 0,110 |
| CS ₂ | 0,134 | 3,45 |
| Methylnaphthalin | 0,046 | 1,48 |
| (Produkt Of. 322, Frakt. -180°) | - | 1,22 |
| 1) " " " 275-350° | 0,096 | 1,24 |
| (Schweröl " über 325°) | 0,0003 | 0,66 |

gez. Hölcher

1) In Ofen 322 (Dr. Peters) wurde gefahren:

Schweröl aus Steinkohleverflüssigung
(schlesische Kohle) filtriert, über
Welheim-Kontakt bei 600 atm, 24 HV.

ENTREE PAGE

6. Oxidationsversuche und Verwendung der
Oxidationsprodukte nach dem Stand
vom 1.4.1940.

Oxidation experiments and use of oxida-
tion products according to the stage
reached on 1 April 1940.

Druck Nos. 546 - 550

6. Juni 1940/II

Oxydationsversuche und Verwendung der Oxydationsprodukte nach dem
Stand vom 1.4.1940.

Lederfette:

Die Herstellungsbedingungen wurden weiter abgewandelt, das
Versuchsziel ist die Herstellung eines besonders wasserfesten
Lederfettes, da für ein solches, dem Tran überlegenes Produkt
auch höhere Preise bezahlt werden. Nach einem Schreiben der Leder-
abteilung vom 16.5.1940 sind für ein der Tranqualität ähnliches
Produkt etwa RM.35.- bis 50.-/100 kg zu erzielen, während für das
Konkurrenzprodukt "Polyvinyläther" z.Zt. bis RM.120.-/100 kg be-
zahlt werden sollen. Der höhere Preis des Polyvinyläthers ist nur
durch die bessere Wasserfestigkeit desselben gerechtfertigt, in
den übrigen Eigenschaften besitzt Polyvinyläther keine Vorzüge,
die Herstellungskosten sollen bei RM.72.-/100 kg liegen.

Die Verbesserung der Wasserfestigkeit wurde durch Zusätze
zu erreichen gesucht. Es konnte beobachtet werden, dass vollstän-
dig hydrierte Öle die Wasserfestigkeit der Lederöle stark herauf-
setzen. Für sich allein sind diese Öle nicht brauchbar, da sie
von der Lederfaser nicht adsorbiert werden, dagegen können die-
selben in Mengen bis etwa 30 % dem Oxydationsprodukt zugesetzt
werden, ohne dass die übrigen Eigenschaften darunter leiden. Die
Öle müssen im Oxydationsprodukt löslich sein, da sie andernfalls
die Eigenschaften des Leders ändern; Paraffin, z.B. kann aus
diesem Grunde nicht verwendet werden. Als günstig haben sich TTH-
Öle aus Braunkohlenteer und Erdöl erwiesen; am besten sind TTH-
Hydrierungsprodukte aus hochviskosen Schmierölen, Polymerisations-

-2-

- 2 -

547

produkten, Voltol. Es wurden in Bombenversuchen eine Reihe von
solchen Ölen mit 5058 bei 14-16 k.V. hergestellt und geprüft. Die
Erprobung der Mischungen wird von der Lederabteilung durchgeführt.
Der in derselben Menge bei der Lederfettung verwendete Rin-

produkten, Voltol. Es wurden in Bombenversuchen eine Reihe von solchen Ölen mit 5058 bei 14-16 K.V. hergestellt und geprüft. Die Erprobung der Mischungen wird von der Lederabteilung durchgeführt.

Der in derselben Menge bei der Lederfettung verwendete Rindertalg, der etwa 7 % des Ledergewichtes ausmacht, ist inzwischen sehr knapp geworden; ein brauchbarer Ersatz hierfür ist noch nicht vorhanden. Daher wurden die Versuche zur Herstellung eines hierfür brauchbaren Oxydationsproduktes verstärkt. Ausgangsmaterial hierfür sind vor allem hochsiedende Kohlenwasserstoffe, Paraffine und Olefin-Polymere. Es wurde TTH- und Messel-Paraffin, sowie Rückstände der CO-H₂-Synthese, auch Voltol oxydiert. Die erhaltenen Produkte sind brauchbar bis auf die Wasserfestigkeit. Letztere wird durch geeignete Zusätze vollständig hydrierter Kohlenwasserstoffe ebenfalls verbessert. Es werden laufend neue Proben hergestellt, deren Prüfung die Ledertechnische Abteilung durchführt.

Textilöle:

Ein grosser Teil der Oxydationsprodukte wird bei der Textilhilfsmittel-Abteilung durch Herrn Dr. Sattler auf die Brauchbarkeit in dieser Richtung geprüft. Während bei Lederölen eine hohe Wasserfestigkeit erwünscht ist, sollen Textilöle möglichst grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzen, da dieselben nach der Behandlung wieder herausgelöst werden müssen. Erreicht wird diese Eigenschaft durch weitergehende Oxydation bis zur Bildung von Oxysäuren und höheren Alkoholen bzw. deren Ester.

Der erste Erfolg auf diesem Gebiet ist die Herstellung eines Reissbles als Oleinersatz. Hierfür konnte mit Erfolg die Benzinfraaktion von etwa 150-200°C bzw. 220°C der CO-H₂-Synthese eingesetzt werden. Die Oxydation dieser Fraktion verläuft sehr leicht und

schnell und kann beliebig weit getrieben werden. Die Ausbeute ist etwa 80-85 % der eingesetzten Benzinfraktion; der Rest ist ein leichteres Destillat. Bei Verwendung von Druck kann die Siedegrenze des Benzins nach unten erweitert und die Destillatbildung zurückgedrängt werden.

Das erhaltene Öl ist sehr hell, Viskosität $5-6^{\circ}\text{E}/\text{und}$ in der Verwendung dem Olein (Preis ca. RM.60.-/100 kg) gleichwertig; zum Auswaschen muss ein Netzmittel bzw. Seife verwendet werden. In der Oxydationsbeständigkeit ist das Produkt dem Olein weit überlegen. Nachdem die Vorversuche günstig verlaufen waren, wurde eine 12-kg-Probe hergestellt und zur technischen Prüfung nach einer Kunstwollfabrik gesandt.

Weitere Versuche laufen zur Herstellung eines dem Ricinusöl gleichwertigen Oxydationsproduktes. Das Öl wird teils durch Oxäthylierung mittels Äthylenoxyd in den wasserlöslichen Zustand gebracht, teils durch Sulfurierung löslich gemacht als Netz- und Emulgiermittel sowie als Fettspalter. Die Öle müssen hohe Hydroxylzahlen besitzen und kapillaraktiv sein, d.h. zur Herstellung muss ein höher molekularer Kohlenwasserstoff verwendet werden. Es sind bis jetzt Teilerfolge da; doch müssen noch eine grössere Reihe von Versuchen durchgeführt werden, bis die verschiedenen Eigenschaften in dem Oxydationsprodukt vereint vorhanden sind.

Die Kriegsmarine besitzt zum Transport der Kartuschen von der Pulverkammer zu den Geschützen mit Fettsäuren getränkte Kokosmatten; diese Öle sollen ebenfalls durch ein Oxydationsprodukt ersetzt werden, das ausser guter Gleitwirkung besondere Leitfähigkeit besitzen muss, damit keine Reibungselektrizität auftritt. Auf Grund der analytischen Prüfung haben sich gewisse weitgehend oxydierte Öle hierfür als gut brauchbar erwiesen. Da für einen technischen

Versuch 200-300 kg nötig sind und die entsprechende Apparatur zur Herstellung derselben sowie die Bedienung hierfür nicht vorhanden ist, wurde die Ausführung eines Grossversuches noch zurückgestellt und von einer anderen Abteilung in Lu. ein Dicarbonsäureester hierfür geliefert, der aber im Preise doppelt so hoch ist wie ein Oxydationsprodukt.

Die Kautschukindustrie verwendet als Weichmacher bei der Reifenherstellung etwa 4-6 % fester Öle und fester Fettsäuren im Gemisch, das sind etwa 10-20 % vom Kautschukgewicht; da hierfür bis jetzt ausländische Fette verwendet werden mussten, sollen auch diese durch Oxydationsprodukte ersetzt werden. Die einzelnen Fabriken haben hierfür verschiedene Ansätze. Es wurden deshalb an den Kautschukbetrieb eine Reihe verschieden hergestellter Proben geliefert, um zunächst die grundsätzliche Entscheidung zu treffen, welche Eigenschaften der Oxydationsprodukte besonders erwünscht sind. Die Versuche dürften eine längere Zeit in Anspruch nehmen, vor allem auch weil gewisse Substanzen, wie Mangan und andere Schwermetalle, im Kautschuk schädlich sind und deshalb auch als Kontakt nicht verwendet werden dürfen. Da die Kautschukindustrie aber ein Grossverbraucher ist, und das fette Öl jetzt noch der einzige ausländische Rohstoff in der Bunaemischung ist, sind die Versuche besonders vordringlich.

Bei der Herstellung von Igelit und anderen Vinylchloridpolymeren werden als Weichmachungsmittel in der Hauptsache organische Phosphate - Trikresylphosphat und andere - verwendet. Diese Weichmacher sind ziemlich teuer, und ausserdem ist die Phosphorsäure an anderen Stellen dringend nötig. Ich habe deshalb schon seit längerer Zeit Versuche angestellt, um die Oxydationsprodukte hierfür einzusetzen, da letztere eine Reihe der gewünschten Eigen-

schaften besitzen und ziemlich variationsfähig sind. Um weiter zu kommen, ~~mussten~~ ^{müssen} die Versuche auf einem Heisswalzwerk ausgeführt werden, wurden Proben auch an den Kautschukbetrieb gesandt. Der Weichmacheranteil ist sehr gross, in Friedenszeiten kommt als Grossverbraucher noch die Linoleumindustrie hinzu, sodass bei befriedigender Lösung ein weites Absatzgebiet für Oxydationsprodukte erschlossen wird.

Auf den verschiedensten Gebieten der Kunststoffindustrie u. in der Kautschukfabrikation werden fettsaure Salze benötigt; bei der Bunaemischung z.B. fettsaures Zink als Vulkanisationsbeschleuniger. Es wurde deshalb die Herstellung solcher Salze aus Oxydationsprodukten und den entsprechenden Metalloxyden bzw. Carbonaten ebenfalls in Angriff genommen. Es besteht noch die Schwierigkeit dass, infolge der höheren Bildungstemperatur, ca. 200°C die Salze dunkel gefärbt sind, was den Wert derselben in normalen Zeiten beeinträchtigt; doch sind Versuche im Gange, die Farbe aufzuhellen.

Da das Interesse für Oxydationsprodukte sehr gross ist und die Rohmaterialbasis unzureichend, wurden auch andere Öle, insbesondere Hydrierungsprodukte zu den Versuchen herangezogen. Es zeigte sich, dass Paraffine ausgenommen - die Hydrierungsöle sich weniger gut oxydieren lassen als die CO-H₂-Syntheseprodukte und meist nur dunkel gefärbte Oxydationsprodukte ergeben. Der Grund liegt darin, dass die Hydrierungsöle, auch TTH-Öle ausser Paraffinen auch noch Naphthene und Aromaten enthalten, die mit den gebildeten Säuren unter Bildung von Harzen und dunkel gefärbten Polymerisationsprodukten reagieren. Die Öle müssen daher vor der Oxydation einer gründlichen Raffination bzw. einer selektiven Trennung unterworfen werden. Die Versuche werden fortgesetzt und auch Erdölhydrierungsprodukte in die Untersuchung einbezogen. TTH-Paraffine lassen sich anstandslos oxydieren.

gez. Pfirrmann.

Gemeinsam
mit
Dr. Meier

TITLE PAGE

Hochdruckverfahren Laboratorien: Miscellaneous
Office Reports and Miscra: Folder No:
8-15/II-3-9

RECHENBÜCHER

1. Richtung für die orientierende Unter-
suchung von Gleichstrom.

Abbildung der im Orientierung
sinn der Gleichstrom.

1. 551 - 560

(1)
Richtlinien für die orientierende Untersuchung
von Ölschiefern.

Zu bestimmen sind in einer guten Durchschnittsprobe, die bis zum Passieren eines Siebes von mindestens 900 Maschen pro cm² zerkleinert ist:

1. Hygroskopische Feuchtigkeit, durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 105° im Trockenschrank.
Alle übrigen Werte sind auf trockene Substanz umzurechnen.

2. Organische Substanz (Kerogen);

3. Anorganische Substanz.

Zu bestimmen nach der beigefügten Methode (vergl. Beilage I).

4. Kohlensäure.

5. Heizwert H₀ und H_u

6. Extraktionsausbeute mit Benzol + Alkohol (3 : 1)

7. Elementaranalyse des Kerogens;

Zu bestimmen im HCl-Unlöslichen unter Berücksichtigung des anorganischen Schwefels und des Konstitutionswassers der anorganischen Bestandteile (vergl. Beilage)

8. Zusammensetzung der anorganischen Substanz; zu bestimmen in HCl-Löslichen und im Glührückstand des Unlöslichen (vergl. Beilage).

9. Pyrit-Gehalt (Bestimmung siehe Beilage)

10. Schwelanalyse nach Fischer

- 2 -

11. Heizwert des Rückstandes der Fischerschwelung H₀ und H_u

12. Elementaranalyse des Rückstandes; Bestimmung, wie bei der Ursubstanz, im HCl-Unlöslichen.

gez. B. Wehm

Bestimmung

des Gehalts an organischen Bestandteilen (an Kerogen)
in Ölschiefern für technische Untersuchungen.

von Dipl.-Ing. B. Wehm und Dipl.-Chem. M. Eischinsky ¹⁾.

Bei der Veraschung der Kohlen erleiden die anorganischen Bestandteile derselben gewisse Veränderung; weil aber der Aschengehalt der Kohlen verhältnismäßig gering ist, werden meistens bei technischen Analysen diese Veränderungen nicht berücksichtigt.

Bei der Analyse von Ölschiefern dagegen, die bis zu 80 % Asche enthalten können, ist die Berücksichtigung dieser Veränderungen unerlässlich, da man sonst zu verzerrten Ergebnissen gelangt und über die Menge und Zusammensetzung insbesondere der organischen Bestandteile der Schiefer ein ganz falsches Bild erhält.

An Hand theoretischer Überlegungen und einer ganzen Reihe Analysen von estnischen Schiefer-Proben, von einzelnen Bestandteilen desselben und von künstlichen Mischungen aus diesen Bestandteilen wurde ein Analysengang ausgearbeitet, der den Gehalt an organischen Bestandteilen im estnischen Schiefer mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,2\%$ (bezogen auf Schiefer) zu bestimmen gestattet. Darüber hinaus schafft dieser Analysengang auch die notwendigen Voraussetzungen für eine einwandfreie Durchführung der Elementaranalyse des Schieferkerogens. Inwieweit die ausgearbeitete Analysenmethode auch für andere Schiefer verwendbar ist, läßt sich von vornherein nicht sagen, man dürfte aber annehmen, daß, unter

1) Ausgearbeitet im Laboratorium der Estnischen Steinöl A.G. in
Kiviõle, Estland.

Berücksichtigung der jeweiligen Zusammensetzung der Asche des zu analysierenden Schiefers, diese Methode zumindestens als Grundlage für den einzuschlagenden Arbeitsgang dienen kann.

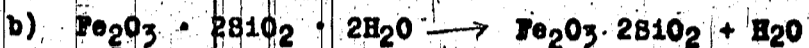
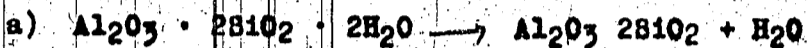
Grundlagen.

Als Grundlage für den Analysengang diene die Methode Petzold 1) ergänzt von unserer Seite mit Korrekturen auf die wichtigsten Veränderungen, die die anorganischen Bestandteile durch Glühen erleiden. Die Methode Petzold sieht vor dem Glühen eine Behandlung des Schiefers durch verdünnte Salzsäure vor, um die Fehler, die durch die Anwesenheit von Carbonaten entstehen, zu eliminieren. Darüber hinaus aber erleiden einen Glühverlust:

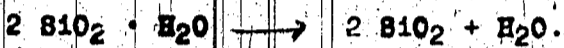
1) Der Pyrit nach der Gleichung



2) Die Silikate des Ton nach den Gleichungen



3) Die, durch HCl aufgeschlossene, Kieselsäure, die beim Trocknen bei 105° praktisch noch ca. 12,5 % Wasser enthält²⁾



Demnach errechnet sich der wahre Gehalt an organischer Substanz (an Kerogen) im Schiefer wie folgt:

$$K_k = K_u - \frac{1}{3} \text{FeS}_2 - \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Tn}} - \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$$

wobei

K_k - Gehalt an Kerogen, korrigiert

K_u - " " " , unkorrigiert
nach der HCl-Behandlung

1) Vergl. Brennstoffchemie 1925, S. 381 - 385

2) unser experimenteller Befund.

FeS_2 - % Gehalt an Pyrit

$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Tn}}$ - Wassergehalt aus Ton

$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ - Wassergehalt der löslichen Kieselsäure

Analysengang.

I. Bestimmung des unkorrigierten Gehalts des Kerogens (K_u).

Etwas 1 g Schieferpulver werden im Becherglas mit 20 cm³ 10%iger HCl übergossen und nach beendeter CO₂-Entwicklung eine 1/2 Stunde auf einem siedenden Wasserbade erhitzt, mit Wasser verdünnt und durch ein bei 105° getrocknetes gewogenes Filter filtriert.

Nach Auswaschen des Rückstandes bis zur negativen Reaktion auf Cl wird das Filter mit dem Rückstand bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet, zurückgewogen (Gewicht A), in üblicher Weise vorsichtig verascht und der Tigelinhalt gewogen (Gewicht B) Der unkorrigierte Gehalt an Kerogen im Schiefer errechnet sich dann wie folgt:

$$K_u = \frac{B - A}{B - H} \cdot 100 \%$$

wo B - die Einwage

H - Hygroscopische Feuchtigkeit der Einwage die extra zu bestimmen ist.

II. Bestimmung der Korrekturen.

(Gehalt an Pyrit, Ton und löslicher Kieselsäure)

Etwa 6 g Schiefer ¹⁾ werden mit HCl wie bei I behandelt und durch ein Gooch-Tigel filtriert.

Vom ausgewaschenen und getrockneten Rückstand werden 3 Einwagen entnommen.

- 1) für die Bestimmung des Pyritgehalts
- 2) für die Bestimmung des Tongehalts
- 3) für die Bestimmung des Gehalts an löslicher Kieselsäure.

