

TITLE PAGE

14. Isolierung und Bestimmung von Coronen in Fench- und Hydrier-Rückständen.  
Isolation and determination of coronen in pitch and hydrogenation residues.

Frame nos. 807 - 808

WK/Wa/SchB. 25.2.43.

HOCHDRUCKVERSUCHE 3.4.43.Hg/Lo.  
F/La 558.

Unter Bezugnahme auf Ihr Schreiben vom 25.2.1943 senden wir Ihnen in der Anlage eine Aktennotiz unseres Herrn Dr. Beente über  
"Isolierung und Bestimmung von Coronen in Fench- und Hydrier-Rückständen".

Anlage.

Heil Hitler!

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Oberchlesische Hydrierwerke  
Aktiengesellschaft  
H. H. v. Herrn Hr. Dr. K r 5 p 1 8,  
Hilchenhammer (Krs. Gosel, O. S.)

Isolierung und Bestimmung von Coronen  
in Pech- und Hydrier-Rückständen.

Die Identifizierung geringer Mengen Coronen in Hydrier- und Pech-Rückständen ist deshalb erschwert, weil sich im Siedebereich des Coronens Harze und Asphalte befinden.

Aus diesem Grunde ist die Isolierung des Coronens als Molekülverbindung z. B. als Pikrat, das in reinem Zustand sehr schwer löslich ist, fast ergebnislos, weil Harze und Asphalte die Kristallisation verhindern.

Am besten kommt man bei der Bestimmung des Coronens weiter, wenn man festfreie Hydrierrückstände ( $Kp_{760} = \text{ca. } > 400^\circ$ ) im Vakuum bei ca. 1 mm fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf von nützlichem Harz ( $Kp_1 = \text{ca. } 290 - 330^\circ$ ) fällt bei  $Kp_2 = \text{ca. } 330^\circ$  bei Vorhandensein von Coronen eine Fraktion an, die s. Teil kristallin erstarrt. Durch Anreiben dieser Fraktion mit Borsel oder Aceton fällt das Coronen hieraus fast quantitativ an.

gez. Boente.

TITLE PAGE

15. Pyridin in dump phase benzin.  
Pyridin in dump phase gasoline.

Case no. 809

Pyridin im Sumpfbenzin.

(Vergleich zwischen Braunkohlen- und Steinkohlensumpfbenzin).

In einer früheren Arbeit (4.II.38) waren die Basen in einem Steinkohlensumpfbenzin untersucht. Die Rohbasen und das Pyridin im Braunkohlensumpfbenzin wurden jetzt in einem Bericht von Dr. Rotter (9.II.43) beschrieben. Es zeigt sich, daß die Rohbasen und das Pyridin im Braunkohlensumpfbenzin in ungefähr derselben Größenordnung vorhanden sind wie im Steinkohlensumpfbenzin.

Bericht	Sumpfbenzin	% Rohbasen im Benzol	% Pyridin im Benzol
Bericht Dr. Rotter: 210791 v. 9.II.1943	aus Abstreifer Louisa - 185°	0,125	0,012 - 0,014
	aus Rhein. Braunkohle - 200°	0,215	0,019 - 0,022
früherer Bericht <sup>1)</sup> 124291 v. 4.II.1938	aus K 1090 Ruhrkohle (Gelsenberg) Ofen 451 v. 20.12.37 - 2.2.38	0,25	0,01 - 0,02

gez. Boente

- 1) Im übrigen war die Zusammensetzung des Sumpfbenzins aus K 1090
- |      |               |                     |
|------|---------------|---------------------|
| ca . | 0,12 %        | Acetonitril u.a.    |
| ·    | 0,06 %        | Pyridin             |
| ·    | 0,01 - 0,02 % | Pyridin             |
| ·    | 0,01 - 0,02 % | Picoline            |
| ·    | 0,04 %        | Anilin u. Toluidine |

LIEBE PAE

16. Hydrierversuche mit Brüxer Beer (K 1397 original, im Dreheitoklaven.  
Hydrogenation experiments in the rotary autoclave with Brüx tar (K 1397 original).

Name nos. 810 - 815

Hydrierversuche mit Brüxer Teer (P. 1397 original)  
im Drehautoklaven.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Aus den Versuchsergebnissen, die in den beiden Tabellen und Kurvenblättern zusammengestellt sind ergibt sich:

Die Unterschiede in der Phenolreduktion sind bei den verschiedenen Kontakten gering. Es sind Andeutungen dafür vorhanden, daß saure Eisenkontakte die Phenole besser reduzieren als alkalische oder neutrale. Grudemolybdän ist hierin nur wenig günstiger als sauer reagierender Grudeeisenkontakt, in Asphaltreduktion und Vergasung jedoch ist er dem Eisenkontakt überlegen.

Erhöhung des Wasserstoffdruckes wirkt sich beim Brüxer Teer vor allem in Erhöhung des Asphalts und Festeabbaus günstig aus. Auch die Phenolreduktion ist bei 600 atm deutlich besser als bei 300 atm. Bei Drucken unter 200 atm geht die Asphaltreduktion stark zurück, es tritt Festeneubildung auf und die Spaltung sinkt ebenfalls. Zwischen 300 und 600 atm ist kaum ein Spaltungsanstieg bemerkbar. Bei 600 atm konnte der Füllungsgrad gegen 150 atm mehr als verdreifacht und gegen 300 atm beinahe verdoppelt werden.

gez. Graßl

Gemeinsam mit:

Dr. Schiffmann

Dr. Hellmann

Phenolreduktion mit verschiedenen Kontakten und  
Druckeinfluß bei der Hydrierung von Brüxer Teer  
im Drehautoklaven.

Phenolreduktion mit verschiedenen Kontakten und  
Druckeinfluß bei der Hydrierung von Brüxer Teer  
im Drehtautklaven.

In Zusammenhang mit der Verarbeitung von Brüxer Teer in Pöblitz wurden einige Sumpffasekontakte auf ihre Phenolreduktion untersucht. Vor allem sollte festgestellt werden, ob darin Unterschiede zwischen sauer reagierenden Kontakten und alkalischen oder neutralen bestehen, bzw. wie Eisenkontakt im Vergleich zu Grudemolybdän liegt. Ferner war noch zu prüfen, wie die Phenolreduktion durch den Wasserstoffdruck beeinflusst wird.

Bei den untersuchten Kontakten (s. Tab. I) sind die Unterschiede in der Phenolreduktion sehr gering, doch sind Andeutungen dafür vorhanden, daß sauer reagierende Kontakte etwas günstiger liegen. Grudemolybdän, das als neutral reagierender Kontakt anzusprechen ist, liegt etwas besser als die Eisenkontakte, doch ist der Unterschied gegen den saueren Eisenkontakt nur gering.

Der Grudemolybdänkontakt ist den Eisenkontakten vor allem in der Asphaltreduktion und in der Vergasung überlegen. In der Spaltaktivität kommt der saure Eisenkontakt dem Grudemolybdänkontakt praktisch gleich.

In Tabelle II und in den Kurvenblättern sind Versuchsergebnisse, die bei verschiedenen Drucken erhalten wurden, aufgeführt. Dabei wurde die Wasserstoffmenge per kg Teer bei etwa 480 bis 500 Ltr konstant gehalten.

Mit der Erhöhung des Druckes von 150 auf 600 atm steigt der Wasserstoffverbrauch auf rund das Doppelte an. Die Farbe des Anfallproduktes, die bei 150 atm dunkelbraun ist, geht bei 300 atm in braungrün und bei 600 atm in dunkelgrün über. Die Druckerhöhung wirkt sich am deutlichsten im Asphalt- und Festeabbau aus. Während bei 150 atm noch Festes neugebildet wird, steigt bei 300 atm der Festeabbau auf 60 bis 65 % und beträgt bei 600 atm 72 - 79 %. Ähnlich günstig ist der Einfluß der Druckerhöhung auf den Asphaltabbau. Verhältnismäßig wenig druckabhängig ist die Spaltung. Zwischen 150 und 300 atm ist ein kleiner Anstieg der Spaltung vorhanden, im Bereich von 300 zu 600 atm dagegen bleibt die Spaltung ziemlich konstant. Die Vergasung auf Einsatz ist bei hohem Druck eher etwas größer, was so erklärt werden könnte, daß die bei hohem Druck weitgehender abgebauten höhermolekularen Anteile (Asphalte) mehr zur Gasbildung neigen. Auch die Phenolreduktion ist bei hohem Druck günstiger.

Da bei 600 atm der Füllungsgrad gegen 150 atm mehr als dreimal und gegen 300 atm etwa doppelt so hoch und dabei die Ergebnisse wesentlich günstiger waren, müßte es möglich sein, bei der großtechnischen Verarbeitung des Brüxer Teers in der Sumpffase bei 700 atm mindestens mit doppeltem Durchsatz gegen 300 atm zu fahren, umso mehr als bei hohem Druck höhere Temperatur angewendet werden kann.

Tabelle I

Kontaktversuche mit Brüxer Teer (P 1397 original) im Drehautoklav.

Anheizzeit: 3 Std., Reaktionszeit 3 Std., Temperatur 23,0 mv (~442°C) Höchstdruck: ca 300 atm,

Füllungsgrad: ca 20%, Katalysator: 1,5% + 1,0% elem. Schwefel.

	K 7685 Grude Ch 12 + 10 FeSO <sub>4</sub> + NaOH	K 6612 Grude Ch 12 + 10% FeSO <sub>4</sub>	K 8171 Grude Ch 12 neutr. 10 FeSO <sub>4</sub> 5 ZnSO <sub>4</sub>	K 7509 Grude Ch 12 10 FeSO <sub>4</sub> 5 TiOSO <sub>4</sub>	K 8207 Grude Ch 12 neutr. 10 Fe als H <sub>2</sub> - trat u. HF beh.	K 5475 Grude Ch 12 neutr. 2% MoO <sub>3</sub>
Katalysator						
Spez. Gewicht v. Öl/20°	0,966	0,964	0,960	0,936	0,945	0,942
% - 325°	61,5	56,3	59,7	62,5	65,9	64,2
% - 350°	70,6	66,5	69,3	69,1	73,6	73,8
% Asphalt im Öl	1,7	2,5	2,2	1,7	1,5	Spuren
Asphalt-Abbau	85,3	79,0	82,0	86,0	88,0	100
Feste Abbau	60,8	63,8	60,8	79,8	64,8	67,5
% Neubildung bis 350°	20,6	15,8	16,6	16,8	22,8	25,8
% Vergasung a. Gesamtöl + Vergasung	6,5	3,1 ?	6,3	6,8	8,1	5,0
% Phenole i. Anfall- produkt bis 325°	22,0	21,9	21,8	20,6	19,8	19,2
Reaktion d. Katalysators	alkalisch		neutral		sauer	neutral

Tabelle II

Hydrierversuche mit Brüher Gear bei verschiedenen Drucken im Dreisutenkatalysator.

Anheisszeit: 3 Std.; Reaktionszeit: 3 Std.; Temperatur: 23,0 MV (~442°C) Katalysator: 1,5% + 1,0% elementarer Schwefel.

	500 g (~10,7%)	1000 g (~21,5%)	1800 g (~39,5%)
Füllungsgrad	150	300	630
Höchstdruck	504	482	483
litr. H <sub>2</sub> /kg Produkt	7685	8207	8207
Katalysator	Grude FeSO <sub>4</sub> NaOH	Grude-Fe HF-beh.	-
Spez. Gew. Öl/20°	0,976	0,980	0,930
% - 325°	57,0	50,5	65,7
% - 350°	66,5	58,9	75,7
Konstante i. Öl	4,0	4,4	0,4
% Asphaltabbau	62,3	63,3	96,5
Restabbau	-45,6	-26,8	+72,2
Konstante bis 350°	13,3	13,3	20,4
Vergasung a. Gesamtöl + Vergasung Phenole i. Anfallprodukt bis 325°	8,0	5,3	9,3
H <sub>2</sub> -Verbrauch pro kg Produkt	22,5	22,0	14,5
	ca 125	ca 150	ca 302
			ca 316

814  
 813



**FAST**

TITELSEITE

7. Verbesserungen an einer Versuchsapparatur für das Arbeiten mit staubförmigem Kontakt.  
Improvements in an experimental apparatus for working with powder catalyst.

Arbeitsnos. 316 - 820

Herrn Obering. Hoffmann,  
Sa. L.

HOCHDRUCKVERSUCHE 3.4.43 Do/Ed

Verbesserungen an einer Versuchsapparatur für das Arbeiten mit staubförmigem Kontakt

Für die Verarbeitung von Ölen mit staubförmigem Kontakt auch auf Liegerbenzin wurde in den Hochdruckversuchen eine Kleinapparatur entwickelt. Die Versuche sind aussichtsreich, dass eine grössere halbt-technische Anlage auf dem Oppauer Hydrierungsgelände gebaut wird.

Bei der Durchführung der Kleinversuche hat unser Kräfte Mann Leonhard Mosler (geb. 19.10.02) sehr einsatzfreudig und verständnisvoll mitgearbeitet. Er hat von sich aus die Leitungsführung, vor allem der Druckausgleichsleitungen zu den Kontaktgefässen abgeändert, bis ein störungsfreier Betrieb gewährleistet war. Ferner hat er mit vorhandenen Quarzrohren Isolatoren für eine elektrische Entstaubung gebaut und eine betriebssichere Abdichtung der Stromdurchführungen durch Ausprobieren des am besten geeigneten Kittes und der Einkittungsart durchgeführt. Weiterhin hat er selbständig herausgefunden, dass für die Kontaktförderung mit Schackon eine bestimmte Temperatur den gleichmässigen Betrieb sichert.

Durch diese und noch andere Massnahmen während über eines Jahres

Herrn Obering. Hoffmann,

Lu. 1.

HOCHDRUCKVERSUCHE 3.4.43 Do/Ed

Verbesserungen an einer Versuchsapparatur  
für das Arbeiten mit staubförmigen Kontakt

Für die Verarbeitung von Olen mit staubförmigen Kontakt auch auf  
Liegertbenzin wurde in den Hochdruckversuchen eine Kleinapparatur ent-  
wickelt. Die Versuche sind aussichtsreich, dass eine grössere halb-  
technische Anlage auf dem Oppauer Hydrierungsgelände gebaut wird.

Bei der Durchführung der Kleinversuche hat unser Kratmann Leonhard  
Kessler (geb. 19.10.02) sehr einsatzfreudig und verständnisvoll mit-  
gearbeitet. Er hat von sich aus die Leitungsführung, vor allem der  
Druckausgleichsleitungen zu den Kontaktgefässen abgeändert, bis ein  
störungsfreier Betrieb gewährleistet war. Ferner hat er mit vorhande-  
nen Quarzrohren Isolatoren für eine elektrische Entstaubung gebaut  
und eine betriebssichere Abdichtung der Stromdurchführungen durch Aus-  
probieren des am besten geeigneten Kittes und der Einkittungsart  
durchgeführt. Weiterhin hat er selbständig herausgefunden, dass für die  
Kontaktförderung mit Schneckeln eine bestimmte Temperatur den gleich-  
mässigen Betrieb sichert.

Durch diese und noch andere Massnahmen während über eines Jahres  
hat Kessler zur Beschleunigung und Verbesserung der Versuchsergeb-  
nisse so wesentlich beigetragen, dass wir eine entsprechende Belohnung  
für angetragen halten.

Gesenberg Erzain A.-G.  
abt. Hydrierung/Dr.H.

Abschrift/X

Eisen-Fluorwasserstoffsäure, den 27.3.43 -Sch.

Wierteljahresmeldung über Hydrierungskontakte.

A) Laufender Verbrauch und eingebaute Kontakte:

- I. Kohlekammer: verwendeteter Kontakt: a) Eisen-als Sulfat, b) Eisen-als Bayermasse, c) Natriumsulfid (Sulfidgren).

II. Sumpffphase (Kochkammer): nicht vorhanden.

III. Gasphase:

Kammer	301			302			303			304			305			306			307		
Ofen	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Kat. Vol.	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Eingeb. in	6434	6434	6434	5058	5058	7846	7846	5058	5058	6434	6434	5058	7846	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434	6434
Einbauten	5,9	5,9	5,9	18,0	18,0	6,2	18,0	6,0	6,0	18,0	6,0	5,9	5,9	5,9	5,9	18,0	18,0	5,8	5,9	5,9	5,9
in Tagen	19	19	19	790	790	39	397	148	148	310	0	5	5	5	5	419	419	419	402	402	402

Ka. 301 wurde am 7.3.43 mit 738 Betriebstagen abgestellt und am 13.3.43 mit neuem Kontakt 6434 als 3-fach Ka. wieder angefahren.  
 Ka. 302 wurde am 9.2.43 mit 638 Betriebstagen abgestellt. Nach Umfüllung der Ofen 2 und 3 mit demselben Kontakt und ihrer Versetzung nach Stelle 1 und 2 und Einföhlung des Ofens 3 mit neuem Kontakt 7846 W 250 wurde die Kammer am 21.2.43 wieder in die Produktion genommen; das Durchschnittsalter des Kontaktes Ofen 1 der Ka. 303 wurde bisher fälschlich mit 242 Tagen zu niedrig angegeben. Die Füllung setzt sich aus etwa 40% Ka. Kontakt aus Ka. 304 Ofen 2 (Ausbau 4.6.42) mit 647 Betr. Tagen und etwa 60% neuem Kontakt aus Ka. 304 wurde am 22.2.43 mit 310 Betr. Tagen abgestellt. Ofen 1 wurde mit demselben Kontakt umgefüllt, Ofen 2 mit neuem Kontakt 5058 und Ofen 3 mit neuem Kontakt 7846 W 250 eingefüllt. Die Ka. wird Anfang April 1943 in die Produktion genommen.  
 Ka. 305 wurde am 21.3.43 mit 464 Betr. Tagen abgestellt und am 27.3.43 mit neuem Kontakt 6434 wieder angefahren.