1. Bestimmung des Pyritgehalts.

Die Bestimmung wird nach der von Stadnikow ²⁾ modifizierten Methode von Parr und Powell ausgeführt.

Etwa 1 g Substanz werden mit 80 cm³ 20%iges (Spez. Gew. 12) Salpetersäure übergossen und 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Drei mal täglich wird geschüttelt. ^{Die} HNO₃-Lösung wird in eine Porzellanschale abfiltriert, bis zur negativen Reaktion auf Eisen ausgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Trocknen eingedampft, mit einer kleinen Menge Wasser aufgenommen mit NH₃ in Überschuss versetzt und nochmals bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in derselben Schale im Trockenschrank bei 125 - 150° 2 Stunden getrocknet mit 50 cm³ heißen Wassers aufgenommen und durch ein Filter in ein Becherglas

1) Entsprechend mehr, wenn auch eine Elementaranalyse des Kerogens auszuführen ist.

2) Siehe Stadnikow. Brennschieferanalyse 1933 S. 42 (russisch).

dekantiert (nach Möglichkeit ohne daß das Eisenoxyd auf das Filter gelangt). Nach Auswaschen des Filters mit 2 cm³ NH₃ und Wasser wird das Filtrat auf 250 cm³ aufgefüllt und dann der H₂SO₄-Gehalt in üblicher Weise als BaSO₄ bestimmt.

dekantiert (nach Möglichkeit ohne daß das Eisenoxyd auf das Filter gelangt). Nach Auswaschen des Filters mit 2 cm³ NH₃ und Wasser wird das Filtrat auf 250 cm³ aufgefüllt und dann der H₂SO₄-Gehalt in üblicher Weise als BaSO₄ bestimmt.

Der Pyrit-Gehalt des Schiefers errechnet sich wie folgt:

$$\text{FeS}_2 = \frac{\text{BaSO}_4 \cdot f_1 \cdot A_1 \cdot 100}{E_1}$$

- wo: BaSO₄ - Auswage
 E - Einwage
 A₁ - HCl - Unlösliches bezogen auf Trockenschiefer (vergl. I) in %
 f₁ - Umrechnungsfaktor für BaSO₄ auf FeS₂ (=0,2568).

2) Bestimmung des Tongehalts.

Die Bestimmung des Tongehalts geschieht nach der modifizierten Methode von Kreiling ¹⁾;

1 g Substanz wird in einer Porzellan- oder Platinschale mit 10 cm³ Wasser versetzt, mit einem Glasstab umgerührt, 10 cm³ Konz. H₂SO₄ zugegeben, nochmals umgerührt, mit 3 cm³ Konz. HNO₃ und nochmals 10 cm³ Wasser versetzt und alles gut umgerührt. Die mit einem Uhrglas bedeckte Schale wird auf einem Babo-Trichter erhitzt bis zur starken Ausscheidung von H₂SO₄-Dämpfen. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt mit 20 cm³ Wasser und 3 cm³ HNO₃ versetzt, verrührt und wieder bis zur

1) Lunge-Berl Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 1922 B II S. 619.

starken Ausscheidung von H₂SO₄-Dämpfen erhitzt. Diese Operation wird nochmals wiederholt (somit im ganzen dreimaliges Erhitzen) die Schale abgekühlt, mit Wasser verdünnt und durch ein Filter die abgestandene Lösung in ein Becherglas von 600 cm³ filtriert. Der Rückstand in der Schale wird mit HCl und Wasser versetzt, 15 Minuten auf dem Wasserbade unter Rühren erhitzt und durch dasselbe Filter filtriert. Der Rückstand vom Filter wird in die Schale zurückgespült und solange mit HCl unter Abfiltrieren durchs Filter behandelt, bis die HCl in der Schale beim Übergießen des Rückstandes einen konstanten Farbton annimmt. Daraufhin ist der ganze Rückstand aus der Schale auf das Filter zu bringen und mit heißem Wasser nachzuwaschen. Der Rest auf dem Filter ist zu werfen. Das gesammelte Filtrat wird auf 150 cm³ eingengt in einen 250 cm³ Meßkolben übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt.

Darin werden das Aluminium und das Eisen nach einer beliebigen Methode bestimmt ¹⁾, am einfachsten durch Bestimmung der Summe der Oxyde, wie üblich, durch Fällung mit NH₃ und das Eisen titro-

$$H_2OSiO_2 = \frac{SiO_2 \cdot A_1 \cdot f_3}{E_3}$$

- wo: SiO_2 - Auswage
- E_3 - Einwage
- A_1 - Salzsäureunlösliches im Trockenschiefer in %
- f_3 - Umrechnungsfaktor der löslichen Kieselsäure auf den Wassergehalt (= 0,125)

gez. B. Wehm

W
T
Y
T
A

PLATE PAGE

2. Photographs of the above items, including
in detail the
condition of the items.

PLATE PAGE 5/5

Beobachtungen über Kontakte, insbesondere Krackkontakte.

(Aussüge aus bisherigen Zusammenstellungen)

A. Nach Stichworten.

Röntgenbefunde:

Synthetische Magnesiumsilikate haben Montmorillonitstruktur, wie Terrana (20.9.1938). Synthetische Aluminiumsilikate sind röntgenographisch amorph. Magnesiumsilikatkontakte verschiedener Herstellung zeigen verschiedene Kristallitgrößen, die feinsten Kristallite sind am aktivsten (26.2.1940).

Schwermetall in Krackkontakten:

Schwermetall in Spaltkontakten gibt unter Krackbedingungen viel Gas, das in der Regel zu 80% aus Wasserstoff besteht. Gleichseitig verschlechtert sich die Spaltung (18.1.1938).

Zink:

Zink (ca. 10%) auf Mg-Silikatkontakt gibt schon bei 400-450°C erhebliche Gasentwicklung (90% Wasserstoff), aber das Produkt ist wenig dehydriert, vielmehr ist ein entsprechender Teil des Öls verkohlt (13.9.1939). Geringe Zinksätze wirken nur dämpfend auf die Spaltung zu Niedrigsiedenden (C_3O_4) (30.11.1938).

Eisen:

Terrana gibt weniger Spaltung als Superfiltrol, aber mehr Gas: Eisengehalt (18.1.1938, 19.3.1940).

Alkalisätze zu Krackkontakten:

Bei Alkalisatz (K) enthält das Spaltprodukt weniger Leichtesiedende.

Isomerisierung beim Cracken.

Krackbensin aus Elwerather Öl über Mg-Silikat hat 0.2. Motor-Methode 72-74 bei 25% Aromaten und wenig Ungesättigten (1% nach H_2SO_4 -Methode, nach Jodzahl ca. 10%). Daraus wurde auf Isomerisierung geschlossen (15.6.1938).

Stickstoffempfindlichkeit:

Mg-Silikat ist beständig gegen 0,1 % Anilin (5.9.1938).

Nicht-silikatische Kontakte beim Cracken:

Akt.Tonerde spaltet bedeutend weniger Silikate, evtl. ist sie aber wichtig zur Spaltung von Paraffin auf ungesättigte Mittelble.

Aktivkohle spaltet fast wie Superfiltral, gibt aber weniger leichtsiedende (C_3O_4), sie gibt erhöhte Gasmenge und gleicht hierin der Terrana und schwermetallhaltigen Kontakten (19.3.1940).

Synthetische Träger für Aromatisierung:

Silikate: Während mit Ammoniak gefüllte (Al oder Mg) Silikate inaktiv sind, ergab Fällung mit Kalk oder besser mit Magnesiumkarbonat Silikate, die aktiv waren und die durch Fe- und Mn-Zusatz verbessert wurden.

Akt.Tonerde: Akt.Tonerde gibt Kontakte, die in der Verarbeitung von Kresolhaltigem Produkt (und wahrscheinlich auch von stickstoffhaltigem) überlegen sind, da die silikatischen Kontakte sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen zu rasch polymerisieren.

Schdruckversuche
In 558

563
22. November 1940 Fre/

Zusammenfassende Ergebnisse über Katalysatorstudien²⁷
für Kohlenwasserstoffumsetzungen.

Die auf verschiedenen Gebieten (Spaltung, Dehydrierung, Isomerisierung, Cyclisierung und Polymerisation) gemachten Katalysatorstudien lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

a) Spaltung:

Die aktivsten Grundkatalysatoren (Zinstoffkatalysatoren) sind Kieselsäure und Kohle. Beide zeigen (ohne Zusatz) fast reine

Zusammenfassende Ergebnisse über Katalysatorstudien^{en}
für Kohlenwasserstoffumsetzungen.

Die auf verschiedenen Gebieten (Spaltung, Dehydrierung, Isomerisierung, Cyclisierung und Polymerisation) gemachten Katalysatorstudien lassen sich etwa wie folgt zusammenfassen:

a) Spaltung:

Die aktivsten Grundkatalysatoren (Einstoffkatalysatoren) sind Kieselsäure und Kohle. Beide zeigen (ohne Zusatz) fast reine Spaltreaktion, wie z.B. Zerfall eines Paraffinmoleküls mittlerer Kettenlänge in Paraffin + Olefin kürzerer Kette. Die Spaltung findet bei diesen Katalysatoren etwa in der Mitte der Kette statt und führt bei Verwendung einer Gasölfraktion (Mol-Gewicht = 200) zu Bensin (Mol-Gewicht = 100), das zur Hälfte paraffinisch, zur anderen Hälfte olefinisch ist (Jodzahl über 100). Die Vergasung ist hierbei sehr gering. Neubildung von Aromaten konnte nicht festgestellt werden.

Durch Aktivierung von SiO_2 oder Kohle mit Al oder Mg wird die Spaltleistung wesentlich erhöht, d.h. man kann bei gleichem Umsatz entweder den Durchsatz heraufnehmen, also die Berührungzeit verkürzen, wobei man zu den gleichen Reaktionsprodukten gelangt wie vorher (Paraffin + Olefin aus Paraffin), oder aber bei gleichbleibendem Durchsatz auf höheren Umsatz fahren, wobei andere Reaktionsprodukte erhalten werden. Statt etwa gleicher Mengen Paraffin + Olefin erhält man in diesem Fall ein paraffinisches Bensin (Jodzahl = 30-60), weil die mit Al oder Mg aktivierten SiO_2 -Katalysatoren nicht nur spaltend auf das Paraffin, sondern auch polymerisierend auf Olefine wirken. Beide Reaktionen verlaufen seitlich nacheinander, die Spaltung ist primär, die Polymerisation sekundär. Die Vergasung ist hierbei höher als bei der reinen Spaltreaktion.

Bei Al- oder Mg-aktivierten SiO_2 -Katalysatoren ist die erhöhte Spaltung mit einer Isomerisierung der Spaltprodukte verbunden, die vorzugsweise in den kürzeren Spaltstücken auftritt (C_4 und Bensinanteile bis etwa 150°). Das durch Spaltung gebildete Butan ist zu 80-90 Vol.% iso-Butan. Über 150° verschwindet die Isomerisierung

7778

564

fast ganz und das b-Mittelöl der Spaltung zeigt keine Andeutung einer Neubildung von Isomeren mehr (gutes Dieselöl).

Das gleiche Verhalten wie SiO_2-Al oder SiO_2-Mg , aber in schwächerem Maße, zeigen natürliche Bleicherden (Al- bzw. Mg-Silikate), die mit Säure aktiviert sind.

Ersetzt man in den SiO_2 -Katalysatoren das Al oder Mg durch Fe, so treten gasförmige Spaltstücke in grosser Menge auf, die Abspaltung endständiger C-Atome wird demnach begünstigt.

Al_2O_3 ist als Spaltkatalysator viel weniger aktiv als SiO_2 oder C. Vollkommen alkalifreie Al_2O_3 spaltet stärker als alkalihaltige, doch sind die Spaltstücke gasförmig. Eine nennenswerte Isomerisierung ist in den über Al_2O_3 erhaltenen Spaltprodukten nicht feststellbar.

b) Dehydrierung:

Für die Fahrweise mit abklingendem Kontakt hat sich Al_2O_3 als beste Komponente in Verbindung mit Mo erwiesen. Die Herstellung einer besonders aktiven Form von Al_2O_3 ist ab bestimmte Bedingungen, die z. Zt. in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. v. Fünser geprüft werden, gebunden. Neben dem Fällen und Waschen spielt die Erhitzung vermutlich eine grosse Rolle.

Völlige Alkalifreiheit der Al_2O_3 bedingt hohe Spaltung zu gasförmigen Produkten bei relativ niedriger Aromatenbildung.

Strangpressenverformte Al_2O_3 -Katalysatoren zeigen gegenüber stückigen deutliche Aktivitätseinbüsse.

Teilweiser Ersatz der Al_2O_3 durch Fe_2O_3 führt zu ausgesprochen schlechten Dehydrierkatalysatoren. Das gleiche gilt für Katalysatoren, die MgO anstelle von Al_2O_3 enthalten. Beide Katalysatoren liefern Benzin hoher Jodzahl.

Bei der Dehydrierung mit abklingendem Katalysator wird Schwerbenzin gespalten, dehydriert und cyclisiert. Wahrscheinlich, wenn auch nur in untergeordneter Masse, findet gleichzeitig Isomerisierung statt. Ferner werden wenig klopffeste, paraffinische Schwerbenzinanteile durch Vergasung entfernt und olefinische Spaltbenzinanteile am Ende der Katalysatorschicht durch schwache Aufhydrierung abgesättigt.

565

Bei Überprüfung verschiedenster Tonerde-Chargen hat sich gezeigt, dass innerhalb der angeführten Reaktionen starke Verschiebungen eintreten können. So sind bei Verwendung verschieden hergestellter Tonerden für den Dehydrierkatalysator 7360 aus dem gleichen Ausgangsbenzin Dehydrierbenzine angefallen, die nicht nur im Aromatengehalt, sondern auch in der Jodzahl sehr voneinander abweichen. Bei Verwendung geeigneter Tonerden müsste die Möglichkeit bestehen, ohne Nachraffination zu Hochleistungskraftstoffen mit Jodzahl < 4 zu kommen.

Am wenigsten wird durch die Tonerde-Qualität die reine Dehydrierung der Naphthene zu Aromaten beeinflusst. Diese Reaktion geht verhältnismässig leicht. Stark abhängig von der Modifikation der Tonerde ist dagegen die Cyclisierung. Dies geht aus Versuchen mit n-Heptan hervor, das durch katalytische Cyclisierung in Toluol umwandelbar ist.

c) Cyclisierung:

Als weitaus aktivste Katalysatorkombination hat sich nach zahlreichen Versuchen (gemeinsam mit Dr. v. Fünser) eine Kombination von Al_2O_3 und Cr ergeben. Hierbei stellte sich klar heraus, dass die für die n-Heptacyclisierung am besten geeigneten Tonerden auch die besten Komponenten für Dehydrierkatalysatoren sind. Es geht aus den Versuchen hervor, dass verschiedene Tonerdemodifikationen bezüglich Cyclisierungsvermögen ganz enorme Unterschiede aufweisen.

d) Polymerisation:

Unter der Rubrik Spaltung wurde bereits das Polymerisationsvermögen von $SiO_2-Al_2O_3$ -Katalysatoren erwähnt, das beim katalytischen Cracken auf die Natur der Spaltprodukte merklichen Einfluss haben kann. Für die Polymerisation gasförmiger Olefine zu Polymerbenzin ist $SiO_2-Al_2O_3$ ebenfalls verwendbar, anstelle der technisch gebräuchlichen Katalysatoren auf Basis H_3BO_4 oder Cu-pyrophosphat. Die Polymerisation erfolgt gegenüber den letztgenannten Katalysatoren sogar drucklos, doch liegen die Polymerisate in der Siedekurve anders als die über P-Katalysatoren erhaltenen, sie enthalten mehr Anteile im Mittelölbereich.

TITEL SEITE

3. Alterungserscheinungen bei Isolierölen.
Aging symptoms of insulating oils.

Frank. Nos. 566 - 574.

Hochdruckversuche
Lu 558

15. 11. 1940. Ha/Pf.

566

8x
M. K. ...
M. ...

Hochdruckversuche
Lu 558

15. 11. 1940. Ha/Pf.

566

8x
M. K. ...
M. K. ...

Alterungserscheinungen bei Isolierölen.
.....

(3)

1940

II. Verfahren der künstlichen Alterung:

Von den neun wichtigsten offiziellen Prüfverfahren (No 1 - 9) werden bei den ersten 5 die gebildete Schlammmenge und bei den übrigen 4 die gebildeten Säure- und Schlammengen bestimmt.

(Literatur: K. Typke E. u. M. 47 (1929) H 17

Oberaus Angew. Ch. 1935 Beiheft No. 20.

1. Belgische Vorschrift: Das Öl wird 5 Stunden auf 170° erhitzt. Dann wird mit Benzin die gebildete Schlammmenge bestimmt.
2. Englische Vorschrift: Unter Anwesenheit von Cu wird das Öl 45 Stunden auf 150° erhitzt. Es wird dabei Luft durchgesaugt. Es wird die Schlammmenge bestimmt. (2)
3. Amerikanische Methode. Öl bei 120° C in einem mit Frischluftanfuhr versehenen Ofen. Es wird die Zeit bestimmt, innerhalb deren die erste Schlammbildung auftritt. (3)
4. Französische Methode. 125 Stunden auf 150°. Man beobachtet die Bildung des Schlammes.
5. Russische Methode. 70 Stunden bei 120° unter Durchleiten von Luft und Anwesenheit von Cu. Bestimmt wird die Menge des benzinunlöslichen Schlammes. (5)

6. Deutsche Methode. 70 Stunden bei 120° unter Durchleiten von O₂. Bestimmt wird die Menge der gebildeten Säure. (Verteerungszahl). (6)
7. Italienische Methode. 300 Stunden bei 110° unter Luftzutritt bei Anwesenheit von Cu. Es wird Schlamm- Säurezahl bestimmt. (7)
8. Schwedische Methode. Alterung bei 100°C unter Durchleiten von O₂ bei Gegenwart von Fe und Cu unter Einfluß einer elektrischen Spannung (10 KV). Säure- und Schlammmenge wird bestimmt. (8)
9. Schweizerische Methode. 336 Stunden auf 115°. Säure- und Schlammmenge wird bestimmt.
10. Das Verfahren von Baader. Alterung 48 Stunden bei 250° bei Gegenwart von Fe, Cu und Pb als Katalysatoren. Gemessen wird die Verseifungszahl. (10)
11. Verfahren von Moureu Rysseberge. Das Öl wird in einem geschlossenen Gefäß unter Gegenwart von reinem Sauerstoff gealtert. Gemessen wird der Sauerstoffverbrauch durch Abnahme des Druckes. (11)
12. Ferner gibt es noch die Verfahren von Weiß und Salomon, von C. Janssen, von Evers und Schmidt. (12) und das Verfahren von Anderssen.