B. Nicht eingebaute Kontaktmengen:

I. Kontakt 5058:

a) Neuer Kontakt:

Bestand am 1. Januar 1943	14,9 t
Zugang aus Lu. am 1.3.43	+ 5,3 t
Eingebaute Menge am 29.3.43 (Ka. 304, Ofen 2)	- 17,3 t
Abgang nach o)	- 0,3 t
Bestand am 1. April 1943	<u>2,6 t</u>

b) Gebraucher, noch verwendungsfähiger Kontakt:

Bestand am 1. Januar 1943	0,5 t
Zugang aus Ka. 302 vom 1.1.-31.3.43	+ 0,7 t
Eingebaute Menge (Ka. 304)	- 0,7 t
Abgang nach o)	- 0,5 t
Bestand am 1. April 1943	<u>0,0 t</u>

c) Verbrauchter Kontakt (Staub ect.):

Bestand am 1. Januar 1943	0,1 t
Zugang aus Ka 302 + 304 v. 1.1.-31.3.43	+ 57,1 t
Zugang aus a)	+ 0,3 t
Zugang aus b)	+ 0,5 t
Abgang nach Lu. vom 29.3.-1.4.43	- 58,0 t
Bestand am 1. April 1943	<u>0,0 t</u>

II. Kontakt 6434:

a) Neuer Kontakt:

Bestand am 1. Januar 1943	34,7 t
Zugang aus Lu. am 6.+8.2.43	+ 20,7 t
Eingebaute Menge vom 1.1.-31.3.43 (Ka 301+305)	- 35,4 t
Bestand am 1. April 1943	<u>20,0 t</u>

b) Gebraucher, noch verwendungsfähiger Kontakt:

Bestand am 1. Januar 1943	0,0 t
Zugang	+ 0,0 t
Bestand am 1. April 1943	<u>0,0 t</u>

c) Verbrauchter Kontakt (Staub ect.):

Bestand am 1. Januar 1943	36,3 t
Zugang aus Ka. 301-305 vom 1.1.-31.3.43	+ 27,0 t
Bestand am 1. April 1943	<u>63,3 t</u>

III. Kontakt 7019: Neuer Kontakt:

a) Bestand am 1. Januar 1943	26,1 t
Zugang	+ 0,0 t
Bestand am 1. April 1943	<u>26,1 t</u>

b) Gebraucher, noch verwendungsfähiger Kontakt:

Bestand am 1. April 1943	<u>0,0 t</u>
--------------------------	--------------

c) Verbrauchter Kontakt (Staub ect.):

Bestand am 1. April 1943	<u>17,2 t</u>
--------------------------	---------------

IV. Kontakt 7846 W 250:

a) Neuer Kontakt:

Bestand am 1. Januar 1943	5,2 t
Zugang aus Lu. vom 1.1.-31.3.43	+ 22,3 t
Eingebaute Menge (Ka. 302 + 304/je Ofen 3)	- 12,2 t
Bestand am 1. April 1943	<u>15,3 t</u>

b) Gebraucher, noch verwendungsfähiger Kontakt:

IV. Kontakte 7846 W 250:

a) Neuer Kontakt:

Bestand am 1. Januar 1943 . . . . .	5,2 t
Zugang aus Lu. vom 1.1.-31.3.43 . . . . .	+ 22,3 t
Eingebaute Menge (Ka. 302 + 304 / je Ofen 3) . . . . .	- 12,2 t
Bestand am 1. April 1943 . . . . .	<u>15,3 t</u>

b) Gebrauchter, noch verwendungsfähiger Kontakt:

Bestand am 1. Januar 1943 . . . . .	0,0 t
Zugang . . . . .	+ 0,0 t
Bestand am 1. April 1943 . . . . .	<u>0,0 t</u>

c) Verbrauchter Kontakt (Staub ect):

Bestand am 1. Januar 1943 . . . . .	0,0 t
Zugang . . . . .	+ 0,0 t
Bestand am 1. April 1943 . . . . .	<u>0,0 t</u>

C. Voraussichtliche Lebensdauer und neu einzubauende Kontakte:

1.) wir rechnen als durchschnittliche Lebensdauer:

- für 5058 . . . . . 1 1/2 Jahre,
- " 6454 . . . . . 1 Jahr,
- " 7846 W 250 . . . . . 1/2 Jahr.

2.) Für das kommende Vierteljahr sind voraussichtlich keine Änderungen geplant.

Hochdruckversuche  
zu 558

3. 4. 1943. G/Pf.

Rundschreiben !  
=====

Persönlich  
Streng vertraulich !  
Nicht herumliegen lassen !  
Unter Verschluss halten !

Betr.: Arbeitseinsatz. Einberufungen.

Aus den bisher von den Betrieben wieder eingegangenen Listen über den Arbeitseinsatz usw. der deutschen Männer und Frauen und ihre mögliche Ersetzbarkeit ist ersichtlich, daß eine große Anzahl von Männern als s. Zt. nicht ersetzbar angegeben worden ist, die den Jahrgängen 06 bis 22 angehören. Darunter befinden sich sogar neuzeitlich ausgebildete Leute.

Es ist daher notwendig, nochmals darauf hinzuweisen, daß nicht nur die Absicht weiter besteht, die Angehörigen der Jahrgänge 06 bis 22 restlos zur Einziehung zu bringen, sondern u.U. auch auf die Jahrgänge 01 - 05 zurückzugreifen, für die seitens der Betriebe ja kürzlich die Reihenfolge der Entbehrlichkeit ebenso wie seinerzeit bei den Jahrgängen 06 bis 22 festgelegt wurde. Ein weiterer Einberufungsstermin ist noch nicht bekannt. Ursprünglich hieß es, daß die Jahrgänge 06 - 22 bis Ende Juni d. J. restlos eingezogen werden sollten, 01-05 bis etwa Oktober. Neuerdings ist ziemlich sicher, daß 10 und jünger bis etwa Juni freisumachen sind. In diesen erwartet man auch keine unentbehrlichen „Eckleute“. Ob inzwischen die Min.-01-Betriebe, die augenblicklich keinen Sonderschutz mehr haben, wieder geschützt werden, steht dahin. Hinsichtlich der SE-Aktion (Januar - Februar - März) ist ein entsprechendes Ansuchen von Prof. Krauch an Reichsminister Speer abgelehnt worden, dagegen kurz vor der März-Aktion eine gewisse Rücksicht seitens der OKW-Min.-01-Abt. erfolgt, die sich allerdings in Ludwigshafen kaum auswirkte.

Angesichts der geschilderten Sachlage dürfte es gut sein, wenn die Betriebe damit rechnen und sich darauf einrichten, daß die Einberufung von Gefolgschaftsangehörigen der genannten Jahrgänge doch noch erfolgen wird, auch wenn das Tempo der Einberufungen vielleicht verlangsamt wird.

Die Herausgabe der Listen über die Beschäftigung der deutschen Gefolgschaftsangehörigen verfolgte u.a. den Zweck, festzustellen, wo Arbeitskräfte gegen Beschäftigung insbesondere halbtätig arbeitender Frauen herangezogen werden können, um Betrieben zu helfen, die gezwungen sind, ihre kriegswichtige Produktion zu halten oder gar noch zu steigern. Es ist daher notwendig, daß die ausgefüllten Listen schnellstens wieder zurückgegeben werden, um eine Übersicht zu gewinnen und entsprechenden Ersatz anfordern zu können. Es versteht sich aber auch von selbst, daß die Betriebe sich der rationellsten Arbeitsweise bedienen müssen, da die Ersatzgestaltung jedes Mannes nach wie vor auf große Schwierigkeiten stoßen wird.

Neuerdings sind von mir 100 - 120 halbtägig arbeitende Frauen angefordert worden, die nach Anlernung, hauptsächlich im Labor, Männer und Frauen an ihren bisherigen Arbeitsplätzen für den Betrieb freimachen sollen 1). Ihre Anlernung muß tunlichst beschleunigt und darf nicht hinausgezögert werden. Die dafür verantwortlichen Herren sind im Rundschreiben vom 22.3.43 benannt. Sobald sie beendigt ist, muß Meldung erstattet werden, damit die Umsetzung des(r) freizumachenden Gefolgschaftsangehörigen vorgenommen werden kann.

Wir sind weiterhin aufgefordert worden, für die kv Luftwaffen Gemusterten und Gedienten der Jahrgänge 17 und jünger, die im Austausch gegen kv-Heer-Leute zum Heer zur Einberufung gelangen sollen, kv Heer-Leute zu benennen, die dafür möglichst gehalten werden sollen. Diese kv Heer-Leute müssen selbstverständlich wirklich unentbehrliche Spitzenkräfte sein, auf jeden Fall aber Schlüsselkräfte die tunlichst den Jahrgängen 1910 und älter angehören sollten.

Die in Frage stehenden kv Luftwaffen-Angehörigen sind:

Dinges Arnold,	31.12.19	Ktp. 62 881	Dr. Bähr
Brenner Georg,	24. 5.17	" 62 831/2	" Christmann
Stieber Georg,	7. 6.18	" 61 406	Dr. Anthes
Jung Arthur,	26. 9.18	" 62 889	" Christmann
Bender Emil,	21. 9.19	" 61 203/2	" Hirschberger
Beulecke Karl,	8. 2.18	" 61 203/1	" Simon
Ziehl Walter,	10.12.19	" 61 203/2	" Hirschberger
Kerner Theodor,	9. 3.20	" 64 454	Obering-Raichle
Goller Hermann,	28.10.18	" 64 454	" "

Ich bitte um Vorschläge bis 7.4.43, mache aber darauf aufmerksam, daß u.U. durch die Einreihung von Akademikern und Angestellten Änderungen vorgenommen werden müssen.

Weiterhin soll näher geprüft werden, ob Gefolgschaftsangehörige der Jahrgänge 01 bis 05 gegen Schlüsselkräfte der Jahrgänge 06 bis 22 zur Einberufung freigegeben werden sollen, die aus betrieblichen Gründen nicht ersetzbar erscheinen. Auch in diesem Fall ist es zweckmäßig, die jüngeren Kräfte (1911-1922) möglichst nicht zu benennen, da die Wehrdienststellen immer auf sie in erster Linie zurückgreifen.

Vorschläge hierüber sind auch bis Anfang der kommenden Woche an mich einzureichen.

gez. Geibler

I. Vom 1.-31.3.43 wurden zugewiesen: 60 Frauen dar. 24 f. halbtägige, 9 für ganztägige Beschäftigung 27 für Wechselschicht, ferner 48 Ausländer für Wechselschicht dav. 5 Frauen.



10. Vierteljahr  
warterly

of Lyerichport Ltd.  
rights of regeneration catalysts.

range nos. 823 - 827

Abschrift

823

Anlie  
I.G. Farbenindustrie A.G.  
Hochdruckversuche  
z. Hd. v. H. Dr. Becker  
Ludwigshafen a. Rhein.

Büro Dr. Hochschwender  
BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT  
Hauptverwaltung

B E R L I N C 2, Schinkelplatz 1-2

61/Sch Einschreiben 2.4.43

Betr.: Vierteljährliche Meldung über Hydrier-Kontakte.

Unter Bezugnahme auf das heute mit Ihnen geführte Ferngespräch übersenden wir Ihnen anliegend Durchschlag des Vierteljahresberichtes über Hydrier-Kontakte, unser Werk Zeitz betreffend, zu Ihrer gefälligen Kenntnisnahme.

Heil Hitler!  
gez. Schmid

Anlage

V E R T R A U L I C H

6. April 1943

91720

824

BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT  
Werk Zeitz

Trüglitz, am 1. April 43

V E R T R A U L I C H

Vierteljahresmeldung der Hydrierkontakte.

I. Quartal (1.1. - 31.3.43)

Kontakt 5058:

a) Neuer Kontakt:

	kg	kg
Bestand am 1.1.43		44 729,0
Zugang:		
Januar	62 030,0	
Februar	50 330,0	
März	21 043,0	133 403,0
Abgang:		178 132,0
Januar nach Ka 3/1/10	20 046,0	
" " " 3/2/10	20 104,0	
Februar " " 3/3/10	19 641,0	
" " " 6/1/5	19 709,0	
" " " 6/2/5	20 287,0	99 787,0
Bestand am 1.4.43		78 345,0

b) Gebrauchter, noch verwendungsfähiger Kontakt:

Bestand am 1.1.43		13 579,0
Zugang:		
Januar aus Ka 3/1/9	14 761,0	
Februar " " 6/1/4	18 285,0	33 046,0
Abgang:		46 625,0
Bestand am 1.4.43		46 625,0

c) Verbrauchter Kontakt (Pillen):

Bestand am 1.1.43		18 580,0
Zugang:		
Januar aus Ka 3/1/9	3 931,0	
" " " 3/2/9	19 973,0	
" " " 3/3/9	17 893,0	
Februar " " 6/2/4	17 392,0	
" " " 6/3/4	17 904,0	77 093,0
Abgang:		95 673,0
Januar nach Leuna zur Regeneration	20 221,0	
Februar " " " "	40 156,0	
März " " " "	35 296,0	95 673,0
Bestand am 1.4.43		-

Zu 91720

BRAUNKOHLBENZIN A.G.  
Werk Zeitz

825

d) Verbrauchter Kontakt (Staub)

	kg	kg
Bestand am 1.1.43		28 451,0
Zugang:		
Januar aus Ka 3/1-3/9 (Entleerung)	7 377,0	
" " " 3/1-2/10 (Fullung)	282,0	
Februar " " 6/1-3/4 (Entleerung)	7 259,0	
" " " 6/1-2/5 (Fullung)	330,0	15 248,0
		43 699,0
Abgang:		
Januar nach Leuna zur Regeneration	19 080,0	
Februar " " " " " "	17 781,0	36 861,0
Bestand am 1.4.43		6 838,0

e) Die durchschnittliche Lebensdauer beträgt: etwa 200 Tage

f) Im kommenden Halbjahr wird voraussichtlich folgender Aus- und Einbau von Reinigungs-  
masse vorgenommen:

Ausbau:

April	Ka 1	Op. 1-3	60 t
Mai	" 4	" 1-3	60 "
Juni	" 2	" 1-3	60 "
Juli	" 3	" 1-3	60 "
August	" 5	" 1-3	60 "
September	" 6	" 1-3	60 "
			360 t

Einbau:

<u>5058 gebr.</u>			
April	Ka 1	Op. 2-3	40 t
Mai	" 4	" 2-3	40 "
Juni	" 2	" 2-3	40 "
Juli	" 3	" 2-3	40 "
August	" 5	" 2-3	40 "
September	" 6	" 2-3	40 "
			240

5058 neu

April	Ka 1	Op. 1	20 t
Mai	" 4	" 1	20 "
Juni	" 2	" 1	20 "
Juli	" 3	" 1	20 "
August	" 5	" 1	20 "
September	" 6	" 1	20 "
			120 t

826

BRAUNKOHLBENZIN AKTIENGESELLSCHAFT  
Werk Zeitz

a) Neuer Kontakt:

	kg
Bestand am 1.1.43	-
Zugang:	
Januar	7 843

BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT  
Werk Zeitz

826

a) Neuer Kontakt:

Bestand am 1.1.43	-	kg
Zugang:		
Januar	7 843	
Februar	-	
März	-	
Abgang:		
Januar	-	
Februar	6 533	
März	-	
Bestand am 1.4.43	1 310	

b) Verbrauchter Kontakt (Staub):

Bestand am 1.1.43	-
Zugang:	
Januar	-
Februar	20
März	-
Abgang:	
Januar	-
Februar nach Leuna zur Regeneration	20
März	-
Bestand am 1.4.43	-

Kontakt 64341

a) Neuer Kontakt:

Bestand am 1.1.43	19 021,2
Zugang:	-
Abgang:	-
Bestand am 1.4.43	19 021,2

b) Gebrauchter, noch verwendungsfähiger Kontakt:

Bestand am 1.1.43	11 768,5
Zugang:	-
Abgang:	-
Bestand am 1.4.43	11 768,5

c) Die durchschnittliche Lebensdauer beträgt: etwa 500 Tage

d) Im kommenden Halbjahr wird wahrscheinlich kein Aus- bzw. Einbau von Reinigungsmasse vorgenommen

BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT  
gez. Bode      gez. Dengler

Prüfdatum den 1.4.1943

erkontakte. (.43)	Ka 2			Ka 3			Ka 5			Ka 6		
	Of. 2	Of. 3	Of. 1	Of. 2	Of. 3	Of. 1	Of. 2	Of. 3	Of. 2	Of. 3	Of. 1	
1	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	
8	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	
5	19 763,5	21 067,5	19 982	19 886	19 562	43	105	43	20 113	7846 W 250	6 513	
	146			43								
	267											
		97										

BRAUNKOHLE-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT G. Z. Bode      gez. Dengler

# SAVILEY

BRAUNKOHL-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT

- Werk Zeitz -

Tröglitz den 1.4.1943

IV. TH-Phase.

Vierteljahresmeldung über Hydrirkontakte.

I. Quartal (1.1.-31.3.43)

	Ka 1			Ka 2			Ka 3		
	Of. 1	Of. 2	Of. 3	Of. 1	Of. 2	Of. 3	Of. 1	Of. 2	Of. 3
Kontaktvolumen m <sup>3</sup>	7,8	8,2	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4
Ringebauter Kontakt	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058
Kontaktmenge in kg	19 967	20 306	19 860	20 775	19 763,5	21 067,5	19 982	19 886	19 562
Lebensalter des Kontaktes, am 1. des beginnenden Vierteljahres, also am 1.4. 1943 (in Betriebstagen)	146	232	368	207	146	105	43	43	43

	Ka 4			Ka 5			Ka 6		
	Of. 1	Of. 2	Of. 3	Of. 1	Of. 2	Of. 3	Of. 1	Of. 2	Of. 3
Kontaktvolumen m <sup>3</sup>	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4
Ringebauter Kontakt	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	5058	7846 W 250
Kontaktmenge in kg	20 371,5	21 066,5	20 923,5	20 042	19 584	21 219	19 632	20 113	6 513
Lebensalter des Kontaktes, am 1. des beginnenden Vierteljahres, also am 1.4. 1943 (in Betriebstagen)	179	342	137	97	267	97	-	-	-

BRAUNKOHL-BENZIN AKTIENGESELLSCHAFT G. & Z. B. B. B. gez. Dengler

TELEPAGE

20. Chemische Fragen der Aufheizung von Steinkohlebrei.  
Chemical problems connected with the heating  
of bituminous coal paste.

Page No. 228

Hochdruckversuche  
Lu 558

828  
2. April 1943 Be/Fu

Besprechungsbericht, Länderbank vom 2. April 1943.

Anwesend: Dr. Krönig                    OHW  
          Dr. Dr. Pier                    }  
          Dr. Göttinger                 } I.G. Lu  
          Dr. Becker                    }

Betrifft: Chemische Fragen der Aufheizung von Steinkohlebrei.

Es wurden die in Gelsenberg und Pülitz aufgetretenen Krusten im Vorheizer anhand der Analysen diskutiert. Der Verlauf des Temperaturanstiegs im ersten Ofen wurde für diese beiden Fälle einer Vorheizeraustrittstemperatur von 205 und 22,5 MV besprochen. Hieraus ergibt sich als einfachste Maßnahme zur Entlastung des Vorheizers die Aufstellung eines fünften Ofens. Ferner wurde die Kaltbreizugabe im zweiten Ofen erörtert.

Herr Dr. Pier fragte Herrn Dr. Krönig nach seinen Erfahrungen aus der Kleinapparatur im Hinblick auf die Krustenbildung im Vorheizer. Herr Dr. Krönig bemerkte dazu, daß in den Aufheisschlangen der 10-Ltr-Ofen stets Ansätze zu beobachten waren. Diese bestanden gleichfalls aus Eisensulfid und machten normalerweise nach 3 - 4 wöchentlichem Betrieb 10 - 15 % des Vorheizervolumens aus. Da sich das Auslitern der Schlange sehr genau ausführen läßt, lohne es sich, in 10-Ltr-Ofen Versuche durchzuführen und neben der chemischen Wirkung im Ofen auch die Volumenabnahme der Schlange bei Variation der Kontaktsätze zu verfolgen.

Auch nach Ansicht von Herrn Dr. Krönig sind die Eisensulfidablagerungen im Vorheizer auf das mit dem Kontakt zugegebene Eisen zurückzuführen. Vermutlich hängen sie nicht mit der Bayermasse, sondern mit dem Eisensulfat zusammen. Da das Eisensulfat leicht hydrolysiert, sind Verklebungen des Eisens an den Rohrwänden wahrscheinlich. In diesem Zusammenhang wurde auf die Versuche von Pülitz hingewiesen, daß eine Aufschlammung von Eisensulfat und Sulfigran im Öl zu sulfidischen Aufschlammungen führt.

Die früheren Versuche, auf das Eisensulfat als Kontakt zu verzichten, verliefen ergebnislos, da der katalytische Effekt des Eisensulfats im Ofen sehr gut war.

Es wurden auch Steinkohlen-Versuche mit günstigem Ergebnis gemacht bei Verwendung von Eisensulfat, das auf Grude aufgetränkt war. Die Zugabe des Eisensulfats direkt in den Ofen statt über die Vorheizung wurde nicht probiert. Solche Versuche liegen jedoch mit der Bayermasse vor, aus denen sich möglicherweise noch Hinweise ergeben. Auch Versuche, das Sulfigran direkt in den Ofen zu fahren, verliefen günstig.

Die Absendung von 10 to Myslowitzer Kohle von Oberschlesien ist erfolgt. Dr. Krönig bittet, die neuen Steinkohlenversuche gleich mit der Oberschlesischen Kohle vorzunehmen.

ges. Becker

2/1/30

THIS PAGE

21. Tätigkeitsbericht Februar - März 1943.  
Activity Report February-March 1943.

Frame Nos. 839 - 843

329

Hochdruckversuche  
Lu 558

6. 4. 1943. Pa/Ef.

Tätigkeitsbericht Februar - März 1943.  
=====

- 1.) Kontaktprüfungen für Weiserdefabrik Lu.
- 2.) Kontaktprüfungen für Weiserdefabrik Pölitz.
- 3.) Neue Benzinsierungskontakte.
- 4.) Versuche über die Schädigung von 6434 durch Stickstoffverbindungen.
- 5.) Aromatisierung bei 250 atü.

Tätigkeitsbericht Februar - März 1943.  
\*\*\*\*\*

- 1.) Kontaktprüfungen für Weißerdefabrik Lu.
- 2.) Kontaktprüfungen für Weißerdefabrik Pölitz.
- 3.) Neue Bensinierungskontakte.
- 4.) Versuche über die Schädigung von 6434 durch Stickstoffverbindungen.
- 5.) Aromatisierung bei 250 atü.
- 6.) 600 at-Bensinierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl (Milde Aromatisierung)
- 7.) Neue Vorhydrierkontakte.
- 8.) Verarbeitung von Lenna-8-B1 + M1 über 8376/6434.
- 9.) Verarbeitung von Rheinbraun-Sumpf-Bensin + - Mittelöl über 8376/6434.
- 10.) Bensinierung von Rheinbraun-(Wesseling-) Dieselöl über 6434.
- 11.) Verarbeitung von Pölitzer Sumpfmittelöl aus Erdöl, Steinkohle und Bräuer Teer über 8376/6434.
- 12.) Sumpfbensinraffination über Kontakt 8376.
- 13.) Entalkylierung von Xylol und höhersiedenden Aromaten.
- 14.) Verarbeitung von Puertollano-Schieferteer, P 1547 über festangeordneten Kontakt 8376.
- 15.) Versuche zur Verbesserung von Paraffinen.
- 16.) Spaltung von Steinkohleabstreiferschwerölvakuumdestillat über festangeordneten Kontakt 8376 bei 600 atm Druck und Bensinierung des B-Produktes.
- 17.) Verarbeitung von Druckdestillat aus rumänischem Rohöl und rumänischem Rohöl bei 600 atm über Kontakt 8376.
- 18.) Versuche in Drehtautklaven.
- 19.) Verzeichnis der Zusammenstellungen.

Gemeinsam mit

- Dr. Dehn
- " v. Fünzer
- " Meier
- " Schiffmann
- " Wittmann.

gez. Peters

- \* GRABL
- \* GUNther
- \* Heilmann
- \* Trofimow
- " FÜRst
- " Meier

21372



1.) Kontaktprüfungen für Weißerdefabrik Lu.

a) 5058

Für die Weißerdefabrik Lu wurden die 5058 Partien 1792-2071 als Vorhydrierungskontakte für Steinkohleverflüssigung geprüft. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Fas	1792-1831	1832-1871	1872-1951	1952-1991	1992-2031	2032-2071
Temp. M.V.	20,0	19,5	19,5	19,5	19,5	20,0
A.P. B-Mittel	45,5	48,0	51,0	49,0	52,0	49,5
Beurteilung	ausreichend	sehr gut	hervorragend	gut	hervorragend	gut

b) 8376

Als Vorhydrierungskontakte für Steinkohleverflüssigung für die Weißerdefabrik Lu wurden vom Kontakt 8376 die Partien 1671-1925 geprüft und folgende Ergebnisse erzielt:

Fas	1671-1750	1751-1826	1827-1865
Temp. M.V.	22,5	22,5	22,5
A.P. B-Mittel	41,5	47,0	42,0
Beurteilung	mäßig	gut	mäßig

Die zu geringe Aktivität der Partie 1671-1750 ist - wie analytisch festgestellt wurde - auf einen zu geringen Wolfram-Nickel - Gehalt zurückzuführen.

Die Partie 1866-1905 und 1906-1925 werden zur Zeit noch untersucht.

8376 T Pillen für Gelsenberg.

Die für Gelsenberg gelieferten 8376 T Pillen waren einwandfrei und ergaben einen B-Mittelöl Anilinpunkt von 49,5.

2.) Kontaktprüfungen für Weißerdefabrik Pölitz.

a) 5058

Für die Weißerdefabrik Pölitz wurden 5058 W P8 55 + 56 Fas 61-120, Charge W P8 73 + 74 Fas 151-220 und W P8 80 Fas 221-240 als Vorhydrierungskontakte für Steinkohleverflüssigung geprüft. Sie hatten teilweise hervorragende Hydrieraktivität wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Fas	61 - 120	151 - 220	221 - 240
Temp. M.V.	19,5	19,5	19,5
A.P. B-Mittel	51,0	50,5	45,5
Beurteilung	hervorragend	hervorragend	gut

b) 8376

Für die Weißerdefabrik Pölitz wurden als Vorhydrierungskontakte 8376 W P8 75-77 Fas 61-120 und W P8 81-82 Fas 121-160 für Steinkohleverflüssigung geprüft.

Fas	61 - 120	121 - 160
Temperatur M.V.	22,5	22,5
A.P. B-Mittel	47,0	45,0
Beurteilung	sehr gut	gut

Beim 8376 Ausbau Pölitz vom 27.II.43 aus Kammer 5 Ofen 3 ergab sich mit A.P. B-Mittelöl von 35,0 eine geringe Hydrieraktivität; durch Regeneration des Kontaktes konnte der Anilinpunkt auf 42,0 erhöht werden, was aber immer noch ungenügend ist.

3.) Neue Benzinierekontakte.

Versuche, Benzinierekontakte vom Typ 6434 auf Flußsäure-behandelter Tonerde statt Terrana herzustellen bestätigten die Beobachtung, daß Tonerde durch HF-Behandlung erhebliche Spaltaktivität erhält. Durch Behandlung der Tonerde mit 30 % HF statt 10% erhöht sich die Spaltaktivität von 13 auf 28. Ein Tränken mit 50 % HF brachte keine weitere Vorteile mit sich. Die Arbeitstemperatur des mit 30 % HF behandelten Kontaktes (9017) betrug 21,5 MV. Hinsichtlich der Vergasung, der Zusammensetzung der Vergasung und der Benzineigenschaften bestehen im Vergleich mit 6434 keine Unterschiede.

Ein aus synthetischem Aluminiumsilikat und 20 %  $Fe_2O_3$  bestehender Kontakt (9017) arbeitet bei 1 MV höherer Temperatur als 6434, jedoch ist die Vergasung mit 28 % bedeutend höher als bei 6434. Das Benzin enthält bis zu 4 % mehr Aromaten als das 6434-Benzin.

6434, hergestellt aus unbehandelter Terrana mit aufgetränktem  $SiO_2$  und mit 5 % HF behandelt als Träger (Dr. Free, Kat. 9061) gab bei 19,5 MV die gleichen Ergebnisse wie 6434. (Benzinierbarkeit 55.) Wird die Flußsäurebehandlung nicht vorgenommen, so arbeitet der Kontakt bei wesentlich höherer Temperatur (22,0 MV) und klingt stark ab.

4.) Versuche über die Schädigung von 6434 durch Stickstoffverbindungen.

Untersuchung des Einflusses zugesetzter reiner Stickstoffverbindungen auf die Benziniere von Erdöl-Gas über Kontakt 6434 wurden mit Versuchen unter Zusatz von Hexahydroanilin und Piperidin fortgesetzt und damit vorläufig abgeschlossen. Es zeigte sich, daß eine gegebene Stickstoffmenge als Hexahydroanilin bzw. Piperidin nicht so stark spaltungshemmend wirkt wie die gleiche Stickstoffmenge als aromatischer (Anilin usw.) oder als ungesättigt heterocyclischer (Pyridin, Chinolin usw.) Körper. Ein umfassender Bericht hierüber ist bereits fertiggestellt.

5.) Aromatisierung bei 250 atü.

Es wurden Kontakte vom Typ 8688 mit verschiedenem Mo-Gehalt hergestellt. 8-10 %  $MoO_3$  statt 2 %  $MoO_3$  tragen wenig zur Spaltung bei und erniedrigen den Aromatengehalt im Benzin von 46 % auf 38 - 40 %.

6.) 500 at-Benzinierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl  
(Milde Aromatisierung).

Auf Grund der Erfahrungen aus Versuchen im Oktober-Dezember 1942 wurde im Januar ein weiterer Versuch mit Kontakt 7501 (Terrana HF + 1 % MoO<sub>3</sub>) angefahren. Der Versuch läuft zur Zeit 80 Tage unter dauernder Schwefelung des Einspritzproduktes mit 0,5 % CS<sub>2</sub>. Nach der Anfahrperiode (allmähliche Steigerung von Temperatur und Durchsatz) und dem Abklingen einer gewissen Spitzenaktivität lagen die Ergebnisse von 15. bis zum 53. Betriebstag sehr konstant. Bei 25 MV (476°C) und Durchsatz 1,0 kg/h/n nahm die Leistung -160° geringfügig von 0,41 auf 0,38 ab, der B-Mittelöl - Anilinpunkt von 20 auf 15°C. Der Aromatengehalt des Benzins lag konstant bei etwa 28-30 %, die Vergasung bei 10,5 - 12,5 %.

Am 54. Betriebstag fiel der Gasdruck ab und der Ofen wurde über eine Stunde lang bei voller Belastung bei 230 at gefahren. Hierdurch wurde der Kontakt geschädigt. Die Leistung sank von 0,38 auf 0,27 und erholte sich auch nicht nach 12-stündigem Fahren ohne Einlauf. Der B-Mittelöl - Anilinpunkt war auf + 2°C gesunken. Am 57. Betriebstag wurde deshalb die Temperatur auf 25,5 MV (= 485°C) erhöht. Daraufhin stieg die Leistung wieder auf ca. 0,40, der B-Mittelöl - Anilinpunkt blieb aber bei ca. 5°C. Der Aromatengehalt des Benzins liegt knapp über 30 %. Gasanalysen aus dieser Periode sind noch nicht ausgewertet.

7.) Neue Vorhydrierkontakte.

Bei Versuchen in 30 cm-Bleibadöfen war beobachtet worden, daß zusätzliches Kobalt zum 7846 W die Hydrierwirkung abschwächt, ohne die Raffination zu beeinträchtigen. Auf Grund dessen wurde ein Kontakt 7846 W 200 + 3 % Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kontakt 9010) hergestellt und im 200 cm-Ofen geprüft. Hierbei zeigte sich, daß der Kontakt bei 22,5 mV etwa die gleichen Ergebnisse gibt wie 7846 W (8376). Bei tieferen Temperaturen hydriert der Kontakt 9010 sogar stärker als 8376. Bei Hydrierung auf gleichen Anilinpunkt war die Raffinationswirkung des Kat. 9010 wesentlich besser als die des Kat. 8376.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse von Kontakt 9010 denen von Kontakt 7846 W gegenübergestellt:

6.) 500 at-Benzinierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl  
(Milde Aromatisierung).

Auf Grund der Erfahrungen aus Versuchen im Oktober-Dezember 1942 wurde im Januar ein weiterer Versuch mit Kontakt 7501 (Terrana HF + 1 % MoO<sub>3</sub>) angefahren. Der Versuch läuft zur Zeit 80 Tage unter dauernder Schwefelung des Einspritzproduktes mit 0,5 % CS<sub>2</sub>. Nach der Anfahrperiode (allmähliche Steigerung von Temperatur und Durchsatz) und dem Abklingen einer gewissen Spitzenaktivität lagen die Ergebnisse von 15. bis zum 53. Betriebstag sehr konstant. Bei 25 MV (476°C) und Durchsatz 1,0 kg/h/n nahm die Leistung -160° geringfügig von 0,41 auf 0,38 ab, der B-Mittelöl - Anilinpunkt von 20 auf 15°C. Der Aromatengehalt des Benzins lag konstant bei etwa 28-30 %, die Vergasung bei 10,5 - 12,5 %.