L i t e r a t u r .

- (1) Belgische Alterungsprüfung beschrieben in dem Rapport 13 der Association Belge de Standardisation (ABS) herausgegeben von Comité Electrotechnique Belge (CEB) Bruxelles, Rue Ducale 63. Titel des Heftes: Prescriptions relatives aux huiles pour transformateurs et interrupteurs.
- (2) Englische Alterungsprüfung (BSJ-Verfahren, Michie-Test) Beschreibung s. British Standard specification for insulating oils for electrical purposes, herausgegeben von der British Standards Institution.
- (3) Report of Com. D 9 (S A T M) Appendix I of 1923.
- (4) USE - Verfahren (Union des Syndicats de l'Electricité) s. Publication 136 (1923) der USE Cahier des charges pour la fourniture des huiles des transformateurs.
- (5) Auf Grund einer Festlegung des Naphta Syndikat der U S S R.
- (6) V D E 0370/1936.
- (7) AEJ-Test s. Norma per la fornitura e il controllo degli oli interattori (1936) herausgeb.v.d. isolanti per trasformatori ed Associazione Elettrotecnica Italiana, Milano, Via San Paolo, 10.

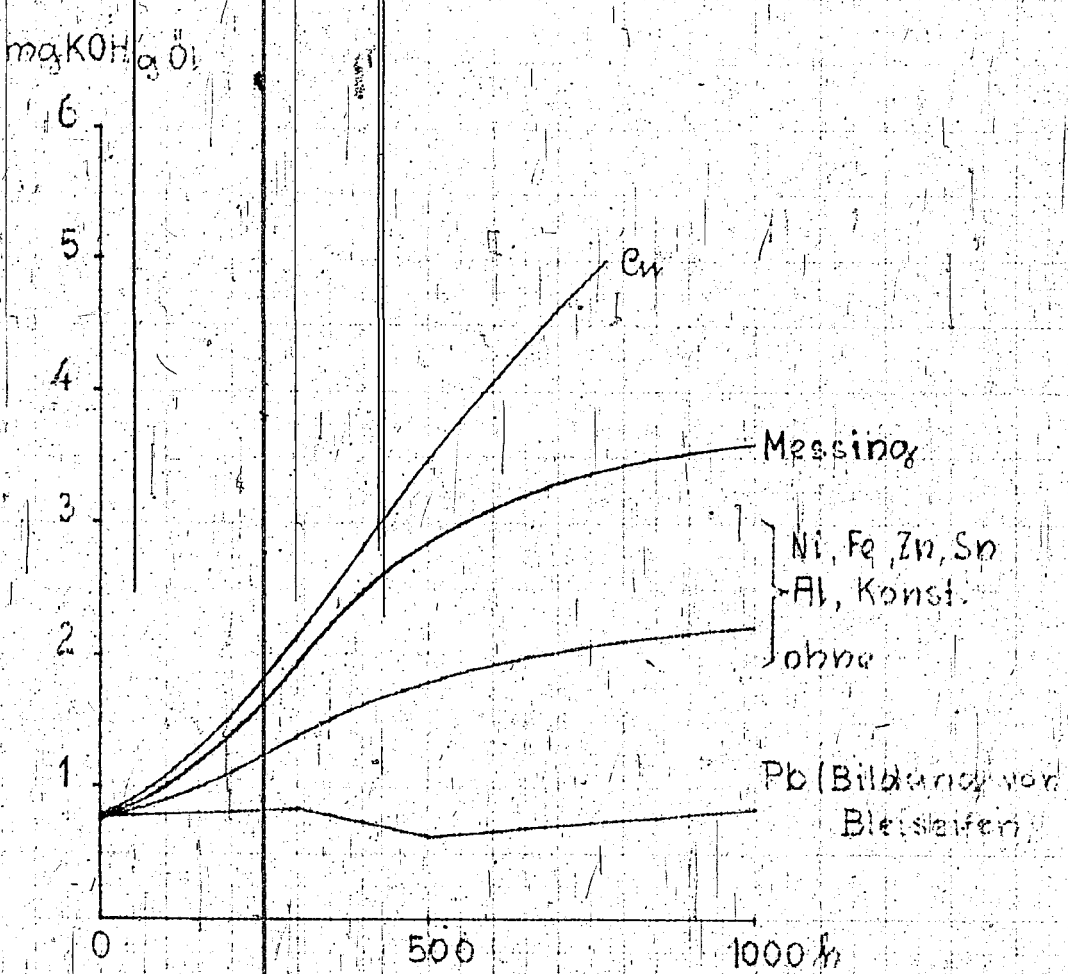
- (8) Asea-Verfahren. Report 10 der International Elektrotechnical Commission, Adv. Committee No. 10 (1935) S. 103.
- (9) Bulletin des S.E.V. (1925) No. 4 u. 8.
- (10) Ölverwaltung II, 5 f.
- (11) Chim. et Ind. 18 (1927) No. 1.
- (12) Wiss. Ver. aus dem Siemens-Konzern Bd. 5 (1926) S. 211.

- (8) Asea-Verfahren. Report 10 der International Elektrotechnical Commission, Adv. Committee No. 10 (1935) S. 103.
- (9) Bulletin des S.E.V. (1925) No. 4 u. 8.
- (10) Ölbewirtschaftung II 5 f.
- (11) Chim. et Ind. 18 (1927) No. 1.
- (12) Wiss. Ver. aus dem Siemens-Konzern Bd. 5 (1926) S. 211.

Künstl. Alterung v. Isolierölen

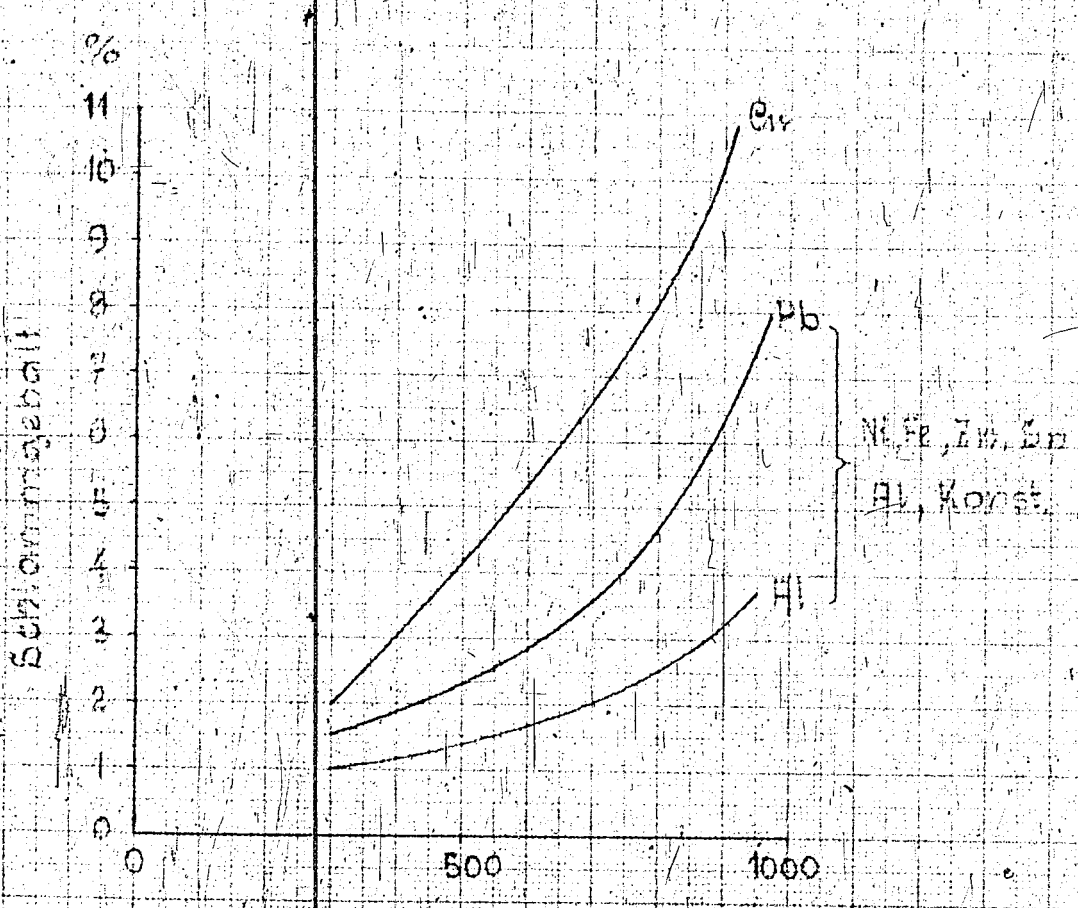
I. Allgemeines

1. Zunahme der Säurezahl



Alterung bei 115°C unter Anwesenheit der angegebenen Katalysatoren

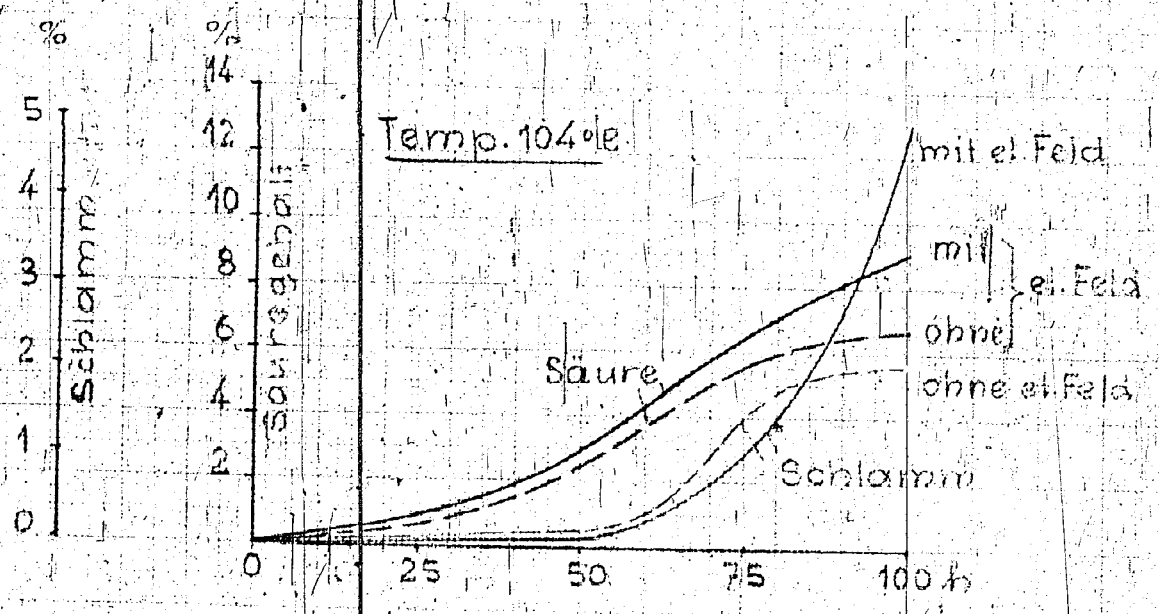
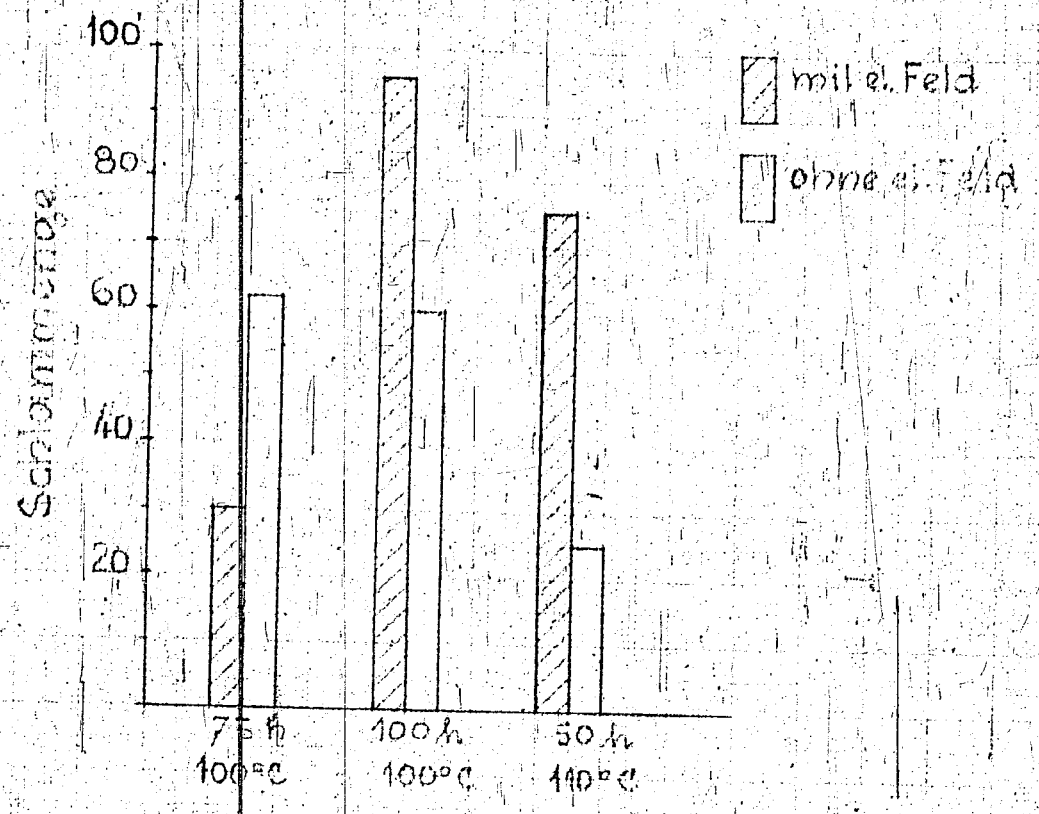
Zunahme der Schlamm- und Schlierenbildung



Alterung bei 115°C unter Anwesenheit von Katalysatoren

3. Einfluß des elektr. Feldes

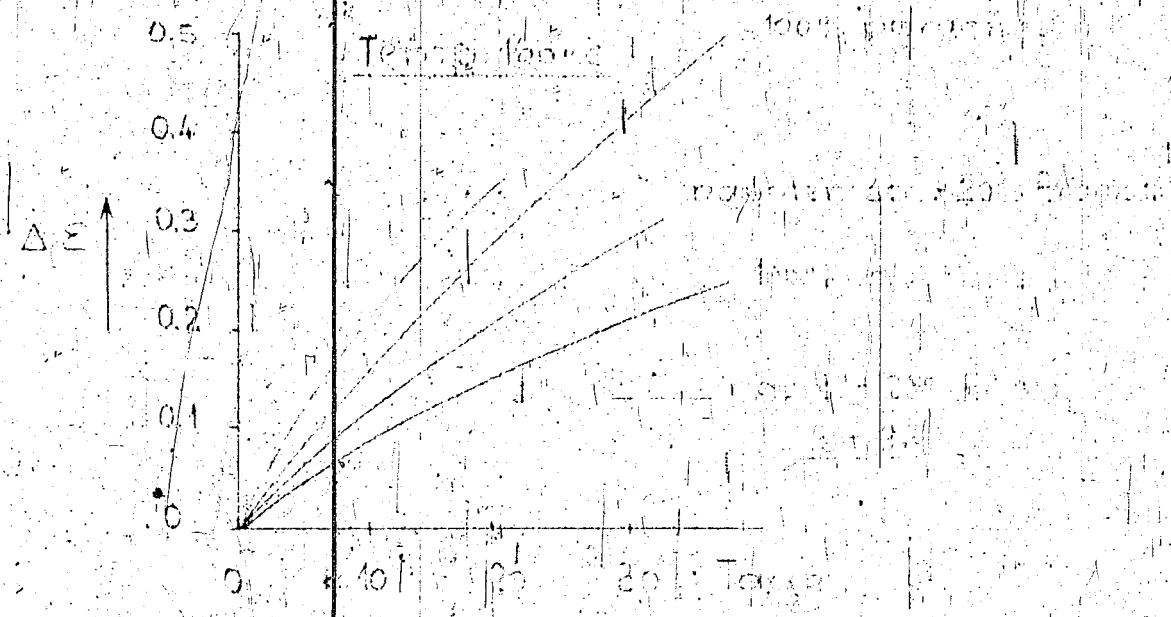
572



573

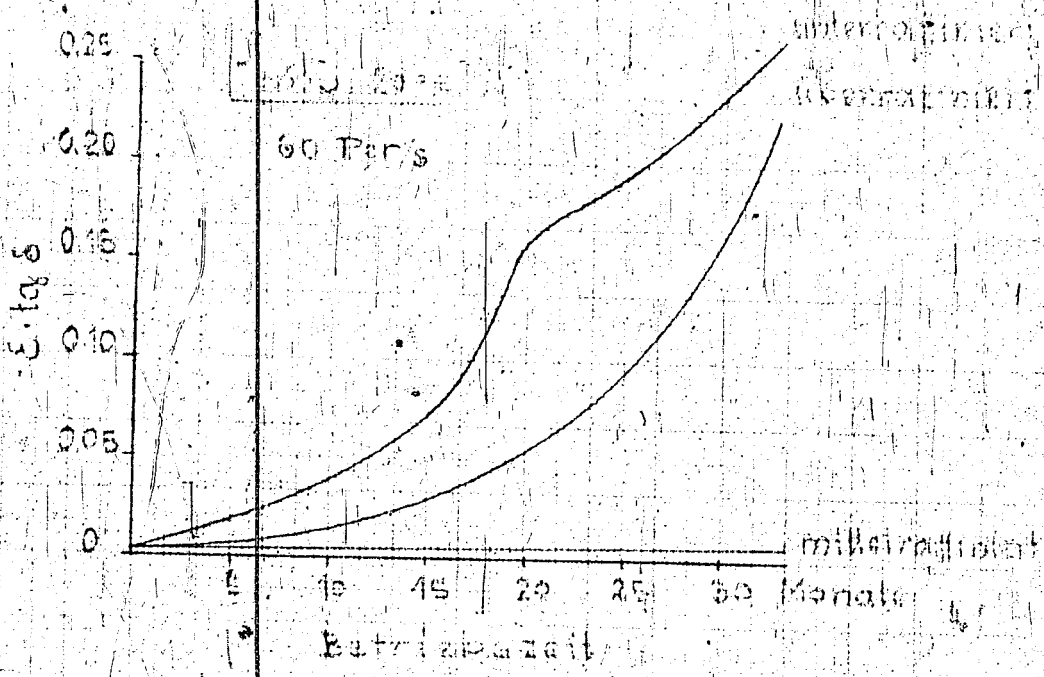
4. Z...