Am 54. Betriebstag fiel der Gasdruck ab und der Ofen wurde über eine Stunde lang bei voller Belastung bei 230 at gefahren.

6.) 500 at-Benzinierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl  
(Milde Aromatisierung).

Auf Grund der Erfahrungen aus Versuchen im Oktober-Dezember 1942 wurde im Januar ein weiterer Versuch mit Kontakt 7501 (Ferrana HF + 1 %  $\text{MoO}_3$ ) angefahren. Der Versuch läuft zur Zeit 80 Tage unter dauernder Schwefelung des Binspritsproduktes mit 0,5 %  $\text{CS}_2$ . Nach der Anfahrperiode (allmähliche Steigerung von Temperatur und Durchsatz) und dem Abklingen einer gewissen Spitzenaktivität lagen die Ergebnisse vom 15. bis zum 53. Betriebstag sehr konstant. Bei 25 MV ( $476^\circ\text{C}$ ) und Durchsatz 1,0 kg/h/nahm die Leistung  $-160^\circ$  geringfügig von 0,41 auf 0,38 ab, der B-Mittelöl - Anilinpunkt von 20 auf  $15^\circ\text{C}$ . Der Aromatengehalt des Benzins lag konstant bei etwa 28-30 %, die Vergasung bei 10,5 - 12,5 %.

Am 54. Betriebstag fiel der Gasdruck ab und der Ofen wurde über eine Stunde lang bei voller Belastung bei 230 at gefahren. Hierdurch wurde der Kontakt geschädigt. Die Leistung sank von 0,38 auf 0,27 und erholte sich auch nicht nach 12-stündigem Fahren ohne Einlauf. Der B-Mittelöl - Anilinpunkt war auf  $+ 2^\circ\text{C}$  gesunken. Am 57. Betriebstag wurde deshalb die Temperatur auf 25,5 MV ( $- 485^\circ\text{C}$ ) erhöht. Daraufhin stieg die Leistung wieder auf ca. 0,40, der B-Mittelöl - Anilinpunkt blieb aber bei ca.  $5^\circ\text{C}$ . Der Aromatengehalt des Benzins liegt knapp über 30 %. Gasanalysen aus dieser Periode sind noch nicht ausgewertet.

7.) Neue Vorhydrierkontakte.

Bei Versuchen in 30 com-Bleibadöfen war beobachtet worden, daß zusätzliches Kobalt zum 7846 W die Hydrierwirkung abschwächt, ohne die Raffination zu beeinträchtigen. Auf Grund dessen wurde ein Kontakt 7846 W 250 + 3 %  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (Kontakt 9010) hergestellt und im 200 com-Ofen geprüft. Hierbei zeigte sich, daß der Kontakt bei 22,5 mv etwa die gleichen Ergebnisse gibt wie 7846 W (8376). Bei tieferen Temperaturen hydriert der Kontakt 9010 sogar stärker als 8376. Bei Hydrierung auf gleichen Anilinpunkt war die Raffinationswirkung des Kat. 9010 wesentlich besser als die des Kat. 8376.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse von Kontakt 9010 denen von Kontakt 7846 W gegenübergestellt:

Kontakt	Temperatur	B-Mittelöl			
		A.P.	Phenole	Basenzahl	Benzinierbarkeit
9010	22,5	53,0		2,7	82 (hervorragend)
7846 W	22,5	50,0	0,02	3,3	62 (sehr gut)
9010	21,5	53,5	< 0,02	ca. 4,0	73 (hervorragend)
7846 W	21,5	47,0	0,04	11,6	35 (ausreichend)
9010	20,5	49,5	< 0,02	?	53 (gut)
7846 W	20,5	39,0	0,20	65,8	21 (ungenügend)
9010	20,0	45,0	< 0,02	3,2 (1)	47 (ausreichend)
7846 W	20,0	32,0	0,90	217,8 (1)	5 (ganz schlecht)

Versuche zur Reproduktion dieser Ergebnisse mit einer neuhergestellten Charge des Kontaktes 9010 sind vorbereitet.

8.) Verarbeitung von Leuna-S-Bi + Mi über 8376/6434.

Leuna-Verflüssigung wurde unter teilweise wesentlich ungünstigeren Bedingungen als sie in der Praxis und auch sonst in Kleinversuchen vorliegen, über einen bereits 100 Betriebstage alten Kontakt 7846 W (8376) vorhydriert und die erhaltenen B-Mittelöle benzinisiert.

Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Periode	Druck (at)	Temp. (MV)	Durchsatz (kg/l/h)	B-Mittelöl			Benzinierbarkeit
				A.P.	Phenolgehalt	Basenzahl	
I	250	20,5	0,8	59,0	< 0,02	3,2	78 (hervorragend)
II	250	19,5	0,8	55,5	0,20	8,3	47 (ausreichend)
III	250	19,5	1,2	48,5	0,50	34,7	27 (ungenügend)
IV	200	20,5	1,2	52,0	0,30	28,6	26 (ungenügend)
V	200	21,5	1,2	52,0	0,35	42,6	19 (schlecht)

Bei 250 at kann man also bei Durchsatz 0,8 noch bei der ziemlich tiefen Temperatur 19,5 MV arbeiten. In den Perioden IV und V dürfte der Kontakt leicht geschädigt werden sein. Trotz Erhöhung der Temperatur wurde kein Anstieg des B-Mittelöl-Anilinpunkts erreicht. Phenolgehalt und Basenzahl nahmen sogar noch zu und die Benzinierbarkeit entsprechend ab.

9.) Verarbeitung von Rheinbraun-Sumpf-Benzin + - Mittelöl über 8376/6434.

Sumpfbenzin + - Mittelöl aus Wesseling (P 1520) mit 20% Sumpfbenzin, 18 % Phenolen und AP. - 60°C wurde bei 250 at und 21,5 MV mit Durchsatz 0,8 und 1,0 über Kontakt 8376 vorhydriert.

Die Ergebnisse waren:

Durchsatz	B-Mittelöl			
	AP.	Phenole	Basenzahl	Benzinierbarkeit
0,8	49,5	0,02	ca. 3,6	62 (sehr gut)
1,0	42,5	0,02	3,7	12 (ganz schlecht)
1,0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gewaschen u. redestilliert	41,5	0,01	2,4	50 (gut)

Der Kontakt erwies sich auch bei diesem Produkt (vgl. die Zahlen im Abschnitt 8 über Verarbeitung von Leuna-S-Bi + Miöl) als sehr durchsatzempfindlich. Trotz der guten Phenol- und Basenzahlen (diese sind noch durch mehrere Einzelwerte bestätigt!) war das Produkt mit AP. 42,5 und Siedende 335°C praktisch nicht benzinierbar.

10.) Benzinierung von Rheinbraun-(Wesseling-) Dieselöl über 6434.

Wir erhielten von Rheinbraun ein als Dieselöl Wesseling bezeichnetes Produkt (Mittelöl aus der Verarbeitung von Verflüssigungsmittelöl aus Wesseling über Kontakt 5058/8376). Das Produkt hat nur A.P. 28°C und siedet zwischen 180 und 340°C. Die Basenzahl liegt noch nicht vor. Wie auf Grund dieser Zahlen zu erwarten, läßt sich dieses Produkt nicht über 6434 benzinieren und zwar auch dann nicht, wenn es zweimal mit 10%iger Schwefelsäure gewaschen und auf Endprodukt 325°C redestilliert wird. Bei 22,5 MV wurden nur ca. 3% Benzin bis 150°C erhalten (Benzinierbarkeit ca. 1).

11.) Verarbeitung von Pölitzer Sumpfmittelöl aus Erdöl,  
Steinkohle und Brüxer Teer über 8376/6434.

Sumpfmittelöl aus Pölitz (P 1499) aus Brüxer Teer, Steinkohle und Erdöl wurde über einen 7846 W der Pölitzer Kontaktfabrik bei 250 at und Temperaturen von 21,5 und 20,5 MV mit Durchsatz 0,8 vorhydriert. Bei 21,5 MV wurde dabei ein B-Mittelöl mit dem hohen AP. 58,5, unter 0,02 % Phenolen und Basenzahl 1,5 erhalten. Es hatte die Benzinierbarkeit 54 (gut). Auf Grund obiger Zahlen wäre jedoch eine noch bessere Benzinierbarkeit zu erwarten gewesen. Bei 20,5 MV wurde B-Mittelöl mit AP. 51 erhalten, das 0,20 % Phenole enthält und nicht ausreichende Benzinierbarkeit hat (21). Die Basenzahl liegt noch nicht vor, dürfte aber vermutlich über 20 liegen.

12.) Sumpfbenzinraffination über Kontakt 8376.

Zur Zeit sind eine Reihe von Versuchen zur Raffination von verschiedenen S-Benzinen angefahren worden.

13.) Entalkylierung von Xylol und höhersiedenden Aromaten.

Im Anschluß an die in letzten Tätigkeitsbericht erwähnten Autoklavenversuchen, bei denen unter hohem  $H_2$ -Druck in Abwesenheit von Katalysatoren besonders günstige Ergebnisse erzielt wurden, sind eine Reihe von Versuchen bei 250 atm in 100 ccn-Öfen durchgeführt worden. Als Ofenfüllung bzw. Katalysator sind u.a. Ferrosilizium, Silikagel, aktive Tonerde und aktive Kohle angewandt worden, wobei aktive Tonerde sich als besonders günstig herauszuheben scheint. Bei 28 mV, Durchsatz 0,3 und 1 obm Wasserstoff je kg Einspritzung wurde aus technischem Xylol im Anfall 44 % Toluol erhalten, der Umsatz war dabei 61,5 %, die Selektivität 72. Bei 27 mV unter sonst gleichen Bedingungen war die bisher maximale erzielte Toluolkonzentration im Abstreifer 39 % bei einem Umsatz von 48 % entsprechend einer Selektivität von 83. Aus einem Triäthylbenzol wurden bei 27 mV, 250 atm  $H_2$ -Druck und Durchsatz 1 bei 84 % Umsatz 56 % Diäthylbenzol und 8 % Monoäthylbenzol neben 15 % Toluol erhalten. Diese Ergebnisse bedürfen noch einer Bestätigung. Die Ausbeute an den einzelnen Aromaten erwies sich außerordentlich stark abhängig von Verweilzeit, Durchsatz und Temperatur.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß durch Erhöhung des Durchsatzes bzw. durch eine Verkürzung der Verweilzeit die Selektivität noch beträchtlich zu steigern ist, wobei allerdings eine Verminderung des Umsatzes in Kauf zu nehmen wäre. Als besonderer Vorteil dieser Hochdruckmethylierung unter Vermeidung hydrierend wirkender Kontakte erscheint die Tatsache, daß keine Aufhydrierung der Produkte zu Naphthenen stattfindet. Auf Grund der letzten Analyseergebnisse scheint A-Kohle (7019-Träger) der aktiven Tonerde noch überlegen zu sein.

14.) Verarbeitung von Puertollano-Schieferteer P 1547 über festangeordneten Kontakt 8376.

Eine Mischung von 68 Teilen Mittelöl, 32 Teilen E.G.R.-Teer und 3 Teilen Vorkühler-Teer wird seit 50 Tagen in einem 200 cm<sup>3</sup>-Ofen bei Durchsatz 0,45 und 250 at über Kontakt 8376 ohne Kontakt-abklingen verarbeitet. Das Anfallprodukt hatte die ganze Zeit hellgelbe bis orangegelbe Farbe.

In der ersten Versuchsperiode von 30 Tagen wurde bei von 21,3 bis 23 mV gestaffelter Ofentemperatur ein T.T.H.-Anfallprodukt vom spezifischen Gewicht 0,826 mit 55 % bis 350° und 45 % bis 325° siedenden Anteilen erhalten. Nach Abtrennung von 5 % T.T.H.-Benzin wurden von Dr. Schiffmann aus dem Anfall 55,5 % Dieselöl mit 95 % - Punkt 350° und der Cetanzahl 51 herausgeschnitten. Der Rückstand über 350° hatte spez. Gewicht 0,860 bei 50° und Stockpunkt + 38.

In der zweiten Versuchsperiode von 7 Tagen wurden dem Einspritzprodukt - entsprechend einem für die spanische Anlage vorgesehenen Ausgangsmaterial - 10 % Steinkohlenschwelmittelöl zugesetzt. Bei spez. Gewicht 0,824 enthielt der Ofenanfall 57 % bis 350 bzw. 47 % bis 350° siedende Anteile. Störungen traten durch den Schwelmittelölzusatz nicht ein.

In der dritten und vierten Versuchsperiode wurde bei von 23,5 bis 24,5 mV gestaffelter Temperatur 7 Tage im geraden Durchgang und bisher 7 Tage unter Rückführung der über 350° siedender Anteile auf Spaltung gefahren. Das spez. Gewicht des Anfalls war beim Fahren im geraden Durchgang 0,808 bei 76 % bis 350° und 67 % bis 325° im Anfall. Bei Umstellung auf Rückführung stieg das spez. Gewicht auf 0,812 und Spaltung verminderte sich auf 65 % bis 350 und 54 % bis 325° im Anfall.

Paraffin-Schmieröl- und weitere Dieselöluntersuchungen stehen noch aus.

Das Mittelöl ließ sich ohne vorhergehende Schwefelsäure-Wäsche nicht über 6434 benziniieren.

15.) Versuche zur Verbesserung von Paraffinen.

a.) Erdölparaffingatsche.

Die für drei Produkte noch ausstehenden Raffinationsversuche wurden abgeschlossen.

P 1557. Paraffingatsch der Nerag, Misburg, ließ sich bereits bei 20,5 mV in ein Produkt überführen, das im spez. Gewicht und Anilinpunkt den Anforderungen der Schmierölsynthese entspricht, während bei P 1556, Schwerölparaffingatsch aus Lützkendorf dazu eine Temperatur von 22,5 mV erforderlich war. P 1554/II, Paraffingatsch der deutschen Erdöl A.G., Wilhelmsburg, lieferte selbst bei 22,5 mV kein brauchbares Produkt und dürfte selbst bei höheren Temperaturen wegen seines zu geringen Anilinpunktes für die Schmierölsynthese unbrauchbar sein.

Der Neutralöl-Paraffingatsch P 1522 v. 5.12.42 aus Lützkendorf ähnelt im Siedeverhalten wohl sehr dem vom 1.7.42, unterscheidet sich dagegen beträchtlich in seinen analytischen Daten. Dessen zufolge wäre der Gatsch bereits als Originalprodukt, zumindest aber nach Aufhellung bei niedrigerer Temperatur - 17 bis 18 mV - für die Krackung brauchbar. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Aus den neun Paraffingatschproben, aus denen durch hydrierende Raffination auch bei 22,5 mV kein geeignetes Produkt erhalten werden konnte, wurde der Gatsch II, P 1550/II der Deutschen Erdöl A.G. Pechelbrunn, der auch durch seinen geringen Paraffingehalt (ungef. 50 %) auffällt, als Basis weiterer Versuche herausgegriffen. Er wurde in Mischung mit verschiedenen paraffinreichen Gatschen - u.a. einem Syntheseparaffin - verarbeitet.

Weiterhin sind Untersuchungen zur Raffination eines Vakuumdestillates aus P.-Gatsch Dollbergen P 1116 im Gange. Der Gatsch war bisher infolge seines Asphaltgehaltes überhaupt nicht zu verarbeiten.

Neu eingetroffen ist von Herrn Dr. Baumeister, Op P 1574, Spindelöl-Paraffingatsch der Nerag aus dem z. Zt. hydrierte Proben für Schmierölversuche hergestellt worden.

b. TTH-Paraffine.

Ein Rohparaffindestillat aus Zeitz, P 1575, bei dem lediglich ein Rückstand abgeschnitten ist, also ein Produkt, wie es in der Raffinationskammer in Zeitz zum Einsatz kommen soll, wird hier als Vorversuch hydrierend raffiniert.



c. Syntheseparaffin.

Alle vorhandenen Proben von Extrahartparaffinen der Fischer-Synthese sowie ein Vakuum-Rückstand aus einem solchen Produkt lassen sich unter Rückführung von etwa 30 % über 500°C siedender Anteile mit 85-95% Ausbeute in ein Produkt vom Siedebereich 340-500°C/760 mm überführen, dessen Eigenschaften mit denen der n-Paraffine übereinstimmen und die sowohl für die Oxydation wie für die Schmierölsynthese geeignet sind.

Es dürfte sich deshalb empfehlen, die Rohstoffbasis für die Fettsäureherstellung durch diese hydrierend gespaltenen Synthesewachse zu verbreitern und für die Schmierölsynthese anstelle dieser Produkte hydrierte Erdölparaffine zu verwenden.

d. Kontaktversuche.

Bei weiteren Kontaktversuchen hat sich ergeben, daß der Tonerde - W / Ni - Kontakt 8376 (7846 W) in seiner Wirkung hinsichtlich der Paraffinanreicherung durch den Tonerde - Mo / Ni - Kontakt 7846 Mo übertroffen wird.

Bevor dieser Kontakt für den evtl. Einsatz im Großen empfohlen werden kann, sind noch Versuche mit Produkten erforderlich, die mit 7846 W nicht ausreichend raffiniert werden konnten.

e. Apperatives.

Versuche zur Abtrennung der hochsiedenden Anteile aus dem Ofenanfall der P.-Hydrierung durch Hochdruckdestillation in einem bei 250 atm als Kolonne arbeitenden Ofen mit Raschig-Ringen als Füllung haben folgendes ergeben:

Es ist grundsätzlich möglich, durch diese Arbeitsweise ein Destillat mit nur etwa 5 % über 500°C/760 mm und einem Destillations-Rückstand mit nur 10 % bis 500°C/760 mm siedenden Anteilen zu erhalten.

16.) Spaltung von Steinkohleabstreiferschwerölvakuumdestillat über festangeordneten Kontakt 8376 bei 600 atm Druck und Benzinsierung des B-Produktes (Fortsetzung).

Vorrübergehender Einsatz der Rückführung über 330°C gab etwas höheren Anilinpunkt im Mittelöl und der Stockpunkt stieg von -68 auf -45°C an. Nach Umstellen auf die früheren Bedingungen, Durchsatz 1,5 und geraden Durchgang wurden wieder praktisch die gleichen Ergebnisse wie 10 Tage zuvor erhalten. Bei diesem verhältnismäßig hohen Durchsatz stieg das spezifische Gewicht des Anfallproduktes im Verlauf von etwa 3 1/2 Wochen von 0,918 auf 0,924 an. Die Neuleistung bis 330°C betrug im Mittel 0,95 bei 1,5 - 2,0 % Vergasung auf Einspritzung. Während der Gesamtversuchsdauer von 3 1/2 Monaten war die Temperatur bei 22,5 bis 24,0 mV konstant gehalten worden. Der Anilinpunkt des Mittelöls 180 - 330°C ging während dieser Zeit von 58 auf 52°C und die Konzentration bis 330°C von ca. 85 auf 75 % zurück, was teilweise durch 2 in diesem Zeitraum aufgetretene Druckstörungen im Nullgas verursacht sein kann. Daraus läßt sich schließen, daß man Vakuumdestillat aus Kohleabstreifer praktisch ohne Abklingen über Kontakt 8376 mit hoher Leistung in gute Spezial-Dieselöle mit tiefem Stockpunkt aufspalten kann. Der ausgebaute Kontakt ist gut erhalten und die Tabletten sind fest. Der Staub beträgt nur 4,4%.

Das B-Produkt bis 325°C, das Anilinpunkt + 48, nur etwa 0,01 % Phenole und niedrige Basenzahl besitzt, läßt sich nicht über 6434 benzinsieren. Auch nach 2-maliger Wäsche mit Schwefelsäure war die Verarbeitung über 6434 nicht möglich. Die Ursache für dieses Verhalten ist noch ungeklärt.

17.) Verarbeitung von Druckdestillat aus rumänischem Rohöl und rumänischem Rohöl bei 600 atm über Kontakt 8376.

a.) Druckdestillat aus rumänischem Rohöl.

Bei Durchsatz 0,6 und 22,5 bis 23,5 mV (435 bis 450°C) fällt ein fast weißes paraffinisches Produkt mit ca. 60 % bis 350°C siedende Anteile an. Der Anilinpunkt der Mittelölfraktion 180 bis 330°C ist + 75°C. Durchsatzserhöhung auf 0,8 verursachte einen Rückgang der Konzentration auf ca. 40 %. Durch Temperaturerhöhung um 1/2 mV konnte die Konzentration auf 55 % erhöht werden; die Neuleistung bis 350°C beträgt dabei 0,42. Seit einigen Tagen werden die Anteile über 330°C zurückgeführt.

Ein aus diesem Versuch herausgeschnittenes B-Mittelöl bis 330°C läßt über 6434 nach den ersten Daten wahrscheinlich bei tieferer Temperatur verarbeiten als Vorhydrierungsmittelöl aus Kohle.

b.) Rumänisches Rohöl.

Ein Versuch, bei dem vor dem Ofen ein Abstreifer eingebaut ist, aus dem in gewissen Zeitabständen eine geringe Menge Produkt abgeschlammt wird, ist im Anlaufen. Es soll damit erreicht werden, daß die im Rohöl enthaltene Asche entfernt wird und nicht auf den Kontakt gelangt. Der Ofen läuft mit einer Mischung aus Rohöl + Druckdestillat + Rückführprodukt (1:1:1). Der Rohölanteil soll langsam erhöht werden.

Mit rumänischem Rohöl wird außerdem versucht, durch eine, dem Kontaktofen vorgeschaltete Hochdruckkolonne, wie sie sich bei der Abtrennung der hochsiedenden Anteile nach der Paraffinraffination als brauchbar erwiesen hat (vgl. Punkt 15/e dieses Berichtes), ein sauberes Destillat zu erhalten, das sich gut über fest angeordneten Kontakt verarbeiten läßt, während die Asche mit einem hochsiedenden Rückstand am Boden der Hochdruckkolonne abgezogen wird.

13.) Versuche in Drehautoklaven.

a.) Brüxer Teer.

Bei der Prüfung verschiedener Grudeisenkontakte auf Phenolreduktion bei Brüxer Teer zeigte sich, daß saure Kontakte etwas günstiger sind als alkalische oder neutrale. Grudemolybdän ist in der Phenolreduktion und Spaltung kaum besser als sauer reagierender Grudeisenkontakt, in Asphaltreduktion und Vergasung deutlich überlegen.

Versuche bei verschiedenen Drucken, wobei die Wasserstoffmenge je kg Teer konstant gehalten wurde, zeigten den Druckeinfluß vor allem in Asphalt und Festeabbau. Unter 150 atm Druck wurde noch Festes neugebildet und von etwa 180 atm an steigt der Festeabbau stark an und erreichte bei 300 atm ca. 65 % und bei 600 atm ca. 75 %. Die Spaltung ist nur im Bereich von 150 bis 300 atm etwas druckabhängig, während zwischen 300 und 600 atm kaum Spaltungsverbesserung eintrat. Die Phenolreduktion ist bei hohem Druck günstiger als bei niederem. Bei 600 atm konnte im Vergleich zu 300 atm etwa doppelter Füllungsgrad angewendet werden.

b.) Kohlehydrierung.

Im Labor untersuchte Anschwitzer Kohle der Janinagrube (K 1261) v. 9.3.43 gibt im Vergleich zu Beuthen- und Heinitzgrube, vermutlich infolge ihres geringeren C-Gehaltes etwas günstigeren Abbau und Asphalt. Versuche mit den neuen Proben sind noch in Arbeit.

Spanische Steinkohle K 1253 (Puertollano) hat nach der Analyse große Ähnlichkeit mit oberschlesischer Kohle. Bei der Entaschung im Labor verhielt sie sich ungünstiger und gab nur ca. 32 % Ausbeute, wobei die Asche von 26,5 auf ca. 9 % gebracht wurde. Bei der Hydrierung gab die nichtentaschte Kohle, vermutlich infolge ihres hohen Aschegehaltes neben Spaltungserhöhung auch höhere Vergasung und besseren Asphaltabbau als die ascheärmere K 1242. Die Filtrierbarkeit ist, wahrscheinlich infolge des hohen Festgehaltes (Aschegehaltes) des Anfallproduktes, trotz des geringeren Asphaltgehaltes und der stärkeren Aufspaltung zu Benzin und Mittelöl besonders mit zunehmender Schichtdicke des Filterkuchens schlechter als bei K 1242.

Die übrigen spanischen Kohlen, die in der Elementaranalyse etwa wie Lignite Gardane liegen, lassen sich mit 50-55%iger Ausbeute entaschen. Nach vorläufigen Hydrierergebnissen dürfen sie sich besser als oberschlesische Kohle hydrieren lassen.

19.) Verzeichnis der Zusammenstellungen.

Zeichen	Datum	Titel
Pa No 21 0651	8.2.1943	Verbesserung von Erdölparaffingatschen durch hydrierende Raffination (7. Mitteilung über Paraffin-Raffination)
Gth 21 099 1	12.2.1943	Einfluß zugesetzter organischer Stickstoffverbindungen auf die Ergebnisse der Bensenierung von Erdöl-Gasöl über Kontakt 6434
Gth 21 289 1	25.3.1943	
Tro 21,136 1	20.2.1943	Über den Einfluß der Schwefelung bei der 250 atü Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Tonerde-Terranakontakt
Gr. 21 156 1	25.2.1943	Vorläufiges Hydrierergebnis mit einer Kohle der Janinagrube (Anschwitz) v. 9.2.43
Tro 21 217 1	4.3.1943	Aromatisierung von Benzin + Mittelöl aus Braunkohleverflüssigung Leuna über Katalysator 8754 (= 8688)
Tro 21 191 1	4.3.1943	Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl, der sauren Bestandteile (Phenole) daraus und des Restöls über Tonerde-Terranakontakt vom Typ 8688
Tro 21 204 1	4.3.1943	Aromatisierung bei 250 atü mit Tonerde-Terranakontakt vom Typ 8688. - Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl + Sumpfbenzin aus Scholven
Tro 21 225 1	10.3.1943	Einfluß des Rückführverhältnisses bei der 250 atü-Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl über Tonerde-Terranakontakt 8688
Gth 21 231 1	10.3.1943	Bedarf an Sparmetallen in der Gasphase bei dem zur Zeit wichtigsten Bensenherstellungsverfahren
Gth 21-252 1	11.3.1943	Neue Bensenierungskontakte
Gth 21 248 1	13.3.1943	Beschreibung der Parallelkleinversuche zum Großversuch in Ka 805 sowie eines neuen Dauerversuches der 600 at-Bensenierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit Terranakontakten
Gr 21 233 1	13.3.1943	Prüfung verschiedener Na <sub>2</sub> S-Proben für die Hydrierung von Gelsenbergkohle
Tro 21 249 1	17.3.1943	Der Einfluß des Produktpartialdruckes bei der Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven über Tonerde-Terranakontakt Kontakt 8688.
Tro 21 242 1	17.3.1943	Der Einfluß von Kontakt-, Druck und Produktpartialdruck beim Cracken und Hydrieren von Bruchsaler Gasöl (12. Mitteilung)
Gr 21 237 1	19.3.1943	Hydrierversuche mit span. Kohlen in Drehautoklaven
Gr 21 291 1	29.3.1943	Hydrierversuche mit Puertollenkohle K 1255 v. 25.8.42 im Drehautoklaven

MITTELSTÜCK

32. Versuche in 100 ccm-Öfen zur Gewinnung von reinen Aromaten insbesondere Toluol aus Xylol und DHD-Rückstand.  
Experiments in a 100 ccm furnace aimed at the preparation of pure aromatics, particularly toluol from xylol and DHD residue.

Form No. 844 - 848

Hochdruckversuche  
Lu 568

26. 3. 1943. No/Pf.

Versuche in 100 ccm-Öfen zur Gewinnung von reinen Aromaten insbesondere Toluol aus Xylol und DHD-Rückstand.

In acht in einem Bleibad angeordneten 100 ccm-Öfen wurde eine Reihe von Kontakten, deren Zusammensetzungen in Anlage 1 enthalten sind, auf ihre Eignung zur Herstellung von Reintoluol aus Xylol und DHD-Rückstand bei  $H_2$ -Drucken von 10 bis 50 atm untersucht.

Die bei 25 atm  $H_2$ -Druck und 527°C mit Xylol erhaltenen Ergebnisse (Feindestillation der Anfallprodukte bei den Herren Dr. Hirschberger und Lajus) sind in Anlage 2 zusammengestellt. Von den beiden Kontakten, die unter diesen Bedingungen die größte Toluolkonzentration ergaben, wurden auch die Anfallprodukte, die unter anderen Versuchsbedingungen sowie mit DHD-Rückstand als Ausgangsmaterial erhalten wurden, genauer untersucht. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse enthält Anlage 3.

Anlage 2 zeigt, daß von den untersuchten Kontakten unter den gewählten Versuchsbedingungen DHD-Kontakt auf Oppauer Tonerde die größte Toluolkonzentration des Anfallproduktes ergibt (40 %). Das durch Feindestillation gewonnene Toluol hat, nach dem Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,4970$  zu urteilen, einen hohen Reinheitsgrad. Ein Zusatz von 3% NiO zum DHD-Kontakt auf Oppauer Tonerde bewirkt bei geringem Rückgang der Toluolkonzentration wahrscheinlich eine Verbesserung der Selektivität der Reaktion (weniger % Vorlauf + Benzol bezogen auf erzeugtes Toluol). DHD-Kontakt auf Tonerde Lu gibt eine erheblich geringere Toluolkonzentration als der gleiche Kontakt auf Tonerde Oppau. Doch wird der Kontakt, durch Zusatz von 10%  $Al_2O_3$  zum Träger erheblich verbessert. Weitere Versuche in dieser Richtung insbesondere entsprechende Zusätze zur Oppauer Tonerde, ev. z.B. Al-Silikat  $Al_2SiO_5$ , sind geplant.

Anlage 3 zeigt die Druckabhängigkeit der Reaktion. Bei 25 atm  $H_2$ -Druck wurden bei gleicher Temperatur höhere Toluolkonzentrationen erzielt als bei 10 und 50 atm. Leider geben die Versuche keinen eindeutigen Aufschluß, bei welchem Druck die Selektivität der Reaktion am größten ist. Die erhaltenen % Vorlauf + Benzol bezogen auf erzeugtes Toluol waren bei dem Kontakt auf Oppauer Tonerde ohne NiO-Zusatz bei 50 atm  $H_2$ -Druck, mit NiO-Zusatz dagegen bei 10 atm  $H_2$ -Druck am niedrigsten. Bei beiden Kontakten nimmt aber der Vorlauf und damit wahrscheinlich auch die Vergasung bezogen auf erzeugtes Toluol mit steigendem Druck zu. Alles in allem dürfte ein  $H_2$ -Druck von 25 atm hiernach vorläufig am aussichtsreichsten sein. Eine Erhöhung der Temperatur von 527 auf 544°C führt überraschend zunächst zu keiner Erhöhung der Toluolkonzentration mehr. Möglicherweise ist aber das sehr schlechte Ergebnis, das mit DHD-Kontakt auf Oppauer Tonerde bei 544°C erhalten wurde, auf eine schlechte Regeneration des Kontaktes zurückzuführen.

212/41

Aus dem DHD-Rückstand wurde über die beiden oben genannten Kontakte bei 50 atm  $H_2$ -Druck nur wenig Toluol von geringem Reinheitsgrad erhalten (Toluolkonzentration 8,4 bzw. 9,6 %). Etwa doppelt so groß war die Menge des erzeugten Xylols. Eine Analyse, um welches Xylol es sich dabei vorwiegend handelt, wurde nicht durchgeführt; dies soll jedoch bei späteren Versuchen geschehen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich für die Herstellung von Reintoluol aus Xylol von den geprüften Kontakten der DHD-Kontakt auf Oppauer Tonerde am brauchbarsten erwies. Dieser Kontakt kann sicher noch dadurch verbessert werden, daß der Tonerde mit Flußsäure behandelte Ferrana oder Aluminiumsilikat und insbesondere Aluminiumfluorid zugesetzt und als aktive Komponente außer  $MoO_3$  noch  $FeO$  oder dergleichen verwendet wird. Der optimale  $H_2$ -Druck liegt anscheinend bei 25 atm oder etwas tiefer. Bei Verarbeitung von DHD-Rückstand auf Toluol und ev. auf Xylol dürfte ein höherer  $H_2$ -Druck zweckmäßig sein.

Gemeinsam mit

Dr. Donath  
" Reitz  
" Rotter  
" Hirschberger  
D.Ch. Lajus

gez. Nonnenmacher

x

Anlage 1.

Versuche in 100 cm-Ofen zur Gewinnung von Reintoluol aus Xylol und HD-Rückstand.

Zusammensetzung der verwendeten Kontakte.

Kontaktnummer	7935 P 137-177	7960 P 1577-1638	9019	9020	9021	9022	9023	9024
Träger	8500 = Tonerde Lu	6922 = Tonerde Oppau	6752 = Al-Silikat	6752	6108 = Ferrana	8500	6922	8500 + 10% 6109 = Tonerde Lu + 10% mit HF behandelter Ferrana
aktive Kompo- nenten	MoO <sub>3</sub> 55g/ Ltr.	MoO <sub>3</sub> 55 g/ Ltr.	MoO <sub>3</sub> 55g/ Ltr.	MoO <sub>3</sub> 100 g/Ltr.	MoO <sub>3</sub> 55g/ Ltr.	NiO 30g/ Ltr.	MoO <sub>3</sub> 55g/ Ltr. NiO 3 %	MoO <sub>3</sub> 55 g/ Ltr.