4/20/50



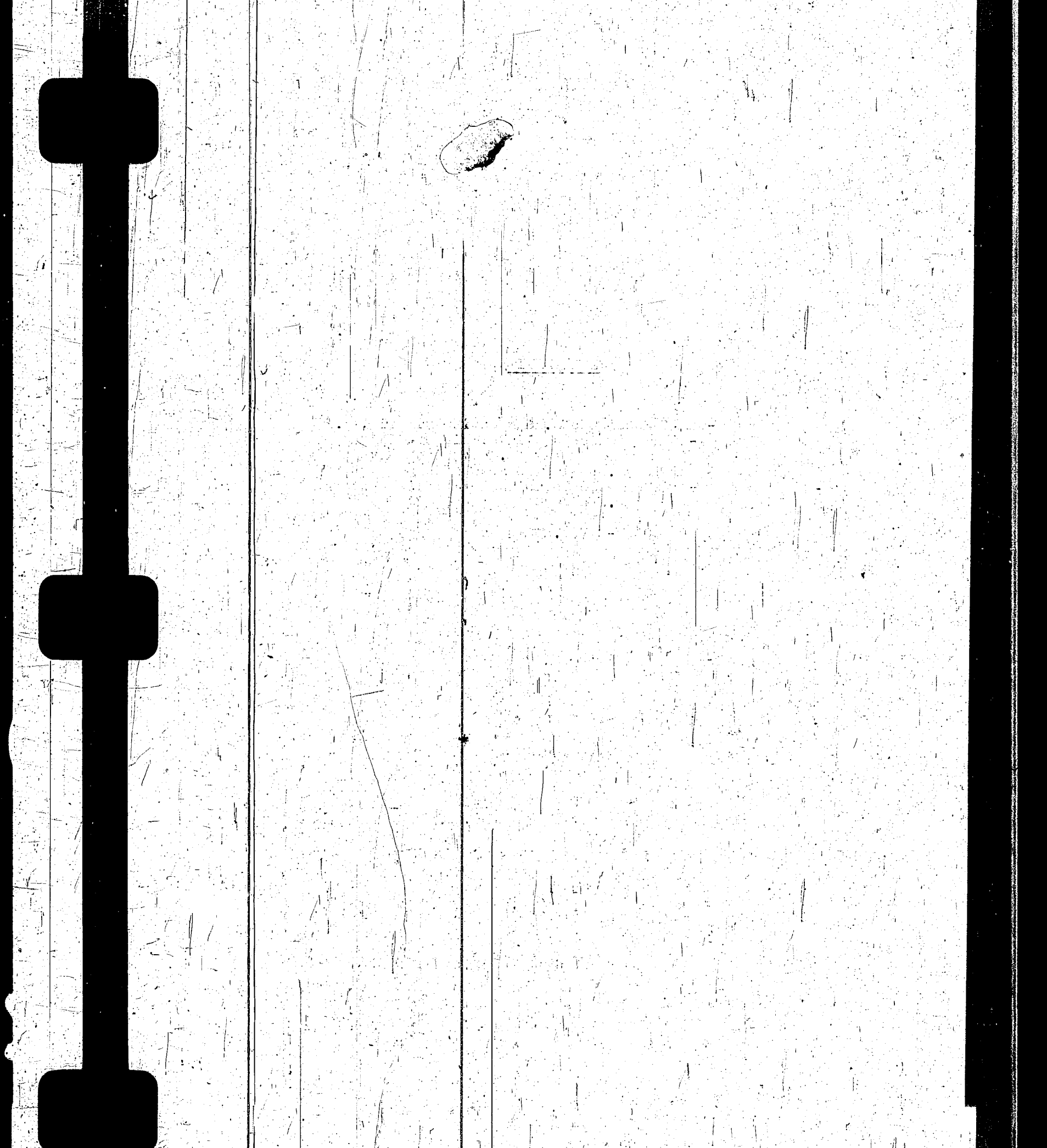
5. ...
...
...
...
...

6.24) β von der Verlustzahl β über
Alter α



6.25) β von der Anzahl α über

Prüfung



I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorstand: Hermann Schmitz, Vorsitz.

Fritz Gajewski, Heinrich Hörllein, August v. Kolarik, Carl Krauch, Fritz ter Meer, Christian Schneider, Georg v. Schützler,
Otto Ambros, Max Brüggemann, Ernst Bürger, Heinrich Busch, Bernhard Duhl, Paul Heeltiger, Max Jäger, Constantia Jacobi, Friedrich Janke, Hans Kuhne, Carl L. Lautenschläger, Wilhelm R. Mann, Heinrich Oster,
Wilhelm Otto, Otto Scharf, Hermann Wäibel, Hans Wallner, Eduard Weber-Andreas, Carl Wurster.

Vorsitzer des Aufsichtsrats: Carl Bosch.

DRAHTWORT
Anilinfabrik Ludwigshafen

FERNRU
Nr. 6406

BAHNSTATION
Ludwigshafen (Rhein) Anilinfabrik

GESCHAFTSZEIT
8-17 Uhr
Samslags 8-13 Uhr

KONTEN
Reichsbank-Giro-Konto Nr. 82
Postcheckkonto Nr. 5010
Ludwigshafen a. Rh.

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen (bei Antwort anzugeben)

LUDWIGSHAFEN A. RH.

HOCHDRUCKVERSUCHE
P/Lu 550

den 31.12.1941 Scha/P.

Betreff

Erfahrungsaustausch
Schweißen innerhalb von in Betrieb gewesenen
Benzin- und Kohleöfen.
Anfrage von Gelsenberg Benzol A.G. vom 12.11.41.

Beiliegend teilen wir Ihnen das Ergebnis unserer Rundfrage bei den einzelnen Hydrierwerken mit; die nicht aufgeführten Werke hatten aus Mangel an eigener Erfahrung nicht Stellung genommen. Man sieht daraus, dass es unter Beachtung besonderer Vorsichtsmaßnahmen in einigen Fällen möglich war, innerhalb von in Betrieb gewesenen Öfen zu schweißen, dass jedoch im allgemeinen wegen der Möglichkeit des Auftretens von Verpuffungen Bedenken geussert werden.

Heil Hitler!

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

pp. Müller *H. V. Hering*

Anlage

Ergebnis der Rundfrage

betreffend Schweißarbeiten innerhalb von in Betrieb
gehenden Bensen- und Kohleöfen.

1. Ammoniakwerk Harschburg, mb.H., Jena Werke.

Wenn an den Kontaktrohren in Sumpf- oder Gasphase-Öfen Flickarbeiten innerhalb des Ofens vorgenommen werden müssen, so werden diese Arbeiten in der Weise ausgeführt, dass Blechstücke oder ganze Blechringe mit versenkten Schrauben an dem Kontaktrohr befestigt werden. Irgendwelche Schweißarbeiten innerhalb des Ofens haben wir bisher bei uns noch nicht ausgeführt, und wir werden es auch, im Hinblick auf die Möglichkeit von Verpuffung, weiterhin stets vermeiden.

2. Brankohle-Bensen A.G., Berlin.

Wir haben bei allen unseren Werken Ausbeulungen und Blasen an den Kontaktrohren der Öfen beobachtet. Wegen Mangel an Austauschaggregaten waren wir, um keine Produktionsausfälle zu erleiden, gezwungen, Av.Lessungen selbst vorzunehmen.

Normalerweise werden im Kontaktrohr befindliche Blasen ausgebohrt und ein H5-Passtück eingelegt. Da ein genaues Einpassen nicht möglich ist, wird der zwischen dem Passtück und dem Mantel freibleibende Spalt mit Asbest ausgestopft. Über die Reparaturstelle wird dann noch ein etwa 1 - 2 mm starkes V2A-Blech gelegt und mittels V2A-Schrauben im Kontaktrohr befestigt.

Infolge Zeitmangels haben wir die Reparatur auch so ausgeführt, dass die Blasen aufgekrenzt und nach Beseitigung des dahinter angesammelten Schwefeleisens einfach angeschlagen wurden, ohne eine Verschraubung oder Verstiftung vorzunehmen.

In den Fällen, in denen zur Vornahme eines Schliffbildes vom Mantel ein Fenster ins Kontaktrohr geschnitten werden muss, kann das herangeschnittene Stück mit dem Kontaktrohr mittels Schrauben verbunden werden.

Wenn die Blasen innerhalb des Kontaktrohrs eines Bensenofens so geformt sind, dass ein Herausnehmen und Wiedereinsetzen der Blenden noch möglich ist, gelingt es unter

-2-

- 2 -

Umständen auch, die Öfen mit diesen Blasen im Kontaktrohr wieder in Betrieb zu nehmen. In solchen Fällen haben wir die Blasen angebohrt und mit dünnflüssigem Schmottebrei, wie dieser zum Vergiessen der Kaltgasrohre verwendet wird, gefüllt.

Um eine Kontrolle zu haben, ob an Reparaturstellen keine erhöhten Manteltemperaturen auftreten, empfiehlt es sich, an diesen Stellen zusätzliche Elemente am Mantel anzubringen. Wir haben bisher erhöhte Manteltemperaturen an Reparaturstellen nicht beobachtet.

Schweißungen werden bei uns im Hinblick auf die in der Isolierung des Ofens zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe und der sich hieraus ergebenden Möglichkeit von Verpuffungen normalerweise nicht ausgeführt. In einem Falle haben wir ein ringsherum gerissenes Kontaktrohr eines TH-Ofens durch Schweißen geflickt. Hierbei wurden beide Ofendeckel abgefahren und während des Schweißens Pressluft zugeführt. Vor Beginn der Schweißung wurde die Isolierung hinter dem Kontaktrohr auf brennbare Stoffe untersucht. Der Schweißer lag bei seiner Arbeit auf einem Rollwagen, der bei Gefahr schnell aus dem Ofen entfernt werden konnte.

Wenn die geschilderten Vorichtsmaßnahmen eingehalten werden, also jede Möglichkeit zur Bildung explosiver Gemische ausgeschaltet ist, bestehen unseres Erachtens keine Bedenken, Kontaktrohre im Ofen selbst zu flicken. Da diese Möglichkeit jedoch in den seltensten Fällen gegeben ist, werden Schweißungen innerhalb von in Betrieb gewesenen Bensen- und Teeröfen bei uns aus Gründen der Unfallsicherheit nicht mehr vorgenommen.

3. Hydrierwerk Scholven A.G., Gelsenkirchen-Buer.

Ausbeulungen an Ofeneinsätzen treten bei uns häufig an Kohleöfen, sehr selten an Bensenöfen auf.

Bei unseren Bensenöfen haben wir erst einmal ein sehr stark verbeultes Kontaktrohr festgestellt. Wir haben dieses Kontaktrohr ausgebaut, den verbeulten Schuss herausgeschnitten und einen neuen eingeschweisst.

Bei den Kohleöfen finden wir bei jedem Ausbau regelmäßig stark verbeulte Einsätze vor. Aus Zeitmangel können wir sämtliche Beulen nicht beseitigen. Wir bohren lediglich die größten Verbeulungen aus und setzen einen Flicker ein. Diese Flicker wurden früher von uns überlappt aufgesetzt und verschraubt. Die Schraubenköpfe rissen bei dieser Befestigungsart häufig ab und setzten sich vor die Düse des Abschlämmentspannungsventils, wodurch die Hartmetalldüse beim Zufahren zerstört wurde. Wir haben dann die Flicker einfach mit Spiel in das ausgebohrte Loch eingesetzt und durch Riegel verschiedener Art gehalten. Als brauchbarste Ausführung hat sich

-3-

- 3 -

die in beiliegender Skizze dargestellte Verriegelung erwiesen. Auf den Flicken werden in Abständen von 200 - 300 mm Schnallen aufgeschweisst. Die zugehörige Schnalle am Ofeneinsatz arbeiten wir aus dem Einsatzmaterial heraus. Durch beide Schnallen wird ein Riegel geschlagen, dessen beide Enden um die Schnalle herum geschlagen werden. Wegen der Gefahr von Verpuffungen haben wir bis heute in einem in Betrieb gewesenen Ofen noch nicht geschweisst.

Von der Möglichkeit, durch Anbringen von mehr Bohrungen als bisher im Einsatzrohr die Ausbeulungen zu vermeiden, versprechen wir uns nicht viel, da diese Bohrungen durchweg verstopft sind.

4. Ruhröl G.m.b.H., Bottrop.

Nach unseren Erfahrungen ist das Schweißen von in Betrieb gewesenen Bensen- und Kohleöfen ohne weiteres möglich. Wir haben schon verschiedene Male Isolierrohre ausgebessert und nichts Nachteiliges festgestellt.

Eine Verhinderung der Einbeulung kann u.E. durch Anbringung einer grösseren Anzahl von Ausgleichlöchern nicht erreicht werden, da die Entspannung bei Rohrbrüchen viel zu schnell vor sich geht.

5. Hydrierwerke Pölitz A.G., Stettin-Pölitz.

Auf Ihre Anfrage teilen wir Ihnen mit, dass wir bisher erst an einem in Betrieb gewesenen Kohleofen Schweißversuche vorgenommen haben, und zwar lediglich elektrisch. Die Schweißnahtlänge betrug ca. 7 m und wurde nach folgenden Vorarbeiten vorgenommen:

Beide Ofeneckel wurden abgefahren und das Ofeninnere gründlichst mit Pressluft gespült. Während des Schweißens wurden an einem Ende des Ofens mittels Ventilator die entstehenden Gase abgesogen, der Schweißer selbst arbeitete ohne Maske. Die Schweißstellen selbst wurden vor der Schweißung gründlich mechanisch durch Abkratzen und Abbürsten bis auf die reine metallische Oberfläche gestäubert.

Das Schweißen selbst führte zu einem vollen Erfolg. Irrendwelche Verpuffungen oder Brände traten nicht auf.

Wir betonen, dass dies zunächst ein Einzelfall ist und bei Wiederholungen sich u.U. ganz andere Ergebnisse zeigen können. Wir haben jedoch die Hoffnung, dass es auf diese Weise gelingen wird, wie im vorliegenden Falle, ausgebeulte Isolierrohre im Ofeninnern zu reparieren, ohne die Innenisolierung zu beschädigen.

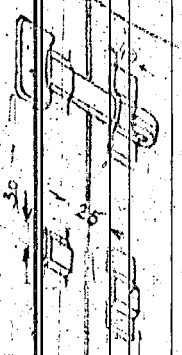
Die Möglichkeit von Ausbeulungen des Isolierrohres durch Erhöhung der Anzahl der Entgasungsbohrungen zu verhindern,

erscheint uns fragwürdig. Die Entspannung tritt jeweils in derartig kurzen Zeiträumen ein, dass ein rasches Entweichen der in der Isolierung befindlichen Gase hierdurch nicht gewährleistet werden kann.

Wie wir Ihnen früher bereits mitteilten, mussten wir die Feststellung machen, dass bei raschen Entspannungen die Isolierrohrschüsse sich auseinanderzogen und die Decklaschen nicht mehr in ihrer Breite ausreichten. Wir hatten damals den Vorschlag gemacht, die Schüsse zu kürzen, um auf diese Weise die Überlappung besser zu gewährleisten. Wir bitten hiermit nochmals, zu unserem Vorschlag Stellung zu nehmen.

1. Anlauf.
Skizze Scholven.

Schnitten über den Aufgebirgs



gefälliger Oberflächensatz
Innenansicht

Hydrierwerk Scholven A. G.

3.12.41

Über die Erwandlung hochmolekularer ungesättigter
Kohlenwasserstoffe in Alkohole.

Wie eine eingehende analytische Untersuchung der Michael-Synthese-Öle gezeigt hat, weisen diese bei den Rührschaum-Fahrweisen 210°/20 atü und 256°/20 atü wesentliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung auf.

| | Fr. 150-200°) Rührschaumofen 256°/20 atü | Fr. 150/200°) Rührschaumofen 210°/20 atü |
|---------------------|---|---|
| Freie Alkohole | 13,0 % M.G. 115 | 24,0 % M.G. 134 |
| Hydroxyl Z. | 70,1 | 110,7 |
| Veresterte Alkohole | 1,2 % | 27,4 % |
| Ester Z. | 0,4 | 16,64 |
| Aldehyde + Ketone | 5,9 % | 9,2 % |
| Carbonyl Z. | 22,9 | 46,4 |
| Olefine | 60,0 % | 50,0 % |
| Hydrier-(Jod) Z. | 151 (127) | 104 (95) |

Nach einer von Hauptlaboratorium ausgearbeiteten Verfahrensweise kann man ungesättigte Kohlenwasserstoffe dadurch von ihren paraffinischen Anteilen trennen, dass man sie in Gegenwart von Co enthaltenden Katalysatoren mit CO und H₂ behandelt, also oxoniert und die Oxonierungsprodukte (Aldehyde) dann am gleichen Kontakt zu den entsprechenden Alkoholen hydriert; die so erhaltenen Alkohole lassen sich nun aus ihrem Gemisch mit Paraffinen und anderen nichtalkoholischen Anteilen dadurch isolieren, dass man das Gemisch mit etwa einem Drittel der zu erwartenden molaren Menge Alkohol an Borsäure und einigen Kubiccentimetern Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur verestert, die nichtalkoholischen, nichtveresterten Anteile durch Destillation bis zum Siedepunkt des ursprünglichen Olefin-Paraffin-Gemisches von den veresterten Anteilen abbrennt und den lediglich aus Ester bestehenden Rückstand durch kurzes Erhitzen unter Rühren mit Wasser hydrolysiert. Die verwendete Borsäure kristallisiert nach kurzem Einengen der wässrigen Schicht aus und kann wieder verwandt werden. Anstatt mit Borsäure kann auch mit arseniger Säure oder phosphoriger Säure verestert werden. Die arsenige Säure wird aus dem Hydrolysat als Arsenitrioxyd zurückgewonnen.

Eine Versuchsreihe hatte zum Ziel, die oben wiedergegebene, analytisch ermittelte Zusammensetzung von Michael-Produkt mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Isolierung der im Original vorhandenen Alkohole sowie durch Überführung der Aldehyde und Ketone bzw. Olefine in Alkohole zu kontrollieren. Im Übrigen sollten die Versuche allgemein über die Möglichkeit der Umwandlung von Michael-Produkt in Alkohole und die Zusammensetzung und Eigenschaften der so gewonnenen höheren Alkohole Aufklärung geben.

Die analytische Zerlegung der Michael-Produkte wurde so ausgeführt, dass diese zunächst in 50°-Fraktionen aufgeteilt und von diesen je eine Fraktion zwischen 150 - 200 und 200 - 250° siedend sowohl von der Fahrweise 210°/20 atü und 250°/20 atü in folgenden Stufen mit Borsäure und H_2SO_4 behandelt wurden:

1. Borsäure-Behandlung der Original-Fraktion,
2. Verseifung und Borsäure-Behandlung der gleichen Fraktion
3. Oxidierung und Reduktion an Co-Kt. sowie Borsäure-Behandlung der Original-Fraktion wie 1. u. 2.

Die 1. Veresterung mit Borsäure dient der Erfassung der im Original-Produkt vorhandenen Alkohole. Die erhaltenen Alkohol-Mengen waren etwas höher als sie aus der Hydroxylzahl und den M.G. der Fraktion ermittelt wurden. Das dürfte dadurch verursacht sein, dass bei der Borsäure-Behandlung in Gegenwart von H_2SO_4 die veresterten Alkohole im Original-Produkt teilweise verseift bzw. umgeestert werden und beim Abtreiben der nichtalkoholischen Anteile im Ester-Rückstand verbleiben.

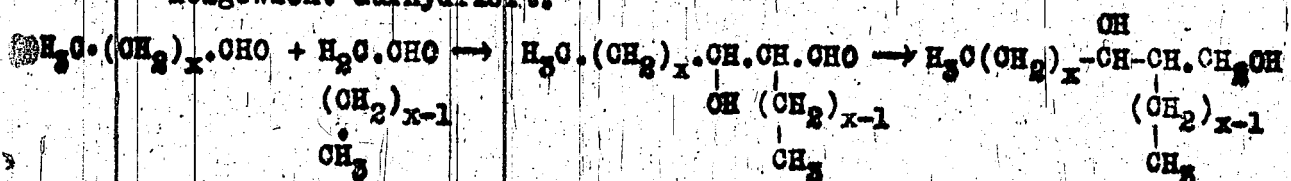
Infolgedessen wurden bei der Verseifung und daran anschließenden erneuten Borsäure-Behandlung etwas niedrigere Alkohol-Ausbeuten gegenüber dem aus der Ester-Zahl errechneten Alkohol-Gehalt ermittelt.

Bei der dritten Behandlungsstufe der gleichen Fraktion wurden niedrigere Alkohol-Mengen erhalten als nach dem aus Jod- und Hydrier-Zahl bestimmten Olefin-Gehalt zu erwarten gewesen wäre. Es sei aber darauf hingewiesen, dass die Hydroxyl- oder Ester-Zahl offenbar zu hoch sind, sofern man nicht auch den Olefingehalt trotz Übereinstimmung von Hydrier- und Jodzahl in Zweifel ziehen will. Die Aldehyde und Ketone müssten sich in der dritten Behandlungsstufe bei der der Oxidierung folgenden Reduktion an gleichem Oxo-Kontakt sehr glatt in Alkohole überführen lassen, da, wie festgestellt

wurde, sich Ketone wie Pinakolin, Methylisopropylketon und Methyl-
äthylketon quantitativ in die entsprechenden sec. Alkohole und
Aldehyde wie Isovaleraldehyd und 2,3 Dimethylbutyraldehyd glatt
in die Alkohole umwandeln lassen.

| Fraktion 140-200° | 250°/20 atü | 210°/20 atü |
|--------------------|-------------|-------------|
| 1. Stufe % Alkohol | 10,5 % | 32 % |
| Hydroxyl-Z. | 282 | 289 |
| Mol.Gew. | 169 | 160 |
| 2. Stufe % Alkohol | 8,2 % | 14,6 % |
| Hydroxyl-Z. | 294 | 298 |
| Mol.Gew. | 173 | 194 |
| 3. Stufe % Alkohol | 65,3 % | 56,5 % |
| Hydroxyl-Z. | 343 | 354 |
| Mol.Gew. | 211 | 260 |

Aus den erhaltenen Hydroxylzahlen darf man, wenn man
berücksichtigt, dass die Alkohole noch Spuren von Bor enthalten
können, schliessen, dass die Hydrolysate zu 90 - 95 % aus Alko-
holen bestehen. Dass die in der dritten Stufe gewonnenen Alkohole
gegenüber dem der 1. und 2. Stufe etwas höhere Hydroxylzahlen und
Molgewichte aufweisen, dürfte wohl auf die bei allen Oxonierungen
auftretende Nebenreaktion zurückzuführen sein, die in einer Al-
dolisierung besteht; die entstandenen Aldole werden bei der nach-
folgenden Reduktion zu zweiwertigen Alkoholen von ca. doppeltem
Molgewicht aufhydriert.



Für die Herstellung von Alkoholen aus Michael-Produkten
wird die Arbeitsweise die einfachste sein, die darin besteht, dass
man das Originalprodukt zusammen mit den darin schon enthaltenen
Alkoholen und Estern direkt oxoniert, reduziert und dann die Al-
kohole über die Borsäureester gewinnt. Die Alkohol-Ausbeuten waren
jedoch bei dieser Arbeitsweise niedriger als wenn man die Alkohol-
Gewinnung in der oben beschriebenen Art stufenweise vornimmt.
Ausserdem unterscheidet sich das Siedeverhalten der so gewonnenen
Alkohole von dem der nach vorheriger Abtrennung der Alkohole und
Ester durch stufenweise Behandlung; während die eine vorwiegend

im Siedebereich von 80 - 120°/1 mm Hg übergehen, enthalten die
nicht durch stufenweise Behandlung des Orig. erhaltenen Alkohole
nach einer grossen Siedelücke eine grössere Fraktion von um etwa
100 - 150° höher siedenden Alkoholen; es handelt sich hier wohl
um die zweiwertigen Alkohole, die durch Abdolisierung als Neben-
reaktion der Oxonierung entstehen. Ferner wiesen die durch direkte
Alkoholisierung gewonnenen Alkohole eine beträchtliche Carbonyl-
zahl (50 - 60) auf. Vermutlich reagieren die im Original vorhan-
denen Alkohole mit den bei der Oxonierung entstehenden Aldehyden
unter Bildung von Acetalen, die dann bei der Borsäure-Veresterung
wieder in Alkohol und Aldehyd gespalten werden. Wenn auch die
erwähnten 2-substituierten 1-3 Glycole wertvolle Eigenschaften
besitzen sollen, so empfiehlt es sich doch aus dem zuletzt genann-
ten Grunde, die Ester im Original-Produkt zunächst zu veräuffeln,
diese dann mit den im Originalprod. enthaltenen unveresterten
Alkoholen über die Borsäureester zu isolieren und dann die Olefine
durch Oxonierung und Hydrierung in die Alkohole überzuführen.

gez. Bueren.

STILES PAGE

1. ... of ...
2. ... of ...
3. ... of ...

STILES PAGE

1. ... of ...
2. ... of ...

... nos. 505 - 509

STILES PAGE

1. Ofen 504. Umstellung auf Revisionen.
Surace 504. Umste to reposition.
Erste Kop. 585 - 589

585

585

586



27.1) ...

28.1) ...

29.1) ...

30.1) ...

31.1) ...

32.1) ...

33.1) ...

34.1) ...

35.1) ...

36.1) ...

37.1) ...

38.1) ...

33.

34.

35.

33. ...
 34. ...
 35. ...
 36. ...
 37. ...
 38. ...
 39. ...
 40. ...
 41. ...
 42. ...
 43. ...
 44. ...
 45. ...
 46. ...
 47. ...
 48. ...
 49. ...
 50. ...
 51. ...
 52. ...
 53. ...
 54. ...
 55. ...
 56. ...
 57. ...
 58. ...
 59. ...
 60. ...
 61. ...
 62. ...
 63. ...
 64. ...
 65. ...
 66. ...
 67. ...
 68. ...
 69. ...
 70. ...
 71. ...
 72. ...
 73. ...
 74. ...
 75. ...
 76. ...
 77. ...
 78. ...
 79. ...
 80. ...
 81. ...
 82. ...
 83. ...
 84. ...
 85. ...
 86. ...
 87. ...
 88. ...
 89. ...
 90. ...
 91. ...
 92. ...
 93. ...
 94. ...
 95. ...
 96. ...
 97. ...
 98. ...
 99. ...
 100. ...

131. 21. 21. 21.

TITLE PAGE

2. Katalytische Verflüchtung schwerer Öle mit
Kontakt 7360. 3. Wasserstoffverbrauch bei
der Verflüchtung von Monhagner Ölrück-
stand.

Treatment of heavy oils over catalyst
7360. 3. Consumption of hydrogen
in the treatment of Monhagner oil
residue.

Micro. Nos. 590 - 599

Katalytische Verarbeitung schwerer Öle mit Kontakt 7360.

3. Wasserstoffverbrauch bei der Verarbeitung von
Nienhagener Ölrückstand 1).

Zusammenfassung.

Die Spaltung von Nienhagener Erdölrückstand im geraden Durchgang über Kontakt 7360, über die schon eingehend berichtet wurde und die bei Temperaturen zwischen 460 und 510° bei verschiedenen Wasserstoffdruck bis zu 95 % Bensen + Mittelöl im flüssigen Anfall lieferte, verläuft im untersuchten Bereich im allgemeinen unter Wasserstoffverbrauch. Der Wasserstoffverbrauch beträgt je nach den Versuchsbedingungen bis zu 200 Ltr. pro kg verarbeitetes Öl. Mit steigender Temperatur und fallendem Druck wird er kleiner und schneidet bei etwa 510° und 25 atm Druck die Nulllinie.

Nienhagener Erdölrückstand > 3500° wurde im geraden Durchgang über Kontakt 7360 bei Wasserstoffdrucken von 25, 50 und 100 atm unter jeweiliger Variation der Temperatur zwischen 24 und 27 mV gespalten. Über die Hauptergebnisse dieser Versuche wurde schon in Teil 2 berichtet. Nachtragend sind in der angehängten Tabelle 1 noch die Elementaranalysen des flüssigen Anfalls bei den verschiedenen Fahrweisen sowie die Bestimmungen von C und H, Verbrennungswärme und Heizwert des Schweröls > 3500° im flüssigen Anfall mitgeteilt.

1) Sonstige Ergebnisse bei der Verarbeitung von Nienhagener Ölrückstand vgl. Teil 2 (Ber. 17 8591 von Dr. Reitz).

- 2 -

Aus dem Vergleich ^{mit} der Elementaranalyse des Ausgangsöles erkennt man, daß der Wasserstoffgehalt im flüssigen Anfall unter den schärferen Fahrbedingungen abgenommen ^{hat}, unter den milderer Bedingungen dagegen angestiegen ist 1), und daß die gleichzeitig mit der Spaltung eingetretene Raffination sowohl mit dem Wasserstoffdruck als auch mit der Temperatur zunimmt und insbesondere unter den früher als günstig erkannten Fahrbedingungen (100 atm, 25 mV = 475°, Durchsatz 1 kg/Ltr. Std.) recht gut ist (= atm

Aus dem Vergleich der Elementaranalyse des Ausgangsöles mit
erkennt man, daß der Wasserstoffgehalt im flüssigen Anfall unter
den schärferen Fahrbedingungen abgenommen, unter den milderem
Bedingungen dagegen angestiegen ist ^{hat} 1), und daß die gleichzeitig
mit der Spaltung eingetretene Raffination sowohl mit dem Wasser-
stoffdruck als auch mit der Temperatur zunimmt und insbesondere
unter den früher als günstig erkannten Fahrbedingungen (100 atm,
25 mV = 475°, Durchsatz 1 kg/Ltr. Std.) recht gut ist (H etwa
0,05 %; S etwa 0,03 %; O etwa 0,2 %).

Der Rückstand > 250°, der, wie früher gezeigt wurde, gegen-
über dem Ausgangsöl eine erheblich verbesserte Vakuumisothermkurve
aufweist, ist, von der mildesten Fahrweise (100 atm, 24 mV) abge-
sehen, stets wasserstoffärmer als dieses. Diese Dehydrierung des
Schweröles ist bei 27 mV recht erheblich (7,7 und 8,3 % O gegen-
über 11,8 in Ausgangsöl) und bringt eine erhebliche Abnahme des
Heizwertes bei der Hochtemperaturfahrweise mit sich 1). Die
Änderung des Wasserstoffdruckes äußert sich im H-Gehalt des Rück-
standes ^{weniger} /stark.

Wasserstoffbilanz bei den verschiedenen Fahrweisen: Aus den
C- und H-Bestimmungen sowie aus dem mittleren C der Vergasung
läßt sich die Wasserstoffbilanz bei der Spaltung aufstellen. Für
den Koks wurde der Rechnung dabei eine Zusammensetzung von 92 Gew.
% C und 8 % H zugrunde gelegt 2). Es ergibt sich ein Wasserstoff-
verbrauch, der je nach der Fahrweise bis zu 2 g für 100 g C im
Ausgangsöl bzw. bis zu etwa 200 Ltr. (bei 1 atm-Druck und 200°)
je kg verarbeitetes Öl beträgt. Unter den schärfsten Fahrbedingun-
gen (27 mV, 25 atm) wird der Wasserstoffverbrauch praktisch Null.

1) vgl. auch Kurventlatt 1.

2) Bei einer Annahme 93 : 7 würde je % Koks nur ca. 1 Ltr. H₂
pro kg weniger verbraucht.

Auf Kurvenblatt 1 ist der Wasserstoffverbrauch in seiner Abhängigkeit sowohl von Wasserstoffdruck als auch von der Temperatur dargestellt. (Die Abhängigkeit vom Durchsatz ist s.T. ersichtlich.) Schließlich ist noch in Tabelle 2 sowie auf Kurvenblatt 2 die Aufteilung des Wasserstoffes im Gesamtanfall, bezogen auf 100 g C im Ausgangsöl (\approx 100 g C im Gesamtanfall), auf Gas einschließlich Gasbenzin, flüssigen Anfall einschließlich darin gelöstes Gas, Koks und Raffinationsverbrauch (H_2O , NH_3 , H_2S) wiedergegeben, wie sie sich bei der Bilanzierung ergibt.

Gemeinsam mit
 Dr. Oettinger
 " Nonnensacher
 " Schiffmann
 " Meier

gez. Reitz
 " Donath

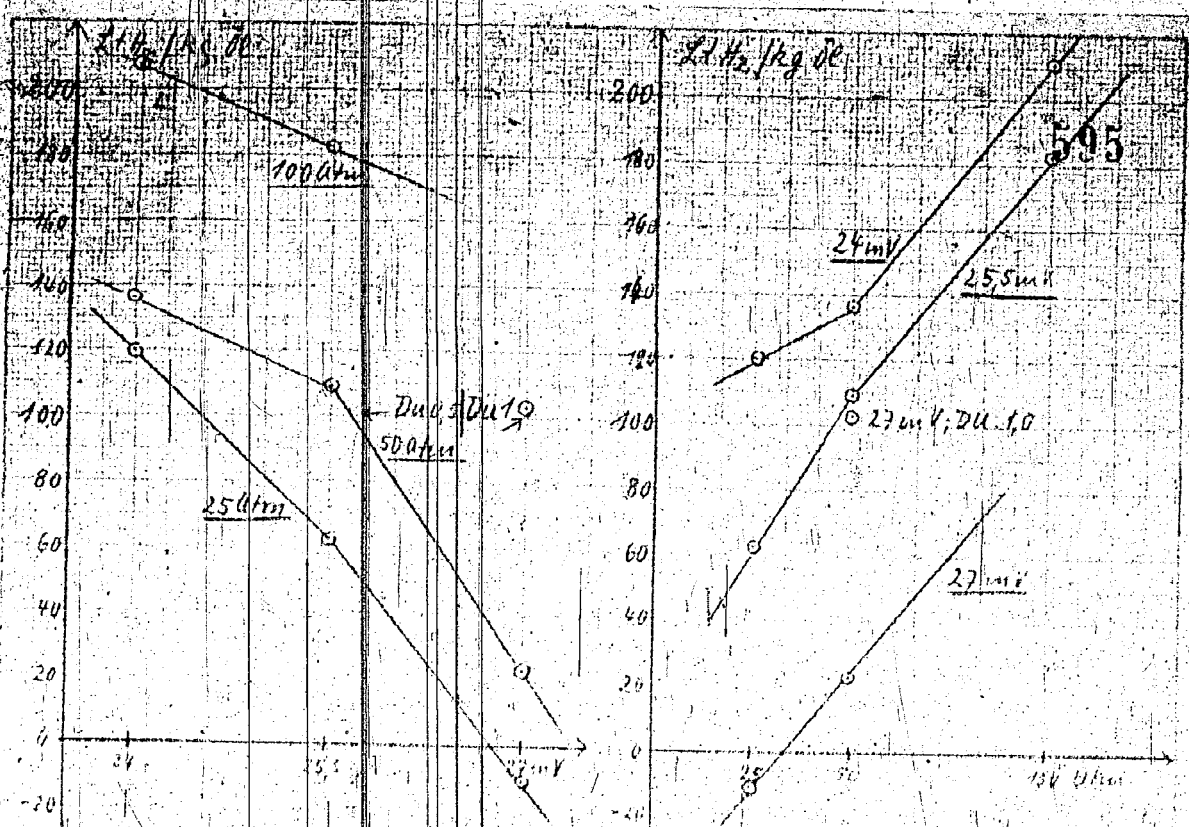
Anlagen: 2 Tabellen,
 2 Kurvenblätter.

| Datum 1940 | | 26.10. | 28.10. | 2.+4.11. |
|--------------------------------------|--|--------|---------|----------|
| Druck atm | | 25 | 25 | 25 |
| Durchsatz kg/Ltr.u.Std. | | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Temperatur mV | | 24 | 25,5 | 27 |
| <u>Gewichts - % v. Gesamtanfall</u> | | | | |
| Gas 1) | Ausgangsmaterial | 8,5 | 13,0 | 15,3 |
| Flüssiger Anfall 2) | P 1393 | 82,5 | 75,0 | 69,1 |
| (Davon Rückst. > 350°) | > 350° (Niennag. Erdölrückstand) | 31,0 | 10,3 | 11,5 |
| Koks | | 9,0 | (12,0) | 15,6 |
| ----- | | | | |
| Gas 1); Mittleres C | | 1,85 | 2,1 | 2,1 |
| ----- | | | | |
| <u>Flüssiger Anfall 2);</u> | | | | |
| % C | 85,98 | 86,63 | 87,28 | 88,20 |
| % H | 11,84 | 12,55 | 11,86 | 11,01 |
| % O | 0,75 | 0,60 | 0,70 | 0,66 |
| % N | 0,26 | 0,09 | 0,07 | 0,04 |
| % S | 1,17 | 0,21 | 0,09 | 0,09 |
| ----- | | | | |
| <u>Rückstand > 350°</u> | | | | |
| % C | | 87,86 | 88,70 | 91,03 |
| % H | | 11,38 | 10,25 | 8,33 |
| Verbrennungswärme cal | | 10 540 | 10 300 | 10 035 |
| Heizwert cal | | 9 925 | 9 746 | 9 585 |
| ----- | | | | |
| <u>Gewichts-% v. Gesamtanfall</u> | | | | |
| C im Gas | | 6,7 | 10,45 | 12,3 |
| C im flüssigen Anfall | | 71,5 | 65,5 | 61,0 |
| C im Koks 3) | | 8,3 | (11,05) | 14,4 |
| Gesamt-C | | 86,5 | 87,0 | 87,7 |
| H im Gas | | 1,74 | 2,56 | 3,02 |
| H im flüssigen Anfall | | 10,35 | 8,90 | 7,61 |
| (H im Rückstand > 350°) | | (3,52) | (1,06) | (0,96) |
| H im Koks 3) | | 0,72 | (0,96) | 1,25 |
| H für Raffination (O, N, S) | | 0,09 | 0,08 | 0,09 |
| Gesamt - H | | 12,90 | 12,50 | 11,97 |
| Gesamt-H auf 100 C | 13,76 | 14,91 | 14,36 | 13,66 |
| gH-Verbrauch für 100 g C | | 1,15 | 0,60 | -0,10 |
| ----- | | | | |
| H ₂ -Verbrauch in Ltr. 4) | | | | |
| pro kg Einspritzung | | 120 | 62,5 | -10 |

1) + Gasbenzin ohne gelöstes Gas
 2) + gelöstes Gas ohne Gasbenzin
 3) berechnet mit einer Zusammensetzung des Kokes von 92 % C + 8% H
 4) bei atm Druck bei 20° C

Tabelle 2.