846

Anlage 2.

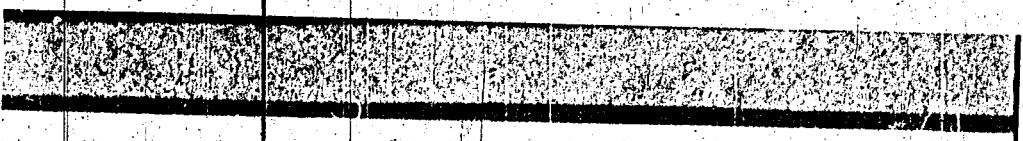
847

Versuche in 100 cm-(Kontakt)

Ausgangsmaterial	reich 135-143 0,029 %		
Versuchsbedingungen:			
Ofen	6	7	8
Kontakt	9022	9023	9024
Anfallprodukt:			
% Vorlauf	--	1,2	2,6
% Benzol	8,0	11,8	6,2
% Zwischenlauf	3,4	2,0	2,8
% Toluol	0,8	35,8	33,0
% Zwischenlauf	4,0	2,6	1,0
% Xylol	5,8	33,8	40,8
% höhere Aromaten (145-aa.)	0,6	4,4	9,2
Rückstand	6,0	6,6	3,6
Verlust	1,4	1,8	0,8

Versuche in 100 com-(kstand)

Ausgangsmaterial	reich 135-143 L 0,029 %		
Versuchsbedingungen:			
Ofen	6	7	8
Kontakt	9022	9023	9024
Anfallprodukt:			
% Vorlauf	--	1,2	2,6
% Benzol	8,0	11,8	6,2
% Zwischenlauf	3,4	2,0	2,8
% Toluol	0,8	35,8	33,0
% Zwischenlauf	4,0	2,6	1,0
% Xylol	5,8	33,8	40,8
% höhere Aromaten (145-oa.)	0,6	4,4	9,2
Rückstand	6,0	6,6	3,6
Verlust	1,4	1,8	0,8
Benzol: $n_D^{20}$	4880	--	1.4962
Toluol: $n_D^{20}$	4961	1.4969	1.4968
Xylol: $n_D^{20}$	4970	--	1.4982
Zum Vergleich:	Hexan $n_D^{20}$ : 1.3750 n-Heptan $n_D^{20}$ : 1.3876 n-Oktan: $n_D^{20}$ : 1.3976		
% Vorlauf + Benzol/Toluol + Vorl. + Benzol	2	27,6	23,0



RETAKE



Versuche in 100 ccm-Öfen zur Gewinnung von reinen Aromaten, insbesondere

Datum: 7.2. 17-24<sup>h</sup>

Ausgangsmaterial	techn. Xylol: P 43 v. 24.11.42 ; Spez. Gew. A.P.		
Versuchsbedingungen:	H <sub>2</sub> -Druck atm: 25 Temperatur °C: 527 Durchsatz kg/lxStd.: 0,5 Gas/Öl ccm/kg: 1,0 Zyklusdauer Std.: 8		
Ofen	1	2	3
Kontakt	7935 F.137-177	7360 F.1577-1638	9019
Anfallprodukt:			
* Vorlauf	3,6	3,2	--
* Benzol	7,8	13,4	7,2
* Zwischenlauf	2,4	2,4	2,6
* Toluol	25,6	40,0	16,6
* Zwischenlauf	4,8	2,4	6,2
* Xylol	41,6	27,4	47,4
* höhere Aromaten (145-ca.170°)	7,8	5,2	13,4
Rückstand	5,6	4,2	6,0
Verlust	0,8	1,8	0,6
Benzol: n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	1.4946	1.4993	1.4891
Toluol: n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	1.4966	1.4970	1.4959
Xylol: n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	1.4987	1.4988	1.4966
Zum Vergleich:	Reinbenzol n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> : 1.5012	Reintoluol n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> : 1.4970	
* Vorlauf + Benzol/Toluol + Vorl. + Benzol	32	30,2	32,2

Anlage 2.

847

insbesondere Toluol aus Xylol (und DHD-Rückstand)

Summe

P. 43 v. 24.11.42	Spez. Gew./20° A.P.	0,862 -57 Ber.	Siedebereich Cl.: 135-143 0,029 %				
25 527 0,5 1,0 8							
2	3	4	5	6	7	8	
60 P.1577- 1638	9019	9020	9021	9022	9023	9024	
3,2	--	--	1,4	--	1,2	2,6	
13,4	7,2	6,2	5,4	8,0	11,8	6,2	
2,4	2,6	3,2	2,4	3,4	2,0	2,8	
40,0	16,6	13,8	17,4	20,8	35,8	33,0	
2,4	6,2	6,8	2,2	4,0	2,6	1,0	
27,4	47,4	53,0	59,0	45,8	33,8	40,8	
5,2	13,4	10,6	8,0	10,6	4,4	9,2	
4,2	6,0	6,2	4,0	6,0	6,6	3,6	
1,8	0,6	0,2	0,2	1,4	1,8	0,8	
93	1	1.4876*	1.4959	1.4880	--	1.4962	
	1.4959	1.4960	1.4951	1.4961	1.4969	1.4968	
	1.4966	1.4970	1.4959	1.4970	--	1.4982	
5012	Reintoluol n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> ; 1.4969	O-Xylol n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> = 1.5055 m- " n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> = 1.4974 p- " n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> = 1.4961	n-Hexan n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> ; 1.3750	n-Heptan n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> ; 1.3876	n-Oktan; n <sub>D</sub> <sup>20°</sup> ; 1.3976		
	32,2	33,6	30,1	30,2	27,6	23,0	

1.4959	1.4960	1.4951	1.4961	1.4969	1.4968
1.4966	1.4970	1.4959	1.4970	--	1.4982

5012 Reintoluol n<sub>D</sub><sup>20°</sup>: 1.4969 O-Xylol n<sub>D</sub><sup>20°</sup>: 1.5055  
 m- " n<sub>D</sub><sup>20°</sup>: 1.4974 n-Hexan n<sub>D</sub><sup>20°</sup>: 1.3750 n-Heptan n<sub>D</sub><sup>20°</sup>: 1.3876  
 p- " n<sub>D</sub><sup>20°</sup>: 1.4961 n-Oktan: n<sub>D</sub><sup>20°</sup>: 1.3976

32,2	33,6	30,1	30,2	27,6	23,0
------	------	------	------	------	------

# END OF RETAKE

Versuche in 100-ccm-Öfen zur Gewinnung von reinen Aromaten, insbesondere

Ausgangsmaterial	techn. Xylol: P 43 v. 24.11.42				
Ofen	2				
Kontakt	7360 FaB 1577 - 1638				
<u>Versuchsbedingungen:</u>					
H <sub>2</sub> -Druck atü	10	25	25	50	10
Temperatur °C	527	527	544	527	527
Durchsatz kg/lxStd.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Gas/Öl cbm/kg	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Zykusdauer, Std.	8	8	8	8	8
Zahl der Regenerationen	3	1	4	2	3
<u>Anfallprodukt</u>					
% Vorlauf	--	3,2	3,0	4,0	--
% Benzol	2,2	13,4	5,2	8,2	3,0
% Zwischenlauf	1,6	2,4	2,4	3,0	2,0
% Toluol	6,4	40,0	26,2	39,2	20,0
% Zwischenlauf	8,0	2,4	3,8	1,4	1,0
% Xylol	70,6	27,4	52,6	28,8	60,0
% höhere Aromaten 145°-170°	4,4	5,2	0,0	6,4	8,0
% Rückstand	5,4	4,2	5,0	6,2	3,0
% Verlust	1,4	1,8	1,8	2,8	0,0
Benzol : n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	1.4743	1.4993	1.4914	1.4932	1.4777

Versuche in 100-cm-Öfen zur Gewinnung von reinen Aromaten, insbesondere

Ausgangsmaterial		techn. Xylol: P 43 v. 24.11.42				
Ofen		2				
Kontakt		7360 Faß 1577 - 1638				
<b>Versuchsbedingungen:</b>						
H <sub>2</sub> -Druck atü	10	25	25	50	10	
Temperatur °C	527	527	544	527	527	
Durchsatz kg/lxStd.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Gas/Öl cbm/kg	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Zyklusdauer, Std.	8	8	8	8	8	
Zahl der Regenerationen	3	1	4	2	3	
<b>Anfallprodukt</b>						
% Vorlauf	---	3,2	3,0	4,0	---	
% Benzol	2,2	13,4	5,2	8,2	3,0	
% Zwischenlauf	1,6	2,4	2,4	3,0	2,0	
% Toluol	6,4	40,0	26,2	39,2	20,0	
% Zwischenlauf	8,0	2,4	3,8	1,4	1,0	
% Xylol	70,6	27,4	52,6	28,8	60,0	
% höhere Aromaten 145°-170°	4,4	5,2	0,0	6,4	8,0	
% Rückstand	5,4	4,2	5,0	6,2	3,0	
% Verlust	1,4	1,8	1,8	2,8	0,0	
Benzol : n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	1.4743	1.4993	1.4914	1.4932	1.4777	
Toluol : n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	1.4967	1.4970	1.4971	1.4967	1.4969	
Xylol : n <sub>D</sub> <sup>20°</sup>	1.4988	1.4988	1.4989	1.4887	1.4988	
% Vorlauf + Benzol/ Toluol + Vorlauf + Benzol	31,2	30,1	25,6	25,2	17	
Datum 1943	10.2.- 15-23h	7.2. 17-24h	11.2.	9.2. 14-22h	10.2. 15-	

Anlage 3.

insbesondere Toluol aus Xylol und DHD-Rückstand.

43 v. 24.11.42

DHD-Rückstand P 1568  
v. 13.2.43  
Spez. Gew. /20° 0,966  
A.P. -50  
Siedebeginn 184  
% -250°: 73  
Endpunkt: 352/99%

		7			7360 P.1577-1638			9023	
		9023						9023	
25	50	10	25	25	50	50	50	50	
544	527	527	527	544	527	527	527	527	
0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
8	8	8	8	8	8	8	8	8	
4	2	3	1	4	2	6	6	6	
3,0	4,0	---	1,2	1,4	4,6	3,0	1,8	1,8	
5,2	8,2	3,0	11,8	8,6	11,0	2,2	3,4	3,4	
2,4	3,0	2,8	2,0	4,0	3,2	4,0	2,0	2,0	
26,2	2	20,0	35,8	35,0	37,8	6,4	8,6	8,6	
3	4	1,8	2,6	2,4	1,2	3,4	1,8	1,8	
52,6	8	60,2	33,8	43,6	29,0	14,0	17,6	17,6	
0,0	6,4	8,2	4,4	0,8	3,4	10,6	12,4	12,4	
5,0	6,2	3,8	6,6	3,4	3,8	56,0	51,6	51,6	
1,8	2,8	0,2	1,8	0,8	6,0	0,4	0,8	0,8	
4914	1.4932	1.4777	---	1.4996	1.4966	1.4728	1.4938	1.4938	
4971	1.4967	1.4969	1.4969	1.4975	1.4969	1.4945	1.4962	1.4962	
4989	1.4887	1.4988	---	1.4992	1.4989	1.4975	1.4985	1.4985	
25,6	25,2	17	27,6	24,5	30,4	46,2	39,3	39,3	
2.	9.2. 14-22h	10.2. 15-23h	7.2. 17-24h	11.2.	9.2. 14-23h	14.2. 17-1h	14.2. 17-1h	14.2. 17-1h	

PLATE 138

33. Lithograph  
Conversations re-arranged-  
of coal.

Frame No. 140

Abschrift!

Aus Wa.O.-Reisebericht Nr. 357.

Betr. Besuch bei Dr. Rühl, Recklinghausen am 26.3.1943.

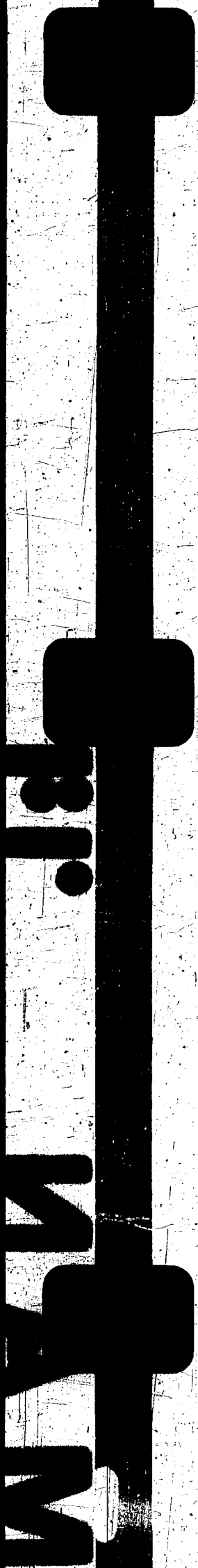
a) Entaschung.

Die Entaschung von Kohle, welche Dr. Rühl u.a. als Vorstufe zur Herstellung seines aschearmen Kühltokes betreibt, erfolgt im nassen Wege mit Chlorkalziumlauge als Schwimmflüssigkeit. Die Kohle wird dazu ziemlich fein gemahlen. Der Trick, welcher zum Erfolg führt, ist ebenso Überraschend, wie einfach. Er beruht darauf, dass die gaserfüllten makroskopischen Hohlräume, welche in jeder Kohle mehr oder weniger vorhanden sind und welche nach seinen Untersuchungen den Waschvorgang ungünstig beeinflussen, durch Wechselbad von 25°/90° mit Flüssigkeit erfüllt werden. Allein durch diesen Trick werde das Waschergebnis radikal anders. Es mache ihm keine Schwierigkeiten, Kohle auf 0,6 Asche herunterzubringen - wobei die Körnung von 0,5 - 2 mm Durchmesser ist.

Solcher aschearmer Brennstoff kommt seiner Hoffnung nach für den Brennstoffmotor, - und zwar besonders für die Gasturbine in Betracht.

Übrigens glaubt er auch, solche aschearme Kohle in flüssiger Phase zu löslichen Verbindungen oxydieren und z.B. dieselbe zu Benzol reduzieren zu können.

10.4.1943  
91821



Urbis die...  
... ..

... ..

...

Büro Sparte I, Op.

P/In 558. 26.3.1943. Hg/Le.

In der Anlage erhalten Sie ein kurzes Referat über meine Ausführungen auf der Spartenitzung am 4.3.1943  
„Einiges über die Propanentparaffinierung“.

Anlage.

Hochdruckversuche  
Lu 558.

23. März 1943. Hg/Le.

Spartensitzung am 4. März 1943.

Einiges über die Propan-Entparaffinierung.

Seit 1930 haben wir uns in den Hochdruckversuchen mit der Behandlung von Ölen mit Propan zur Entasphaltierung und Entparaffinierung befasst. Für die Entasphaltierung und Entharzung haben wir eine grundlegende Anmeldung, für die Entparaffinierung ist man uns in der USA. zuvorgekommen, doch verfügen wir über die betreffende Anmeldung der Standard Oil of Indiana in Deutschland uneingeschränkt.

In USA. hat sich die Entparaffinierung mit Propan in Konkurrenz zu anderen Entparaffinierungsverfahren und die Propanraffination - auch in Kombination mit Lösungsmitteln wie Phenol - sehr schnell durchgesetzt. Als sich in Deutschland im Jahre 1938 die Wintershall A.G. zum Bau einer Raffinerie in Mützkendorf mit Propanentasphaltierung, -Entparaffinierung und Phenolraffination entschloss, als anfangs 1939 auch die Herag unsere Propanentasphaltierung erwarbte und in Zeiten der Entschl. zur Entparaffinierung von TTH-Abstreifer mit Propan gefasst wurde, beauftragten wir als Lizenzgeber die Firma Ude mit der Konstruktion und dem Bau dieser Anlagen und zogen für die Konstruktionsarbeiten ausserdem die amerikanische Firma Kellogg heran. Infolge des Kriegsausbruchs waren die amerikanischen Ingenieure für das Anfahren der Anlagen nicht mehr verfügbar, sodass wir die technischen Erfahrungen selbst erwerben mussten.

Anfangsschwierigkeiten bei der Entasphaltierung und Phenol-extraktion wurden verhältnismässig leicht und in kurzer Zeit überwunden. Grösser waren die Schwierigkeiten bei der Entparaffinierung, zu deren Überwindung neue Erkenntnisse gewonnen werden mussten. In der Anlage der Wintershall A.G. in Mützkendorf zeigte es sich, dass man gute Entparaffinierungsleistungen nur erhält, wenn jedes Verschlagen der gebildeten Paraffinkristalle vermieden wird und wenn ausserdem das Filtertuch beim Austausch des Filters aus der Lösung und beim Durchgang durch den Gasraum feucht gehalten wird. Diese Massnahme liess sich infolge Verstopfung der Waschdüsen mit Biskristallen erst durchführen, nachdem das Waschpropan sorgfältig getrocknet wurde. In Mützkendorf ist jetzt die vorausgesagte Soll-Filterleistung beim Schweröl erheblich überschritten, beim Destillatöl je nach der Ölqualität überschritten oder beinahe erreicht.