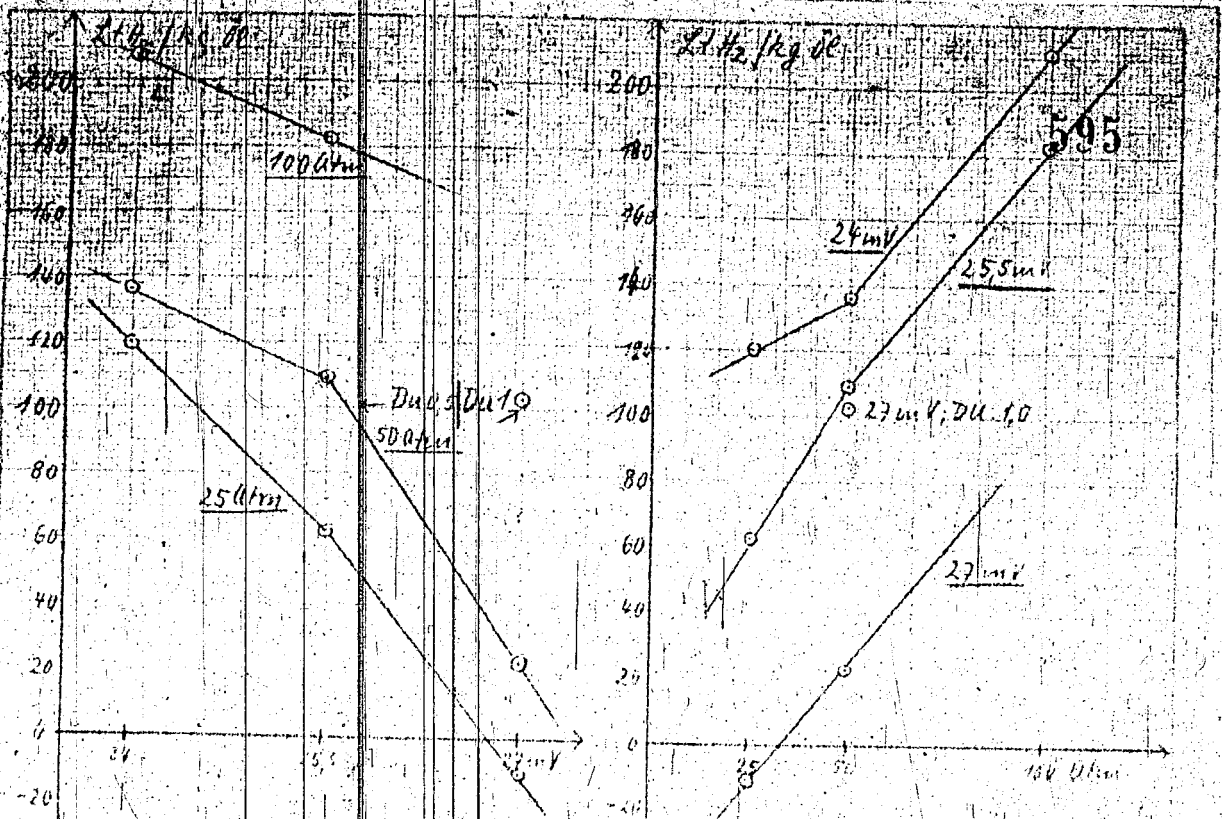
| Druck atm | 25 | 25 | 25 | 50 | 50 | 50 | 50 | 100 | 100 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Durchsatz kg/Ltr. Std. | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 0,5 | 0,5 |
| Temp. mV | 24 | 25,5 | 27 | 24 | 25,5 | 27 | 27 | 24 | 25,5 |
| Auf 100 C im Gesamtanfall | | | | | | | | | |
| H im Gas | 2,01 | 2,94 | 3,44 | 1,57 | 2,72 | 3,14 | 3,10 | 2,14 | 3,51 |
| H im flüss. Anfall | 11,96 | 10,23 | 8,68 | 12,97 | 10,96 | 9,58 | 10,60 | 13,33 | 11,12 |
| (H im Rückst. >350°) | (4,07) | (1,22) | (1,10) | (4,60) | (1,51) | (0,77) | (1,94) | (2,31) | (0,40) |
| H im Koks | 0,83 | 1,10 | 1,43 | 0,31 | 0,93 | 1,19 | 1,01 | 0,13 | 0,73 |
| H für Raffination (O, N, S) | 0,10 | 0,09 | 0,10 | 0,20 | 0,18 | 0,06 | 0,02 | 0,18 | 0,16 |
| Gesamt - H | 14,91 | 14,36 | 13,66 | 15,05 | 14,81 | 13,98 | 14,75 | 15,79 | 15,52 |
| H auf 100 C im flüssigen Anfall | 14,49 | 13,60 | 12,49 | 14,27 | 14,10 | 13,08 | 14,02 | 14,84 | 14,38 |



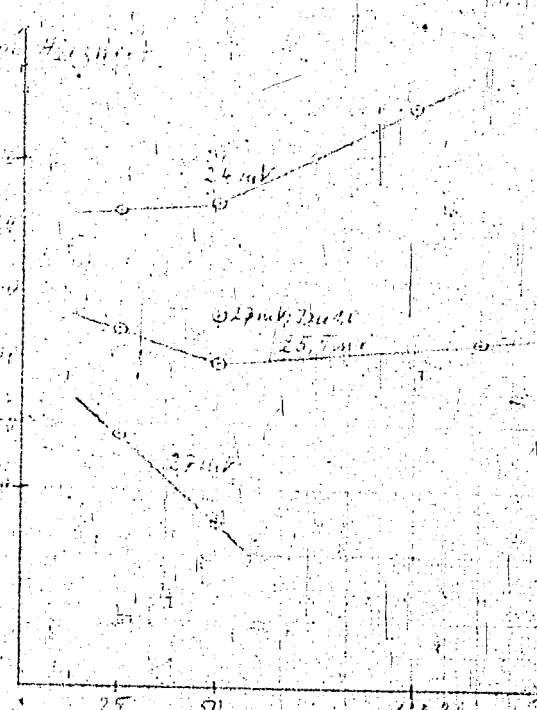
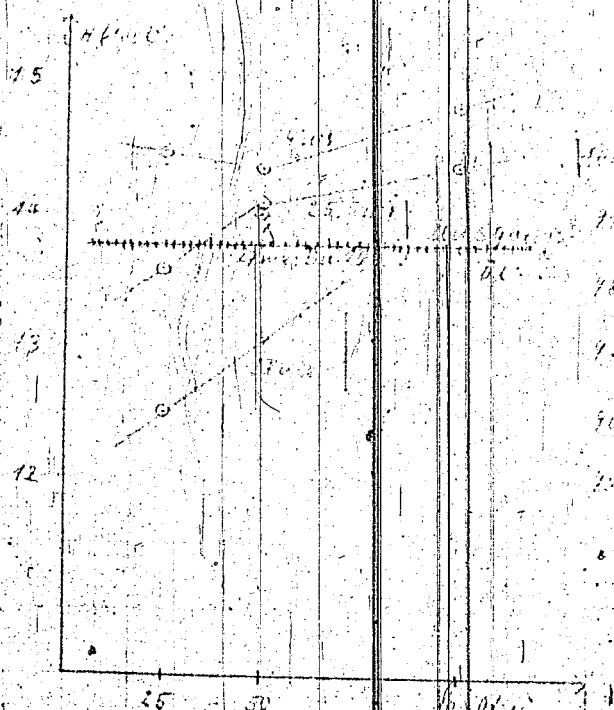
H₂-Verbrauch in Lit. (1 atm, 20°) pro kg Einspritzöl in Abhängigkeit von Temperatur (links) u. Druck (rechts)

4/100

595



H_2 -Verbrauch in Lit. (1 atm, 20%) pro kg Einspeitzöl
in Abhängigkeit von Temperatur (Kurve) u. Druck (Punkte)

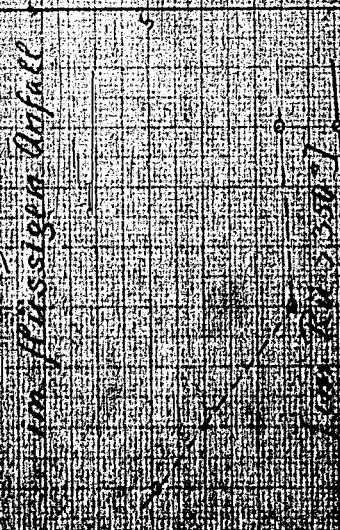
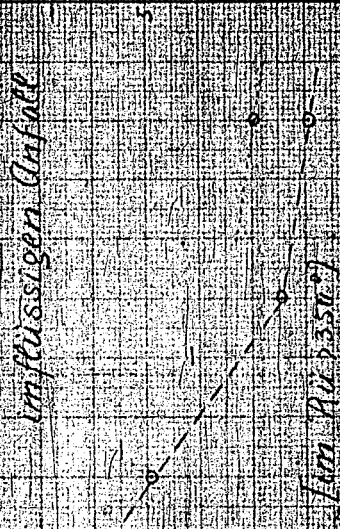
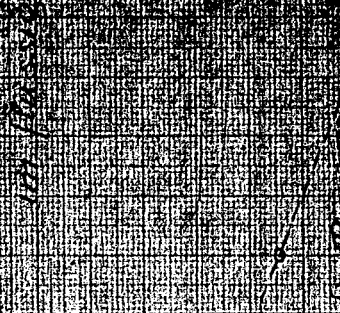
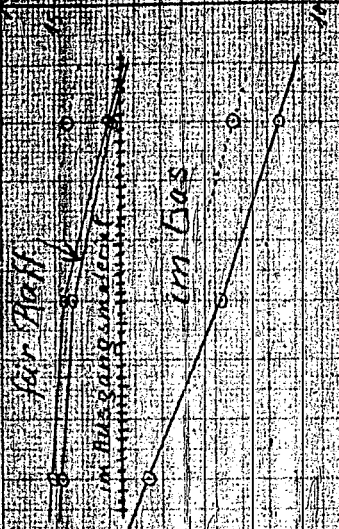
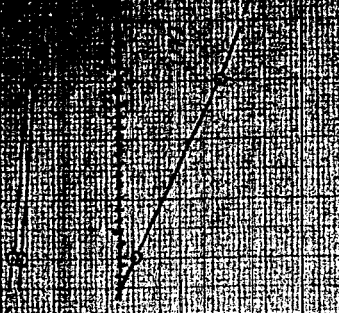


$g H_2/100 g$ im flüssigen Anfall Heizwert des Rückstandes
in Abhängigkeit vom Druck

7.350°

Blatt 1

Rh



im flüssigen Anfall

im flüssigen Anfall

im flüssigen Anfall

im flüssigen Anfall

Aktennotiz.

Besprechung im R.L.M. am 15. Januar 1941 über
Hochleistungskraftstoffe.

Anwesend: Stabsing. Mücklich
Dr. Dehmlow
Dr. List
Dipl. Ing. Keilpflug
Dipl. Ing. Adam
Maier
Dr. Pier
Dr. Hirschberger
Dr. Oettinger
Obering. Raichle

} R.L.M.
}
} I.G. Ludwigshafen.

Es wurden in der Hauptsache drei Punkte behandelt:

- 1) Bericht der Hochdruckversuche Ludwigshafen vom 15.1.41 über Stand und Entwicklung der Hochleistungskraftstoffe,
- 2) Russenbenzin,
- 3) Rumänisches Benzin.

Zu 1.) Zu einigen Punkten wird wie folgt Stellung genommen:

a) Schwerbenzol.

Herr Mücklich will versuchen, durch Dr. Weller von B.V. einen Kesselwagen Schwerbenzol (Siedebereich 145-180°C bzw. 200°C) für Hochdruckversuche Lu zu besorgen.

b) Béthune und Liévin sollen für die Produktion von Hochleistungskraftstoff herangezogen werden. Herr Mücklich will entsprechende Schritte unternehmen.

- 2 -

- 2 -

c) DHD-Benzin-Erzeugung/Pelits.

Dr. Pier weist darauf hin, dass die Rohstofflage für DHD-Benzin-Erzeugung in Pelits zunächst ungünstig ist und dass wegen des durch Fliegenschäden entstandenen Tankraumangels OV₂b

c) DHD-Benzin-Erzeugung/Pölitz.

Dr. Pier weist darauf hin, dass die Rohstofflage für DHD-Benzin-Erzeugung in Pölitz zumächst ungünstig ist und dass wegen des durch Fliegenschäden entstandenen Tankraumangels OV_2b und DHD-Kraftstoff voraussichtlich vor September nicht getrennt hergestellt werden können.

In diesem Zusammenhang erwähnt Dr. Pier, dass es wünschenswert wäre, unabhängig vom Rohstoff einheitliche Endprodukte zu schaffen. Dies könnte man zwar weitgehend durch Wahl geeigneter Bedingungen beim Herstellungsverfahren erreichen, müsste aber dabei entsprechenden Ausbeuteverlust in Kauf nehmen und hätte Schwierigkeiten in der Gasverarbeitung.

Ein aussichtsreicher Weg, der in Ludwigshafen augenblicklich geprüft wird, ist die Anwendung der SO_2 -Extraktion zur Einstellung geeigneter wasserstoffarmer Rohstoffe für die Dehydrierung.

d) Alkyloktan.

Herr Mücklich erwähnt eine Besprechung mit Herrn Dr. Bütefisch, in der zusammenfassend festgelegt wurde:

Durch die Umstellung auf Alkyloktan darf die Fertigstellung der im Bau befindlichen T 52-Anlagen nicht gestört werden. Die für Alkyloktan-Erzeugung notwendigen Anlagenteile werden fertiggestellt und zu gegebener Zeit die T 52-Anlagen auf Alkyloktan umgestellt.

Der Nachteil, dass man die Alkyloktananlagen nur unter Stilllegung von Teilen der Anlage auf Sicherheitskraftstoff umstellen kann, wird in Kauf genommen.

Eine endgültige Entscheidung soll von dem Ergebnis der Motorversuche mit Sicherheitskraftstoff abhängig gemacht werden.

e) Verwendung von Leichtbenzin.

Aufgrund der bisherigen Vorversuche sollen möglichst bald Motor-Versuche in grösserem Umfange durchgeführt werden.

Es soll geprüft werden, auf welche Weise etwa 1500-2000 t/Monat Leichtbenzin rein oder in Mischung mit Hochleistungskraftstoff hergestellt werden können.

Wichtig ist, dass bei Ersetzen des ET 110 durch Leichtbenzin die gleiche Verflachung der Überladekurven erreicht wird wie mit ET 110 allein.

Für eine kleine Produktion an Leichtbenzin aus höheren Alkoholen in Ludwigshafen wurde ein Preis von etwa 80 Pfg/kg genannt. Das R.L.H. wird diese Produktion abnehmen.

f) Katalytisches Cracken.

Es wäre zu prüfen, ob die z.Zt. stillliegende Houdry-Anlage in Neapel vielleicht mit rumänischem Öl in Betrieb genommen

e) Verwendung von Leichtbenzin.

Aufgrund der bisherigen Vorversuche sollen möglichst bald Motor-Versuche in grösserem Umfange durchgeführt werden.

Es soll geprüft werden, auf welche Weise etwa 1500-2000 t/Monat Leichtbenzin rein oder in Mischung mit Hochleistungskraftstoff hergestellt werden können.

Wichtig ist, dass bei Ersetzen des ET 110 durch Leichtbenzin die gleiche Verflachung der Überladekurven erreicht wird wie mit ET 110 allein.

Für eine kleine Produktion an Leichtbenzin aus höheren Alkoholen in Ludwigshafen wurde ein Preis von etwa 80 Pfg/kg genannt. Das R.L.H. wird diese Produktion abnehmen.

f) Katalytisches Kracken.

Es wäre zu prüfen, ob die z.Zt. stillliegende Houdry-Anlage in Neapel vielleicht mit rumänischem Öl in Betrieb genommen werden kann.

Versuche könnten in Ludwigshafen bzw. in der Kleinanlage Moesbierbaum durchgeführt werden.

g) Motortechnisches.

Versuche im DE 601:

Bei Daimler-Benz waren technische Schwierigkeiten zu überwinden. Nach den neuesten Versuchen genügt C_3 -Kraftstoff. Die Toleranzen einer Motorserie sind erheblich und werden künftig genau definiert.

Die Bestimmung der Schmorgrenze ist ein sehr ungenaues Verfahren¹⁾, auch die λ -Messung bringt noch grosse Ungenauigkeiten

1) Herr Mücklich schlägt vor, dass sich am zweckmässigsten Herr Pensig vom Techn.Prüfstand Op. mit der Ausarbeitung eines brauchbaren Messverfahrens beschäftigen werde.

WILHELM RUCKENSTEIN

3. Hochleistungs-kraftstoff.
die Effizienz Motor mehr.
... 100 - 100

**Kochleistungskraftstoffe
in 1940**

15. Januar 1941.

**Kochleistungskraftstoffe
Stand Ende Dezember 1940**

Gemeinsam mit dem NVA wurde die voraussichtliche Produktion von Kochleistungskraftstoffen für die Jahre 1941-1943 neu aufgestellt. Es werden Aromaten bzw. aromatenhaltige Benzine in großer Menge zur Verfügung stehen; geringer ist die greifbare Menge an Isooktan, wobei der Entwicklung und Beschaffung von Isooktanerersatzstoffen besondere Bedeutung zukommt.

Aromatische Kochleistungskraftstoffe können im Wesentlichen auf vier verschiedenen Wegen hergestellt werden, von denen die beiden ersten nur für Spezialfälle in Frage kommen, während nach dem letzten letzten große Mengen erzeugt werden können.

1.) Durch Synthese:

Beim aromatischen Kohlenwasserstoffe, deren heterisches Verhalten besonders günstig ist, wie Diäthylbenzol, Äthylpropylbenzol oder auch Dipitylen usw. auf synthetischen Wege erzeugt werden. Diäthyl- und Äthylpropylbenzol z.B. erhält man durch Alkylierung von Äthylen bzw. Propylen am Benzol. Beide verhalten sich nach dem bisher angenommenen Überleakverhalten und soweit sich übersehen läßt, auch bzgl. Klopfschaden im Motor besonders günstig. Äthylpropylbenzol kommt jedoch wegen seiner hohen Siedelage erst für Kraftstoffe mit 105°C Siedepunkt in Frage und auch Diäthylbenzol kommt

-4-

voraussichtlich nur in kleineren Zusätzen in Betracht, die aber besonders wirksam zu sein scheinen.

Ab sofort sollen daher in Hülle 50 1/Monat.

veranschaulicht nur in kleineren Ausmaßen in Betracht, die aber besonders wirksam zu sein scheinen.

Ab sofort sollen daher in Hülse 50 t/Monat, ab März 1941 300 t/Monat Diäthylbenzol hergestellt werden; allmählich ist eine Steigerung der Produktion vorgesehen.

2.) Durch katalytische Raffination von Schwerebenzol.

Im Schwerebenzol liegt ein Gemisch höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe vor, das sich nach katalytischer Raffination unter Druck in Hochleistungskraftstoffen verwerten läßt.

3.) Durch aromatisierende, katalytische Druckhydrierung.

Für die Erzeugung großer Mengen aromatischer Hochleistungskraftstoffe stehen die Hydrieranlagen, insbesondere diejenigen, die Steinkohle oder ihre Produkte verarbeiten, zur Verfügung. Es ist schon lange bekannt, daß man mit geeigneten Katalysatoren bei hohen Temperaturen wasserstoffarme Mittelöle in aromatenreiche Benzine überführen kann. Allerdings waren die Verluste infolge der bei der höheren Arbeitstemperatur eintretenden Gasbildung verhältnismäßig hoch.

In dieser Weise werden in den französischen Hydrieranlagen von Béthune und Liévin aus Steinkohlenteer-mittelöl aromatenreiche Autokraftstoffe erzeugt, aus denen sich durch geeignete Destillation 500-1000 t/Monat Hochleistungskraftstoff herstellen lassen. Näheres über die Eigenschaften dieses Treibstoffes ist der Anlage 1 zu entnehmen.

Anlage 1

-3-

In Deutschland wurde die sogen. Aromatisierung in den letzten Jahren durch Einführung neuer Katalysatoren wesentlich verbessert. Es haben sich zwei Arbeitsweisen entwickelt:

- a) In Walsheim wird Pechmittelöl bei 700 atm in den Hochleistungskraftstoff VT 706 übergeführt.
- b) In Schölvén wird aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl bei 300 atm der Hochleistungskraftstoff GV₂ erzeugt. Pöhlitz und Gelsenberg werden die GV₂-Produktion in Kürze ebenfalls aufnehmen.

4.) Durch katalytische Dehydrierung (DHD- und HF-Verfahren).

Die breiteste Möglichkeit zur Erzeugung aromatischer Kraftstoffe bietet die Dehydrierung. Schwerebenzine aus Hydrieranlagen oder auch aus Erdöl gehen bei der katalytischen Dehydrierung unter Drucken von etwa 10-50 atm solche

In Deutschland wurde die sogen. Aromatisierung in den letzten Jahren durch Einführung neuer Katalysatoren wesentlich verbessert. Es haben sich zwei Arbeitsweisen entwickelt:

- a) In Walsheim wird Pechmittelöl bei 700 atm in den Hochleistungskraftstoff VT 706 übergeführt.
- b) In Scholven wird aus Steinkohleverflüssigungsmittelöl bei 300 atm der Hochleistungskraftstoff GV₂ erzeugt. Pölitz und Gelsenberg werden die GV₂-Produktion in Kürze ebenfalls aufnehmen.

4.) Durch katalytische Dehydrierung (DHD-und HF-Verfahren).

Die breiteste Möglichkeit zur Erzeugung aromatischer Kraftstoffe bietet die Dehydrierung. Schwebensine aus Hydrieranlagen oder auch aus Erdöl geben bei der katalytischen Dehydrierung unter Drucken von etwa 10-50 atm solche Hochleistungskraftstoffe. Die besten Bensine liefert die Dehydrierung von Steinkohleprodukten, es folgen die Braunkohle- und Erdölprodukte. Die Dehydrierung läßt sich in Hydrieranlagen mit der normalen Bensinierung oder mit der Aromatisierung kombinieren.

Das DHD-Verfahren wird zunächst provisorisch in Pölitz eingesetzt (März 1941) und ab Juli 1941 in größeren Umfange ebenfalls in Pölitz und später in Scholven und Schlesien durchgeführt. Auch Leuna soll eine Dehydrieranlage bauen. Projektiert ist außerdem eine DHD-Anlage für etwa 30 000 t/Jahr in Ludwigshafen. Eine HF-Anlage kommt im Mai 1941 in Neobierbaum in Betrieb, in der zunächst ein geeignetes rumänisches Erdölbensin dehydriert wird.

Hochleistungskraftstoffe

Vergleicht man die Möglichkeiten der Herstellung aromatischer Hochleistungskraftstoffe durch Aromatisierung oder durch Dehydrierung, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Aromatisierung läßt sich mit verhältnismäßig geringen apparativen Änderungen und daher auch Einrichtungskosten in kurzer Zeit in den bestehenden Steinkohlehydrieranlagen durchführen. Für die Dehydrierung muß eine zusätzliche, allerdings verhältnismäßig einfache Anlage neu gebaut werden. Eine Umstellung vorhandener Apparaturen ist zwar möglich, aber für Dauerbetrieb unweckmäßig.

Die Aromatisierung läßt sich zur Herstellung von aromatischen Kraftstoffen aus Steinkohle und gegebenenfalls auch aus paraffinarmen Braunkohlen und Erackölen¹⁾ mit gutem Erfolg anwenden, wobei man sowohl bei 300 atm als auch bei 700 atm arbeiten kann. Die Dehydrierung dagegen kann außer für Steinkohleprodukte auch für alle Braunkohlen und für Erdöle angewendet werden. Für die Herstellung von Hochleistungskraftstoffen sind Schwebensine mit möglichst niedrigem Paraffingehalt (unter 50 %) geeignet¹⁾. Wenn eine DHD-Anlage nicht mehr für die Erzeugung von Hochleistungskraftstoffen gebraucht wird, läßt sie sich zur Verbesserung von Erdölbensinen oder dergl. einsetzen.

Bei der Aromatisierung ändert sich die Zusammensetzung der bei der Hydrierung anfallenden Kohlenwasserstoffe in der Richtung, dass der Butan- und Isobutangehalt gegenüber demjenigen bei der dazwischenzeitlichen Herstellung von Fliegerbensin (Bsp. Oktanzahl 87) stark zunimmt. Bei dem

Vergleicht man die Möglichkeiten der Herstellung aromatischer Hochleistungskraftstoffe durch Aromatisierung oder durch Dehydrierung, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Aromatisierung läßt sich mit verhältnismäßig geringen apparativen Änderungen und daher auch Einrichtungskosten in kurzer Zeit in den bestehenden Steinkohlehydrieranlagen durchführen. Für die Dehydrierung muß eine zusätzliche, allerdings verhältnismäßig einfache Anlage neu gebaut werden. Eine Umstellung vorhandener Apparaturen ist zwar möglich, aber für Dauerbetrieb unweckmäßig.

Die Aromatisierung läßt sich zur Herstellung von aromatischen Kraftstoffen aus Steinkohle und gegebenenfalls auch aus paraffinarmen Braunkohlen und Erzköhlen¹⁾ mit gutem Erfolg anwenden, wobei man sowohl bei 300 atm als auch bei 700 atm arbeiten kann. Die Dehydrierung dagegen kann außer für Steinkohleprodukte auch für alle Braunkohlen und für Erzköle angewendet werden. Für die Herstellung von Hochleistungskraftstoffen sind Schwerbenzine mit möglichst niedrigem Paraffingehalt (unter 50 %) geeignet¹⁾. Wenn eine DHD-Anlage nicht mehr für die Erzeugung von Hochleistungskraftstoffen gebraucht wird, läßt sie sich zur Verbesserung von Erdölbenzinen oder dergl. einsetzen.

Bei der Aromatisierung ändert sich die Zusammensetzung der bei der Hydrierung anfallenden Kohlenwasserstoffe in der Richtung, dass der N- und Isobutangehalt gegenüber demjenigen bei der dazwischenzeitigen Herstellung von Fliegerbenzin (Typ Ortszahl 87) stark zurückgeht. Bei der

¹⁾ Durch Extraktion mit SO₂ können die ringförmigen Kohlenwasserstoffe von den paraffinischen Abgetrennt und dadurch weitere Rohstoffe für die Aromatenbenzinerstellung verfügbar gemacht werden.

Anlage 2

Benzinierung und anschließenden Hydrierung dagegen fallen etwa 70-75% der derzeitigen Isooktanmenge an. Die genaueren Zahlen sind der als Anlage 2 beigelegten Tabelle zu entnehmen.

Die Ausbeute an Aromatisierungsbenzin aus den bei der Steinkohleverflüssigung gewonnenen Mittelölen + Sumpffasebenzinen dürfte nach den heutigen Ergebnissen etwas höher liegen als bei der Benzinierung dieser Produkte mit anschließender DHD-Behandlung. Dafür scheinen aber nach den bisherigen Erfahrungen die Dehydrierbenzine aus dem gleichen Rohstoff qualitativ den Aromatisierungsbenzinen überlegen zu sein, worauf im Folgenden noch ausführlicher eingegangen werden soll.

Die bisherigen Ausführungen über Aromatisierung und Dehydrierung bestätigen, daß die Dispositionen für die Herstellung von Aromatenkraftstoffen richtig waren. Um schnell und mit verhältnismäßig geringen apparativen Änderungen zu aromatischen Benzinen zu kommen, wurden die vorhandenen Steinkohlehydrieranlagen teilweise auf Aromatisierung umgestellt. Weil gleichzeitig in den gleichen Anlagen die Produktion an Fliegerbenzin (Typ 02 87) weitergeführt wird, ändern sich Menge und Zusammensetzung der Hydrierabgase nicht allzu stark. Um jedoch die geforderten großen Mengen an Aromatenkraftstoff herzustellen, muß neben der Aromatisierung die Dehydrierung eingesetzt werden, die ihre Herstellung auf breiterer Rohstoffbasis gestattet und gleichzeitig die Möglichkeit zur Gewinnung größerer Isooktanmengen aus den Hydrierabgasen bietet als die Aromatisierung.

Die Qualität der aromatischen Hochleistungskraftstoffe wird einerseits durch die Aromaten, andererseits durch das aromatenfreie Restbenzin bestimmt. Die Oktanzahlen der niederen Aromaten liegen meist etwas höher als die der substituierten Aromaten, wie Diäthyl-, Äthylpropylbenzol etc. Dagegen gaben die Motorversuche Hinweise, daß die höhersiedenden Aromaten sich hinsichtlich des Dauerverhaltens und wahrscheinlich auch in der Überladbarkeit bei höheren Temperaturen etwas günstiger verhalten als die niedrig siedenden Aromaten, d.h. daß man die Aromaten in den hochsiedenden Benzinanteilen möglichst anreichern soll.

Aus den auf verschiedene Weise hergestellten Aromatisierungs- und Dehydrierungsbenzinen, die aus verschiedenen Rohstoffen nach ~~verschiedenen~~ Verfahren hergestellt waren, wurden zu Vergleichsversuchen die Aromaten isoliert. Diese Aromatengemische zeigten kleine Unterschiede in den Oktanzahlen, insbesondere in den Oktanzahlen der niedriger siedenden Aromaten. Hinsichtlich der Überladbarkeit konnte ein grundsätzlicher Unterschied bisher nicht festgelegt werden, doch sind die Untersuchungen in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen.

Setzt man nun die Aromaten zunächst für die Bewertung des Gesamtbenzins als gleich ein, so wird dessen Wert durch das Restbenzin bestimmt. Die Restbenzine, die aus Paraffinen und Naphthenen bestehen, haben allgemein in ihren höher siedenden Fraktionen schlechtere Klopfwerte und eine kleinere Leistung im Überlademotor. Um eine hohe Klopfestigkeit der nicht aromatischen Benzinanteile zu

erreichen, ist es daher zweckmäßig, ihren Siedebereich möglichst tief zu wählen. Da bei gleichem Siedebereich die Aromaten stets einen höheren Klopfwert haben als Paraffine und Naphthene, ergibt sich, daß das Restbenzin möglichst unter dem Siedebereich der Aromaten liegen soll, z.B. unter 100°C .

Anlage 5

Bei der Dehydrierung ist man in der Lage, dies weitgehend zu verwirklichen und gleichzeitig mit der Aromatenbildung ein niedrigsiedendes Restbenzin herzustellen. Infolgedessen zeigt z.B. bei der Steinkohle das DHD-Benzin bei gleicher Aromatenkonzentration das bessere Klopfverhalten als das Aromatisierungsbenzin CV₂b.

Bei der Dehydrierung verschiedener Rohstoffe auf Benzin mit gleichem Aromatengehalt ist die Qualität am besten bei der Verarbeitung von Mittelöl aus Pech, Steinkohlenteer und Steinkohle; dann folgen rheinische Braunkohle, naphthenbasisches Erdöl, mitteldeutsche Braunkohle, Braunkohlenteer und schließlich paraffinbasisches Erdöl. Kracköle geben umso bessere Kraftstoffe, je niedriger ihr Wasserstoffgehalt ist. Die Restbensine sind also umso besser, je niedriger der Paraffingehalt des Ausgangsstoffes war. Sie folgen in der gleichen Reihenfolge aufeinander wie die normalen Auto- und Fliegerbensine aus den gleichen Rohstoffen. Allerdings sind die Unterschiede kleiner, da die aromatenfreien Anteile der DHD-Benzine mehr leichtsiedende Anteile enthalten und dies geringere Unterschiede im Klopfwert und Überladbarkeit aufweisen als die höher siedenden Benzinantteile.

Die Restbensine bei der Aromatisierung sind wesentlich höher siedend als bei der Dehydrierung. Ihre

vgl. Anlage 3 Eigenschaften werden wie bei der Dehydrierung einerseits durch den Rohstoff, andererseits durch die Arbeitsweise bestimmt. So ist bei derselben Arbeitsweise ein Benzin aus Pech besser als aus Steinkohle, letzteres wieder besser als Gas aus Braunkohle. Bei dem derzeitigen Stand der Aromatisierung erhält man bei 700 atm aus Pechmittelöl ein Benzin (VT 706 b), Gas bei einem Siedepunkt von 165° etwa die gleiche Überladekurve hat wie Gas bei 300 atm gewonnene Aromatisierungsbenzin aus Steinkohleflüssigung mit gleichem Siedepunkt (OV₂b). Wenn bei 185° abgeschnitten wird, ist dagegen das bei 700 atm gewonnene Produkt aus Pech dem 300 atm-Produkt aus Pech und auch aus Steinkohle überlegen, da bei den jetzt angewandten Katalysatoren die höher siedenden Restbensinanteile eine bessere Oktanzahl haben und die Konzentration an Aromaten über 165° bei der 300 atm-Aromatisierung geringer ist als bei der 700 atm-Arbeitsweise.

Anlage 4

Es wird s.Zt. noch geprüft, ob man bei künftigen Anlagen, insbesondere Steinkohleanlagen besser bei 700 oder 300 atm aromatisiert bzw. bensiniert und hierbei neben der Qualität des Hochleistungskraftstoffes auch die betriebliche und wirtschaftliche Seite untersucht.

Nur Verbesserung der Aromatisierungsbensine stehen zwei Wege zur Verfügung, die beide darauf beruhen, die Menge der weniger klopfenden hochsiedenden Restbensinanteile zu vermindern. Man kann die Restbensine mittels schwerflüchtiger Säure oder einer entsprechenden Lösungsmittelbehandlung von den Aromaten abtrennen und sie s.B. durch Bensinierung in unter 100° siedende Anteile aufspalten und dann den Aromaten wieder zuzusetzen; oder man kann die höheren Fraktionen der Aromatisierungsbensine durch Dehydrierung verbessern, wobei der Aromatengehalt erhöht wird, sodaß dann das Benzin

mit klopfenden, niedriger siedenden Benzinen verdünnt werden kann.