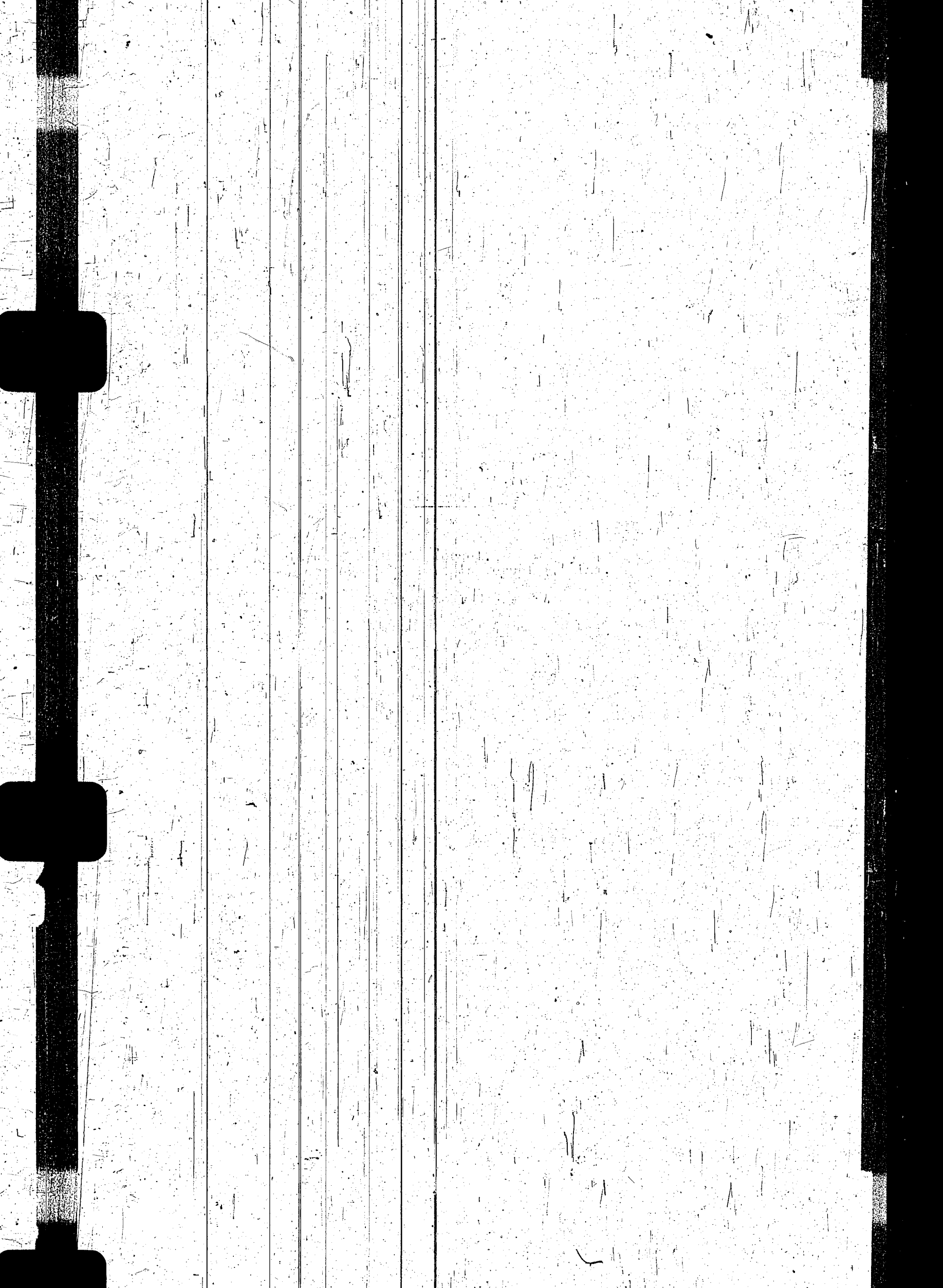
In Zeiten handelt es sich nicht allein um die Entparaffinierung des TTH-Öles, sondern gleichzeitig um die Gewinnung eines öl-freien Paraffins. Grundsätzlich geht die Entparaffinierung bei Braunkohlenprodukten leichter als bei Erdölprodukten. Trotzdem ist bisher, insbesondere in der 2. Entparaffinierungsstufe, die angegebene Leistung und die angegebene Paraffinqualität noch nicht ganz



erreicht. Dies ist verhältnismässig spät in Erscheinung getreten, weil in Zeitz zuerst nach dem MTH-Verfahren gearbeitet wurde. Da bei dieser Arbeitsweise weniger Paraffin anfällt, reichten die verfügbaren Filter aus, ausserdem war die Paraffinqualität gut. Als mit Einführung der TTH-Arbeitsweise die Filter nicht mehr ausreichten und die Paraffinqualität nicht befriedigte, entschloss man sich, neue Filter zu bestellen. Die Bestellung läuft weiter, obwohl neue Versuche in unserer hiesigen Versuchsanlage mit dem technischen Produkt aus der TTH-Anlage Zeitz gezeigt haben, dass man die früher angegebenen Leistungen erreichen muss. Zur Verbesserung der Paraffinqualität sind Versuche über die Einwirkung der Parafflow-Zugabe und über Entfernung der hochsiedenden Anteile im Gange.

Eine Möglichkeit, nachträglich die Paraffinqualität zu verbessern, bietet die Hydrierung. In einer hiesigen Versuchskammer wird z. Zt. das in Zeitz hergestellte, für die Oxydation in Oppau bestimmte Paraffin einer gelinden hydrierenden Raffination unterworfen; es ist sodann für die Oxydation in Oppau brauchbar.

Der Verbesserung von Paraffinen durch hydrierende Raffination kommt auch für die Erdölparaffingatsche Bedeutung zu. Es wurden Versuche mit den verschiedensten deutschen Gatschproben durchgeführt. Die Mehrzahl liess sich durch Hydrierung so verbessern, dass sie statt Fischer- oder TTH-Paraffin als Ausgangsprodukt für die Schmierölsynthese bei den Nordd. Mineralölwerken Pölitz und in unserer Heissdampfzylinderölanlage eingesetzt werden kann. Ein Grossversuch hierzu ist geplant.



Empresa Nacional Calvo  
Botolo de Combustibles  
Líquidos y Lubricantes

Madrid.  
Avenida del General Bria 38.

8.3.43.

30.3.1943. WJ/Le.  
P/La 558.

Hydrierungsanlage in Teruel.

Sie sind in Ihrem Schreiben vom 8.3.1943 auch auf die zwischen Ihrem Präsidenten Harry Pinnell und dem linksunterszeichnenden statt-  
gefundene Unterredung über die direkte Hydrierung von Teruelkohle  
zurückgekommen und haben uns nach den Kohlenmengen gefragt, die wir  
für unsere Untersuchungen benötigen.

Wir teilen Ihnen mit, dass wir für eine Untersuchung der  
Kohlen auf ihre Hydrierfähigkeit eine Menge von je etwa 100 kg  
brauchen. Mit dieser Menge können zwar nur Entaschungsversuche und  
diskontinuierliche Hydrierversuche ausgeführt werden, wir glauben  
jedoch, auf Grund der bei letzter gefundene Ergebnisse Ihnen sagen zu  
können, ob sich die Kohlen für die direkte Hydrierung eignen.

Unter den im vergangenen September bei uns eingetroffenen  
spanischen Kohlen befinden sich schon Proben aus der Zone Arino und  
der Zone Andorra. Trotzdem halten wir es für ratsam, wenn Sie uns  
nochmals frische, nicht veränderte Kohle in Kleckanistern übersen-  
den, damit wir die Versuche mit unveränderter Kohle durchführen kön-  
nen. Bei der Probenahme sollte unbedingt darauf geachtet werden, dass  
wir gute Durchschnittsmuster bekommen.

Von den früheren Sendungen haben wir die Utrillas-Kohle und  
die Puertollano-Kohle inzwischen untersucht. Die Utrillaskohle hatte  
einen Aschegehalt von 32,5 %, liess sich jedoch verhältnismässig gut  
entaschen und nach der Entaschung auch ohne besondere Schwierigkeiten  
in unseren Kleinversuchen hydrieren.

Die uns zugegangene Puertollanokohlenprobe war schwerer ent-  
schbar als ähnliche uns bekannte deutsche Kohlen. Nach der Entaschung  
erwies sie sich jedoch für die Hydrierung ebenfalls brauchbar. Falls  
Sie Interesse an der unmittelbaren Hydrierung von Puertollano-Kohle  
haben, bitten wir um Übersendung einer Probe mit einem niedrigeren  
Aschegehalt. Wie wir von der Lurgi hörten, sind dort Puertollano-  
Kohlen mit einem Aschegehalt von 3,5 Gew.% bzw. 7,6 Gew.% untersucht  
worden. Da Sie uns seinerzeit eine Puertollanokohle mit einem Asche-  
gehalt von 26,5 Gew.% geschickt hatten, gestatten wir uns, an Sie

-2-

Empresa Nacional Calvo Botolo  
Madrid

P/La 558.

30.3.43.

die Frage zu richten, ob es sich bei den Kohlen mit dem niedrigen  
Aschegehalt um Proben aus der direkten Förderung handelt, oder  
ob die Proben nachträglich entascht wurden.

Respektvoll

I. G. FARBENFABRIK ARBETNERSGESELLSCHAFT

Hochdruckversuche  
Lu 558

29. März 1943 Cz/Dh

Hydrierversuche mit Puertollankohle E 1253 v. 25. 8. 42 im Drehauto-  
Klaven.

Zusammenfassung.

Die Puertollankohle ist eine junge Steinkohle mit 20,5 % Asche und hat Ähnlichkeit mit oberschlesischer Kohle. Bei einem Entschungsversuch im Labor verhielt sie sich ungünstiger (ca 32 % Ausbeute gegen ca 50 % bei oberschlesischer Kohle).

Beim Hydrierversuch wurden mit der entsachten Kohle in Abbau und Vergasung etwas günstigere Daten als bei schles. Kohle erhalten.

Wegen des mäßigen Entschungsergebnisses wurde die nichtentsachte Kohle extrahierend hydriert (800 atm, Mittelölwanne, hoher Füllungsgrad, 435°C). Dabei bewirkte der hohe Aschegehalt dieser Kohle neben Spaltungs- und Vergasungserhöhung starke Asphaltverminderung im Vergleich zur schlesischen Kohle mit nur 8 % Asche. Die Filtrierbarkeit des Anfallproduktes ist zu Beginn gut, steigt aber dann wesentlich schneller an, als bei schlesischer Kohle, was vielleicht durch den höheren Festgehalt verursacht wird.

gez. Grassl

Gemeinsam mit:  
Dr. Schiffmann,  
" Lemme,  
" Heilmann

Hydrierversuche mit Puertollanokohle K 1253 v. 25.8.42

in Drehautoklaven.

Die Puertollanokohle, die wir über Herrn Dr. Winkler, Op. erhalten, ist eine junge Steinkohle, die große Ähnlichkeit mit einer oberschlesischen Kohle der Grube Andreas II von den Hermann-Göringwerken hat (s. Tab. I). Ihr C-Gehalt ist mit 80,1 % wesentlich niedriger als bei der Durchschnittsprobe von Beuthen-Heinitzgrube K 1242. Im Anlieferungszustand hatte die spanische Kohle 26,5 % Asche; für die Hydrierversuche wurde sie im Labor auf 2,7 % Asche gebracht, wobei ca 32 % entaschte Kohle erhalten wurden. Die Puertollanokohle verhält sich demnach bei der Entaschung ungünstiger als die schlesische Kohle, die mit ca 50 % Ausbeute entascht werden konnten.

Die mit entaschter Puertollanokohle bei 300 und 600 atm erhaltenen Hydrierergebnisse sind in Tab. II enthalten und mit Ergebnissen aus Beuthen und Heinitzkohle K 1242 verglichen.

Die Puertollanokohle gibt in Abbau und Vergasung eher günstiger Daten als die oberschlesische Kohle K 1242; bei hohem Druck war auch der Asphaltgehalt etwas besser als bei K 1242, was in Anbetracht des geringen C-Gehaltes erwartet werden konnte.

Da sich die Kohle nur mit etwa 32 % Ausbeute entaschen läßt, wurde die Originalkohle mit wenig Wasserstoff bei 600 atm und Mittelblanzreibung extrahierend hydriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle II mit entsprechenden aus schlesischer Kohle verglichen. Bei dieser Fahrweise geben die beiden Kohlen sehr verschiedene Ergebnisse, was durch den großen Unterschied im Aschegehalt dieser Kohlen erklärt werden kann (26,5 % gegen 4,9 % Asche). Wie mehrfach festgestellt wurde, bewirkt hoher Aschegehalt Verschlechterung im Reinkohleabbau, Erhöhung in Spaltung und Vergasung, ferner Verminderung im Asphaltgehalt. Die Filtrierbarkeit ist, da das Anfallprodukt aus der spanischen Kohle stärker gespalten und asphaltärmer ist, anfangs besser als bei schlesischer Kohle, durch den hohen Aschegehalt wächst jedoch bei der spanischen Kohle die Schichtdicke des Filterkuchens viel schneller an, wodurch vermutlich die Filtrierzeit erhöht wird.

Analysendaten der Puertollanokohle im Vergleich zu  
oberen Kohlen.

Tabelle I.

K o h l e	Kohle 1253 v. 25.8.42 Puertollano Original	K 1220 v. 9.6.42 Andreas II Original	K 1242 v. 28.4.41 Beuthen- Heinitzgr.	K 1258 v. 25.8.42 Puertollano lab. entascht	K 1220 v. 9.6.42 Andreas II lab. entascht
% Asche i. Trocken- kohle	26,51	27,4	4,9	8,7	7,0
Alkalität g $H_2SO_4$ / kg T.K.	23,3	20,5	17,7		
<u>Elementaranalyse</u> <u>a.R. Kohle</u>					
% C	80,13	80,51	81,96		80,29
H	5,35	5,21	5,04		4,99
O	11,64	11,69	11,08		13,51
N	1,62	1,61	1,67		0,74
Sfl	1,14	0,92	0,29		0,38
S ges.	1,43	1,02	0,66		0,44
Cl	0,12	0,059	0,014	0,098	0,098
% Flüchtiges a.RK.	37,83	39,18	37,09		36,68
H dispon.	4,33	4,15	3,97		3,86
<u>Schwefelanalyse a.RK.</u>					
% Koks	73,23	75,68	77,59		76,66
% Urteer	9,65	10,78	ca 10		9,81
<u>Analyse d. Asche</u>					
% $SiO_2$	57,33	52,86	32,65		32,92
$Fe_2O_3$	7,91	3,85	10,36		6,94
$Al_2O_3$	23,54	33,10	28,13		30,53
$CaO$	4,60	2,66	9,47		10,03
$MgO$	1,15	1,99	4,94		3,77
$K_2O$	0,80	1,65	1,71		1,22
$Na_2O$					
$SO_3$	3,32	1,97	10,25		12,26
$P_2O_5$	0,08	1,16	0,89		0,65
$TiO_2$	0,98	1,27	1,27		1,35

Hydrierergebnisse mit Puertollanokohle K 1253 v. 25.8.42

in Drehautoklaven.

Anheizzeit: 3 Std.  
 Reaktionszeit: 3 " Temperatur 23,5 MV (450°C)  
 Katalysator: 1,2 %  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  aufgetränkt + 1,5 % Bayermasse  
 + 0,3 % Sulfigran  
 Anreibung: 1 : 1 mit Steinkohlenteerschweröl + Pech (90 : 10)  
 Füllungsgrad: bei 350 atm ca 10 %  
 " 600 " " 20 %

Tabella XI.

Höchst druck	350 atm		600 atm	
	K 1253 v. 25.8.42 lab. entascht Puertollano	K 1242 v. 28.4.41 Beuthen-Heinitzgr. Durchschnitt	K 1253 v. 25.8.42, lab. entascht Puertollano	K 1242 v. 28.4.41 Beuthen-Heinitzgr. Durchschnitt
Abbau	95,0	93,4	97,3	96,0
Spez. Gew. v. $\frac{1}{20^\circ}$	1,080	1,078	1,034	1,060
% Asphalt i. Schweröl	8,9	8,8	6,0	6,6
% Neubildung -325°	80,5	57,3	98,8	96,2
% Vergasung a. Neubildg. v.	22,0	23,5	19,5	21,0
Spez. Gew. v. Ru. >325°/1000	1,072	1,098	1,048	1,086

Extrahierende Hydrierung von Puertollanokohle.

Versuchsbedingungen:

Anheizzeit: 3 Stunden; Reaktionszeit: 1 Stunde  
 Temperatur: 22,5 MP (~434°O)  
 Anreicherung: 40 : 60 mit Rücklaufmittelöl vom 10 Ltr.-Ofen v. 3.9. 1942  
 Füllungsgrad: ca 50 %  
 Ohne Katalysator

Tabelle III.