Ein bei 300 atm gewonnenes Aromatisierungsbenzin aus Steinkohleflüssigungsmittelöl mit 50 Vol.-% Aromaten (OV₂b) wurde nach dem DHD-Verfahren behandelt, sodaß ein Produkt mit rund 90 Vol.-% Aromaten aufiel und dann mit Fliegerbenzin von OZ 75 oder mit Leichtbenzin von OZ 79 wieder auf einen Kraftstoff mit 50 Vol.-% Aromatengehalt eingestellt. Die hierbei erzielte Verbesserung ist aus den beigelegten Überladekurven deutlich. Sie ist beim Zusatz von Leichtbenzin sehr groß. Auch der Vorteil des Leichtbensins (OZ 79) gegenüber VT 705 (OZ 73) ist im fetten Gebiet deutlich wird aber im mageren Gebiet klein. Dieses letzte Ergebnis muß noch durch weitere Versuche bestätigt werden, da es mit den Erwartungen auf Grund der Oktanzahl des Restbensins nicht übereinstimmt. In den meisten Fällen ist es möglich, in erster Näherung die Überladekurve eines Hochleistungskraftstoffes auf Grund seines Aromatengehaltes und der Oktanzahl des Restbensins voraussagen.

Anlage 5

In den Hydrieranlagen wird durch Aromatisierung oder Dehydrierung im allgemeinen ein Kraftstoff mit 50 Vol.-% Aromaten erzeugt: VT 706 bzw. s.Zt. VT 706 b durch 700 atm-Aromatisierung von Pechmittelöl, OV₂b durch 300 atm-Aromatisierung von Steinkohleflüssigungsmittelöl und das DHD-Benzin durch Dehydrierung von Steinkohlen- und evtl. geeigneten Erdöl-schwerbenzinen. Das Verhalten dieser 50%igen Aromatengemische im Überlademotor ist aus Anlage 4 zu ersehen

Anlage 4

Hochdruckversuche

Erwähnt sei hier kurz, daß die hocharomatischen Benzine etwas dazu neigen, in Wechselwirkung mit dem Bleitetraäthyl eine Zersetzung des letzteren hervorzurufen. Jedoch wurde diese Erscheinung bisher nur unter den Verhältnissen der Alterungsteste in der Sauerstoffbombe beobachtet, woraus kein direkter Schluß auf das Lagerungsverhalten in der Praxis gezogen werden kann. Es liegen s.Zt. noch keine klaren Beobachtungen aus der Praxis vor. Um diesbezüglich aber sicher zu gehen, werden s.Zt. zwei Wege bearbeitet, einerseits durch katalytische Nachraffination, andererseits durch schonende Behandlung der natürlichen im Benzin vorhandenen Inhibitoren oder Zusatz geeigneter Inhibitoren einen Bleiausfall zu verhindern. Jedenfalls erscheint es zweckmäßig für die Praxis, die Aromatenkraftstoffe solange als möglich und mindestens bis zu ihrer Vermischung mit Isooktan oder anderen Benzinen, unverbleit lagern.

Es ist zunächst nicht vorgesehen, die 50%igen Aromatengemische unvermischt als Hochleistungskraftstoffe zu verwenden. Vielmehr ist für den künftigen Verbrauch eine Mischung mit 40 Vol.-% Aromaten eingesetzt, für die VT 706-80% Isooktan als Standard-Kraftstoff C_2 dient. Vorläufig wird noch die sogen. C_3 -Qualität gefordert, die durch Vermischen von 75% C_2 mit 25% B_4 , d.h. normalen Fliegerbenzin (Typ 02 87), zustandekommt. Ein solcher C_3 -Kraftstoff enthält also neben 30 Vol.-% Aromaten 15 Vol.-% Isooktan.

Aus dem mit dem RWA aufgestellten Beschaffungsprogramm für Hochleistungskraftstoffe ergibt sich, daß die zur Herstellung der C_3 -Kraftstoffe und noch mehr der C_2 -Kraftstoffe erforderliche Menge von 15-20% Isooktan, insbesondere in der ersten Zeit, nicht zur Verfügung steht.

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Isooktanerzeugung aus den Hydrierabgasen, deren Durchführung in Angriff genommen ist, aber noch einige Zeit erfordert, besteht darin, statt Isooktan Alkyloktan zu erzeugen. Es liegt zwar in der Oktanzahl etwas niedriger als das technische Isooktan, läßt sich jedoch - bei

Aus dem mit dem RWA aufgestellten Beschaffungsprogramm für Hochleistungskraftstoffe ergibt sich, daß die zur Herstellung der C_3 -Kraftstoffe und noch mehr der C_2 -Kraftstoffe erforderliche Menge von 15-20% Isooktan, insbesondere in der ersten Zeit, nicht zur Verfügung steht.

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Isooktanerzeugung aus den Hydrierabgasen, deren Durchführung in Angriff genommen ist, aber noch einige Zeit erfordert, besteht darin, statt Isooktan Alkyloktan zu erzeugen. Es liegt zwar in der Oktanzahl etwas niedriger als das technische Isooktan, läßt sich jedoch - bei Vorhandensein der nötigen Mengen n-Butan - in mehr als der doppelten Menge aus den Hydrierabgasen gewinnen wie Isooktan, während nur wenig mehr zur Herstellung der Hochleistungskraftstoffe C_3 und C_2 verbraucht wird.

Ein weiteres Mittel zur Herabsetzung des Isooktanbedarfes bildet die oben behandelte Restbensinverbesserung durch Einführung von Leichtbenzin und dergl. Leichtbensine lassen sich in den vorhandenen Hydrieranlagen - unter Umständen nach Erweiterung von Destillation, Stabilisation und Tanklager - naturgemäß auf Kosten der normalen Fliegerbensinerzeugung in erheblichen Mengen erzeugen. Man kann sie aus geeigneten Benzinen ausschneiden, oder man kann mit entsprechendem Ausbeuteverlust durch höhere Vergasung geeignete Schwerbensine und Mittelöle ausschließlich auf Leichtbenzin verarbeiten. Hierbei hängen Ausbeute und Qualität des Bensins vom sulfidigen Dampfdruck und wie schon erwähnt, vom Rohstoff ab; bei Steinkohle beträgt die Ausbeute an Leichtbenzin (bis etwa 100° siedend) etwa 80% der Fliegerbensinausbeute (0,187). Bei paraffinarmer Braunkohle- und Erdölprodukten - wahrscheinlich auch bei Steinkohleprodukten - wird man nur einen

Teil des Fliegerbensins für die Leichtbensinherstellung heranzusuchen. Die Eigenschaften einiger bei 100° abgeschnittener Leichtbensine aus Steinkohlenteer, Steinkohle und Braunkohle sind der Anlage zu entnehmen.

Anlage 6

Die Leichtbensine haben einen hohen Isopentangehalt. Man kann das Isopentan auch heraus schneiden und als solches Hochleistungsbensinen beimeschen. Da die Aromatenbensine meist niedrigen Dampfdruck haben, sind sie zum Vermischen mit Isopentan besonders geeignet.

Die katalytische Hochdruckhydrierung ist der einzige Weg, um aus höheren Bensinanteilen und aus Mittelölen schnell zu guten Fliegerbensinen zu gelangen. Für die Verarbeitung von Mittelölen kommt daneben auch das katalytische Cracken in Frage. Dabei erhält man z.B. aus Vorhydrierten Mittelölen aus der Steinkohleverflüchtigung beim Cracken in geradem Durchgang in einem Ausbeute von etwa 20-25 Gew.-% klopfestes Fliegerbensin. Die gleichzeitig entstehenden höher siedenden Anteile müssen vor weiterem Cracken anhydriert werden. Nach dem Anhydrieren lassen sie sich wie Frischöl erneut katalytisch cracken.

Für den sofortigen Einsatz von Isoktan kommt unter Umständen auch ein isoparaffinisches Alkoholbensin in Frage, das durch Reduktion der bei der Isoktansynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ¹⁾ als Nebenprodukt anfallenden höheren Alkohole hergestellt werden kann. Bei einem Endpunkt von etwa 155° entspricht ein solches Bensin etwa einem guten Fliegerbensin (Typ G.S.67); bei einem Endpunkt von 140° ist die Überladekurve ähnlich wie bei dem Leichtbensinen. Die Eigenschaften

-13-

1) Auch eine Heranziehung der Produkte der Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer und nach dem Bismullerverfahren der I.G. könnte durch Polymerisation oder Alkylierung gewisser ungesättigter Produkte in Frage kommen.

dieses vorwiegend isoparaffinischen Produktes, das sich durch seine hohe Klempfindlichkeit auszeichnet, sind der Anlage zu entnehmen. Falls die motorischen Prüfungen weiter günstig ausfallen, lassen sich je einige 100 t/Monat Alkoholbensin aus Leuna und Ludwigshafen in kurzer Zeit zur Verfügung stellen. Später kommt eine Belieferung aus Heidebreck mit bis zu 2000 t/Monat in Frage. Allerdings ist der Preis für dieses Produkt höher als der von Leichtbensin und liegt zwischen ihm und dem Isoktanpreis.

Anlage 7

In der letzten Zeit wurden zahlreiche Untersuchungen angestellt, um zu zeigen, durch welche Zusätze man unter Einsparung von Isoktan C₃- und C₂-Kraftstoffe bekommen kann. Dabei wird Wert darauf gelegt, dass die Überladekurven für C₃- und C₂-Kraftstoffe soweit möglich einen flacheren Verlauf annehmen als die der jetzigen Standardmischungen (s. Anlage 8). Solange diese Forderung aufrecht erhalten wird, scheidet eine Verbesserung der Hochleistungskraftstoffe durch Steigerung des Aromatengehaltes über etwa 40 % aus. Eine Ausnahme machen die höheren Aromaten, die neben dem Kern einen erheblichen Anteil an paraffinischen Seitenketten haben, Athylpropyl-, Diäthylbenzol und andere. Sie scheinen weniger temperaturempfindlich zu sein und zeigen in kleinen Mengen zugesetzt eine besonders hohe Überladefähigkeit und zwar bewirkt ein Zusatz von 12 Teilen Diäthylbenzol die gleiche Verbesserung in der Leistung wie ein Zusatz von 20 Teilen Isoktan zu den Aromatenkraftstoffen.

Anlage 8

Bei der Herstellung der C₃-Qualität aus den verfügbaren aromatischen Hochleistungskraftstoffen

-14-

Anlage 9

mit 50 Vol.-% Aromaten besteht eine Reihe von Möglichkeiten, um den normalen Isooktangehalt von 15 % herabzusetzen bzw. einzusparen. Ein Teil dieser Möglichkeiten ist in Anlage 9 zusammengestellt. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß man bei CV₂b und VT 706b das Isooktan nur zum Teil, bei DHD-Benzin aus Steinkohle und VT 706 dagegen anscheinend vollständig durch Leichtbenzin ersetzen kann. Beim DHD-Benzin genügt es nach der Anlage statt 15 % Isooktan 15 % Leichtbenzin zuzusetzen, bei VT 706 muß man gleichzeitig einen Teil des B₄ durch Aromatenkraftstoff ersetzen, wodurch die Aromatenkonzentration von 30 auf etwa 37 ansteigt.

Anlage 10

Im Gegensatz zur Herstellung von C₃-Kraftstoffen ist für die Herstellung von C₂-Kraftstoffen nur ein enger Spielraum gegeben. Dabei liegt nach den bisherigen Ergebnissen das DHD-Benzin aus Steinkohle am günstigsten. Damit scheint man bei 40 Vol.-% Aromaten im Gesamtbenzin das Isooktan ganz oder mindestens zum größten Teil durch Leichtbenzin ersetzen zu können (Anlage 10). Bei VT 706 ist es ähnlich, dagegen erreicht man mit dem derzeitigen VT 706b und CV₂b hauptsächlich wohl wegen des schlechteren Restbensins selbst mit 20 Vol.-% Isooktan nicht C₂-Qualität. Hierfür müßte man größere Mengen von Isooktan (etwa 30-35%) vorsehen bzw. einen der auf Seite 8 beschriebenen Wege zur Verbesserung der Qualität des Restbensins einschlagen. Dehydriert man z.B. das CV₂b auf einen Aromatengehalt von 90% und vermischt 40 Teile dieser Mischung mit 60 Teilen Leichtbenzin, so erhält man nach der bisherigen Untersuchung einen isooktanfreien C₂-Kraftstoff mit etwa 40 Vol.-% Aromaten. Bei Verwendung von Leichtbenzin + der üblichen Isooktannenge

(20 Vol.-% im Gemisch) wurde ein Hochleistungskraftstoff hergestellt, der bei nur 32 Vol.-% Aromatengehalt fast C₂-Qualität erreicht (s. Anlage 9).

Einige weitere C₃- und C₂-Mischungen, die nach den heutigen Untersuchungen aus den Aromatenkraftstoffen durch Zusatz von Isooktan bzw. Alkylaten, Leichtbenzin, Alkoholbenzin oder Dimethylbenzol herzustellen sind, enthält die Anlage 9. Für einen Teil dieser Mischungen müssen die Überladekurven noch bestimmt werden.

Einige Bemerkungen über die motorische Untersuchung von aromatischen Hochleistungskraftstoffen sind im Anhang

(20 Vol.-% im Gemisch) wurde ein Hochleistungskraftstoff hergestellt, der bei nur 32 Vol.-% Aromatengehalt fast C_2 -Qualität erreicht (s. Anlage 9).

Einige weitere C_3 - und C_2 -Mischungen, die nach den heutigen Untersuchungen aus den Aromatenkraftstoffen durch Zusatz von Isooktan bzw. Alkylloktan, Leichtbenzin, Alkoholbenzin oder Diäthylbenzol herzustellen sind, enthält die Anlage 9. Für einen Teil dieser Mischungen müssen die Überladkurven noch bestimmt werden.

Einige Bemerkungen über die motorische Untersuchung von aromatischen Hochleistungskraftstoffen sind im Anhang zusammengestellt. Über die damit verbundenen Fragen wird in der nächsten Zeit eine Besprechung mit den an der Entwicklung der Motoren beteiligten Stellen stattfinden.

Anhang

Im Vorstehenden wurde in großen Zügen aufgezeigt, wie es möglich ist, für die nächste Zeit und bis zum Jahre 1945 den Bedarf an Hochleistungskraftstoffen zu decken. Im Einzelnen sind noch viele Punkte gemeinsam zu erörtern und zu klären. Es ist jedoch deutlich, daß man die erforderlichen Aromatenkraftstoffe (mit 50 Vol.-% Aromaten) einerseits durch teilweise Umstellung von Hydrieranlagen von Benzinsierung auf Aromatisierung, andererseits durch Bau der vorgesehenen Dehydrieranlagen erzeugen kann. Soweit die zur Herstellung von C_3 - bzw. C_2 -Kraftstoffen nötigen Mengen Isooktan bzw. Alkylloktan, besonders in der ersten Zeit, nicht verfügbar sind, können sie durch Verbesserung der Restbenzine, z. B. durch Zusätze von Leichtbenzinen oder Alkoholbenzinen ganz oder teilweise ersetzt werden, falls die weiteren Prüfungen auf Überladbarkeit und die Versuche an Vollmotoren günstig ausfallen.

Motortechnisches.

Aus den Bestimmungen der Klopfgrenskurven nach dem Überladeverfahren, die neben der O.Z.-Bestimmung zur genaueren Beurteilung von Fliegerbensinen erforderlich sind, geht hervor, daß bei den bisher zugrundegelegten Motorbedingungen (Verdichtungsverhältnis $\epsilon = 6,5$; Ladelufttemperatur $t_2 = 80$; variable Zündung) die Übereinstimmung bei den einen Prüfstellen befriedigend war, bei anderen im Laufe der Zeit verbessert wurde. Da jedoch seit einiger Zeit die Anforderungen an die Hochleistungskraftstoffe verschärft wurden, mußten auch bei dem Prüfverfahren Verdichtung und Ladelufttemperatur erhöht werden. Bei diesen verschärften Bedingungen ist die Übereinstimmung an den verschiedenen Prüfmotoren nicht mehr so gut, da anscheinend das Einhalten gleichmäßiger Temperatur schwieriger ist. Dadurch kommen größere Abweichungen sowohl in der absoluten Höhe des Nutzdruckes an der Klopfgrense als auch in dem Verlauf der Kurven in Abhängigkeit von λ vor. Dies wirkt sich insbesondere bei den Aromatenkraftstoffen aus, die auf Temperaturänderungen empfindlich sind.

Aber auch die Kurven für die isoparaffinischen Kraftstoffe ändern sich noch stark mit Änderung der Prüfbedingungen. So ist u.B. aus Anlage a und b ersichtlich, daß die ET 100-Kurve durch Übergang von variabler auf konstante Zündung wesentlich stärker beeinflusst wird als die Kurve der Aromatenkraftstoffe. Es erhebt sich die Frage, wieweit es möglich ist, diese Erfahrungen auch auf die aromatischen Kraftstoffe zu übertragen.

Allgemein erscheint es wichtig, zu prüfen, welche Bedingungen für das Überladeverfahren zu wählen sind, um den

-2-

heute in der Praxis wichtigen Motorbedingungen noch besser zu entsprechen und noch weitere Versuche durchzuführen, wie sich die Motoren der Eigenart der aromatischen Hochleistungskraftstoffe am besten anpassen lassen.

Ebenso wichtig wie die Bestimmung der Überladekurven ist die Erprobung der Aromatenkraftstoffe in den verschiedenen Vollmotoren hinsichtlich erzielbarer Leistung und Dauerhaltens, wobei u.a. die Schmierölfrage zu berücksichtigen ist, da auch die gegenseitige Einwirkung von Treibstoff und Schmieröl von Bedeutung ist.

Für die Entwicklung der Kraftstoffproduktion sind folgende Vollmotorenversuche zunächst dringlich:

DHD-Bensins:

- 1) aus Steinkohle: 2 Kesselwagen in Mischung mit 20 Vol.-% ET 110 sind bei Daimler-Benz in Bensnagen angeliefert.
- 2) aus Braunkohle: die notwendigen Versuchsmengen stehen in Ludwigshafen zur Verfügung.
- 3) aus Erdöl: die notwendigen Versuchsmengen werden in Ludwigshafen aus russischem bzw. rumänischem Benzol in der nächsten Zeit hergestellt.

GV₂b-Kraftstoff:

Die in größerer Menge vorhandene Scholvener GV₂b-Produktion sollte evtl. mit Zusatz von 20 Vol.-% ET 110 in Vollmotor geprüft werden, da sie sich durch die etwas höhere Jodzahl von den älteren Proben unterscheidet. Diese haben bei Daimler-Benz-Untertürkheim (GV₂b:50 Vol.-% Aromaten, 165° KP) und bei BMW-München (GV₂b:50 Vol.-% Aromaten, 180° KP) gute Ergebnisse in 100 Stunden-Läufen gezeigt.