Kohle	K 1253 original v. 25.3.42 Puertollano	K 1242 v. 28.4.41 Beuthen + Helmitzgr.
Abbau	85,0	91,5
Spez. Gew./20°	1,014	1,032
% -325°	74,4	59,5
% Asphalt i. Öl	5,9	11,3
% Vergasung a. Öl-gew. + Vergangl.	10,7	3,8
<u>Filterbarkeit</u>		
1.) 500 g	20"	50"
2.) 500 g	3' 25"	2'10"
3.) 500 g	16' 28"	3'20"
4.) 500 g	---	4'40"



Zur Regeneration von Kohlebrei mit Mittelölverdünnung.

Vergleich der experimentell erhaltenen mit den theoretisch voraus-  
berechneten Werten der erforderlichen Gasmengen.

Wie im Bericht 21 1011 vom 17.2. mitgeteilt wurde, war vor-  
geschlagen worden, den Kohlebrei durch Verdünnung mit Mittelöl re-  
generierbar zu machen und das Verdünnungsöl dann vor Eintritt in  
den Ofen durch Abwegung einer entsprechenden Gasmenge in Dampf-  
form zu entfernen. In dem genannten Bericht wurden unter Zugrunde-  
legen bestimmter Annahmen über den Dampfdruck des Öles unter den  
gegebenen Verhältnissen die zur Entfernung eines bestimmten Öl-  
teiles erforderlichen Gasmengen berechnet.

Eine entsprechende Versuchsreihe wurde inzwischen im Ofen  
455/452 durchgeführt und durch Vergleich der erhaltenen Ergebnisse  
mit den theoretisch berechneten Werten kann nachgeprüft werden,  
wieweit die zur Durchführung der Rechnung gemachten Voraussetzungen  
zutreffen.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsbedingungen, die mit  
der vor dem Ofen abgezweigten Gasmenge überdestillierende Ölmenge,  
die entsprechende theoretisch vorausberechnete Ölmenge und die  
Differenz zwischen gefundener und berechneter Ölmenge in % wieder-  
gegeben. Das zur Verdünnung verwendete Mittelöl (aus K 1242) hatte  
folgende Siedekurve:

Siedebeginn	205° C
-225°	10,6 %
-250°	30 "
-275°	52,5 %
-300°	75,5 "
-325°	94,3 "

der Tabelle

Die Temperaturangaben beziehen sich auf ein Element, das sich  
im Gasraum in dem vor dem Ofen abgezweigten Gasstrom befand; die  
für den Dampfdruck des Öls an dieser Stelle maßgebende Breiten-  
temperatur weicht von den Angaben dieses Elementes vermutlich nur ge-  
ringfügig ab.

Datum u. Schicht 1945	Temp. °C	eingehende Ölmenge kg/Std.	ges. eingehende Ölmenge kg/Std.	Gesamteingang 1/Std.	vor dem Ofen abgezweigt 1/Std.	übergetriebene Ölmenge kg/Std.	berechnet	Δ bef. %
19.2. a	360	5	10,6	36 000	33 000	2,6	3,2	19
" b	376	"	"	"	"	3,1	3,7	16
20.2. a	406	"	"	"	"	4,2	4,4	4,5
" b	400	"	"	28 000	25 000	3,8	3,8	0
" c	402	"	"	23 000	20 000	2,8	3,3	15
21.2. a	400	"	"	24 000	21 000	3,0	3,5	14
.2. b	umgestellt auf Kohlebrei							
" a	400	"	"	25 000	22 000	3,2	3,6	11
" c	398	"	"	"	"	3,1	3,6	14
22.2. a	396	"	"	"	"	"	"	"
" b	400	"	"	"	"	3,0	"	17
" c	"	5,85	12,4	28 700	25 200	3,15	4,1	23
Verdünnungsöl Mittelöl a.K 1197 <sup>1)</sup>								
23.2. a	400	5,83	12,4	29 500	26 000	2,86	(4,2) <sup>1)</sup>	(32) <sup>1)</sup>
" b	"	"	"	32 500	29 000	3,0	(4,5)	(33)
24.2. a	"	6,1	12,9	38 000	34 500	3,4	(5,0)	(32)
" b	403	"	"	"	"	3,7	(5,0)	(26)
25.2. a	397	"	"	"	"	3,58	(5,0)	(28)

1) Da für das Mittelöl a.K 1197 keine Siedekurve vorliegt, ist den berechneten Werten auch weiterhin die Siedekurve des anfänglich verwendeten Verdünnungsöles zugrunde gelegt worden; die Werte sind deshalb eingeklammert; das Ansteigen der Differenz zwischen berechneten und gefundenen Werten lässt darauf schließen, dass das zweite Öl eine etwas höhere Siedelage hatte.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die berechneten Werte durchschnittlich etwa 15-20 % günstiger liegen als die gefundenen, so dass also die der Rechnung zugrunde gelegten Annahmen, dass der Presseffekt den Dampfdruck des Mittelöles in gleichem Maße erhöht wie er durch die Verdünnung mit Schweröl erniedrigt wird, zu günstig ist. Andererseits zeigt die Siedeanalyse des abgetriebenen Öles, dass merkliche Mengen Schweröl mit übergegangen sind. So enthält das bei einer Temperatur von 360° C vor dem Ofen abgezogene Öl 25,4 % >325°, bei 400° C 34,2 % >325°, gegen 3,5 % >325° bei dem eingesetzten Mittelöl. Man muss wohl annehmen, dass entsprechend auch noch Mittelölanteile in der flüssigen Phase verblieben sind, da sonst die übergegangene Ölmenge ja wesentlich über der berechneten liegen müsste.

Gemeinsam mit: Dr. Kupfer  
Dr. Leonhard  
Dr. Schiffmann

gez. Müffling

Hochdruckversuche  
Lu 558

31. 3. 1943. Sue/Pf.

Tiefstockendes Heißdampfzylinderöl.

Zur Herstellung eines von der Reichsbahn seit einiger Zeit verlangten Heißdampfzylinderöls mit Stockpunkt ca. -20 wurden die folgenden Wege beschritten:

1. die Entparaffinierung von Chlorparaffin
2. Polymerisation von hochmolekularem Olefin
3. Dehalogenierende Kondensation von Chlorparaffin mit  $AlCl_3$  an Stelle von  $ZnCl_2$
4. Propan-Entparaffinierung von Heißdampfzylinderöl aus der H&Z-Anlage 767

1. Das Chlorparaffin von spez. Gew.: 0,940/60 enthält, so wie es im Betrieb anfällt, noch durchschnittlich 4-5 % unchloriertes Paraffin. Dieses wird bei der auf die Kondensation mit Chlorzink und Terrana folgenden Wasserdampf-Vacuum-Destillation nur zum Teil abgetrieben, während ein Rest im Zylinderöl selbst verbleibt. Die auf solche Weise gewonnenen Zylinderöle haben im allgemeinen Stockpunkte von -6 bis -9. Im Betrieb wurde jedoch festgestellt, daß bei höherem Abtoppen, d.h. beim Destillieren auf einen höheren Flammpunkt (3200 bis 3400 statt >3000 wie verlangt) und entsprechend

Tiefstockendes Heißdampfzylinderöl.

Zur Herstellung eines von der Reichsbahn seit einiger Zeit verlangten Heißdampfzylinderöls mit Stockpunkt ca. -20 wurden die folgenden Wege beschritten:

1. die Entparaffinierung von Chlorparaffin
2. Polymerisation von hochmolekularem Olefin
3. Dehalogenierende Kondensation von Chlorparaffin mit  $AlCl_3$  an Stelle von  $ZnCl_2$
4. Propan-Entparaffinierung von Heißdampfzylinderöl aus der HdZ-Anlage 767

1. Das Chlorparaffin von spez. Gew.: 0,940/60 enthält, so wie es im Betrieb anfällt, noch durchschnittlich 4-5 % unchloriertes Paraffin. Dieses wird bei der auf die Kondensation mit Chlorzink und Terrana folgenden Wasserdampf-Vacuum-Destillation nur zum Teil abgetrieben, während ein Rest im Zylinderöl selbst verbleibt. Die auf solche Weise gewonnenen Zylinderöle haben im allgemeinen Stockpunkte von -6 bis -9. Im Betrieb wurde jedoch festgestellt, daß bei höherem Abtoppen, d.h. beim Destillieren auf einen höheren Flammpunkt (3200 bis 3400 statt >300° wie verlangt) und entsprechend verringerter Ausbeute Öle mit niedrigerem Stockpunkt (-9 bis -11) erhalten werden können. Es war jedoch noch zu prüfen, ob durch eine Entparaffinierung des Chlorparaffins mit Propan bzw. Dichloräthan nach der wie üblich ausgeführten Chlorzink-Terrana-Kondensation Öle mit noch tieferem Stockpunkt herzustellen seien.

Mit Propan wird so entparaffiniert, daß Chlorparaffin in Propan im Verhältnis 1:2 (Gew. Teile) gelöst und nach Abkühlen auf -40° filtriert wurde. Dabei wurde zusammen mit dem nichtchlorierten Paraffin auch ein kleiner Teil des Monochlorparaffins mit abgetrieben. Im ganzen wurden 13% paraffinischer Anteile abgetrennt. Wenn darauf vorbehandeltes Chlorparaffin in üblicher Weise kondensiert wurde, fiel in 47-50% Ausbeute ein Zylinderöl mit einem Stockpunkt von -19, einer Viskosität von 10,9/99 und einem Flammpunkt von 345° an, wobei die Öle jedoch anscheinend noch die Bedingung erfüllen müssen, daß sie, um tiefstockend zu sein, gleichzeitig frei von paraffinischen, nichtvernetzten Anteilen bzw. Kondensationsprodukten von Monochlorparaffin mit nichtchloriertem Paraffin sind, d.h. einen 300° wesentlich übersteigenden Stockpunkt und eine Viskosität bei 99° von ca. 10<sup>0</sup>E aufweisen, was durch die vorerwähnte Beobachtung beim Toppen des Öles im Betrieb bestätigt wird. Es ist jedoch anzunehmen, daß auch Öle mit tieferem Flammpunkt als 340° bei besserer Ölausbeute einen ausreichend tiefen Stockpunkt haben werden, was sich im Betrieb leicht wird realisieren lassen.

Versuche zur Entparaffinierung des Chlorparaffins mit Dichloräthan legen schon von Dr. Christmann vor. Bei Verdünnung im Volumen-Verhältnis 1:1 und 2-maligen Filtrieren bei 0° und -10° wurden 4 und 6 % Paraffin abgetrennt. Das daraus hergestellte Zylinderöl hatte einen Stockpunkt von -12°. Durch Entparaffinieren im Verdünnungsverhältnis 2:1 in einer Stufe bei Abtrennung von 12,5 % bei -10° konnte jetzt auch ein Stockpunkt von -16 und -18° erreicht werden.

	Ausbeute	Visc. 99	Flamm- punkt	Stockpunkt
Propan-Entparaffinierung bei -40°	47,2 %	10,9°E	345	-19
	49,8 %	13,2°E	345	-18
	57,2 %	4,75°E	263	- 8
Dichloräthan-Entparaffinierung bei -10°	47,2 %	13,6°E	342	-18
	46,2 %	9,5°E	339	-16
	50 %	5,25°E	290	- 8

2. Hochmolekulares Olefin wird hergestellt durch Wasserdampf-Vakuumdestillation von Chlorparaffin des spez. Gewichtes 0,940 oder auch, wenn man das Chlorparaffin durch 320-370° heiße eisernerne Röhre leitet, und durch diese Weise die Salzsäure aus dem Paraffinmolekül erschöpfend herauspaltet, sodaß ein Olefin-Gemisch entsteht, welches 1,5 - 2 Doppelbindungen pro Durchschnittsmolekül (Jodsahl = 152) enthält. Dieses wird nun zur Polymerisation mit der doppelten Menge eines Vorlauföles verdünnt, welches einer polymerisierenden Behandlung des gleichen hochmolekularen Olefins unter milden Bedingungen entstammt, und zunächst 24 Stunden bei 30-40° in Gegenwart von 3% AlCl<sub>3</sub>, das allmählich zugegeben wird, und 5-6% Zinkoxyd zur Milderung der Reaktion behandelt, dann durch Schleudern von Harz- oder gummiartigen Nebenprodukten befreit, durch Erhitzen bis 300° in eisernen Kolben zu Ende polymerisiert, eventuell nochmals geschleudert und schließlich durch Wasserdampf-Vakuumdestillation auf Zylinderöl getoppt. So wurde ein Flugmotorenöl und daraus ein Heißdampfzylinderöl mit folgenden Eigenschaften gewonnen:

Flugmotorenöl:	Ausbeute 69% Öl > 300°/ Wdpf-Vac. bez. auf hoch- mol. Olefine ohne Vorl. Öl	Heißdampfzylinderöl: Ausbeute: 52 % Öl 320°/Wdpf-Vac. bez. auf Olefine ohne Vorl.-Öl
Viscos. 99	= 3,00E	Viscos. 99 = 17,6°E
38	= 29,7 "	Flpkt. = 330
V.I.	= 112	Stockpkt. = 21
Flpkt.	= 264	Kokstest = 0,9
Stockpkt.	= 25	
Kokstest	= 0,3	

Bislang haben sich diese Ergebnisse noch nicht einwandfrei reproduzieren lassen, da die Ausbeute und Qualität der Öle durch die Beschaffenheit des hochmolekularen Olefins bedingt ist.

3. Wie schon von Dr. Christmann festgestellt wurde, kann man Zylinderöle mit tiefen Stockpunkt erhalten, wenn man die Kondensation von Chlorparaffin mit 1% AlCl<sub>3</sub> an Stelle von Chlorzink bei schnellerem Aufheizen auf 250° unter Crack-Bedingungen durchführt. Bei jenen Versuchen wurden jedoch geringere Ausbeuten (25-30 %) erzielt und die niedriger Viscosität (3-4°E/99) gewonnen, die eine ungenügende Filtrierbarkeit aufweisen. Es wird augenblicklich versucht, die Mängel dieses an sich sehr einfachen Verfahrens durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu beheben.

4. Die ebenfalls vorgeschlagene Propan-Entparaffinierung des fertigen Heißdampfzylinderöles dürfte infolge der beschränkten Löslichkeit der höhermolekularen Anteile des Oles im Propan Schwierigkeiten verursachen.

gez. Bueren

gemeinsam mit Dr. Gesing  
und Dr. Engl.

Hochdruckversuche La 906.  
Dr. BA/B.

Abchrift/KI

865

Ludwigshafen/Rhein, den 31. März 1943

Bemerkungen zur Aktennotiz vom 10.3.43

betr.

Erörterung im Reichsforschungsrat.

Erfolgsversprechende Vorschläge zur Erhöhung der Treibstoffgewinnung bei unserer heutigen Eisenlage können nur auf Verfahren bzw. Umstellungen hinauslaufen, die verhältnismäßig wenig Eisen erfordern. Wie in dem Bericht bereits angedeutet, wird eine ausreichende Möglichkeit in der Verbindung zwischen Schwelung und Hydrierung gesehen. Wie weit die Verhandlungsteilnehmer über den heutigen Stand hinaus

Hochdruckversuche Lu 906.  
Dr. BM/E.

Ludwigshafen/Rhein, den 31. März 1943

Bemerkungen zur Aktennotiz vom 10.3.43

betr.

Zusprechung im Reichsforschungsrat.

Erfolgsversprechende Vorschläge zur Erhöhung der Treibstoffgewinnung bei unserer heutigen Eisenlage können nur auf Verfahren bzw. Umstellungen hinauslaufen, die verhältnismäßig wenig Eisen erfordern. Wie in dem Bericht bereits angedeutet, wird eine ausreichende Möglichkeit in der Verbindung zwischen Schwelung und Hydrierung gesehen. Wie weit die Verhandlungsteilnehmer über den heutigen Stand dieser Verbindung von Schwelung und Hydrierung, insbesondere der gleichzeitigen Hydrierung des Schmelteeres und der Herstellung des Brikettiermittels für die Erzeugung eines qualitativ hochwertigen Kokes unterrichtet sind, entzieht sich meiner Kenntnis, wenigstens ist aus diesen - meines Brachtens aussichtsreichen Weg - nicht verwiesen worden.

Diese Pläne bei der heutigen Eisenlage zu verwirklichen, kann nur in der Weise geschehen, daß bei der Durchführung des Schwelprogramms auf die Verfahren mit dem geringsten Eisenbedarf zurückgegriffen wird unter der Voraussetzung, daß alle anderen an die Schwelung und Schwelprodukte zu stellenden Bedingungen erfüllt werden. Die von Dr. Hofmeister gebrachte Ansicht, daß in erster Linie Rußkohle geschwelt werden sollte und der die Verhandlungsteilnehmer als beachtenswert zugestimmt haben, halte ich nur für bedingt richtig und zwar für die Fälle, in denen der Rußkoks für die Fahrzeuggeneratoren in Frage kommen kann, was mit Rücksicht auf die vorgeschriebene Härte des Fahrzeuggeneratorkokes nur bei der Verwendung von Kohlen mit einigermaßen Backfähigkeit (Backzahl 10 bis 15 O.S.-Methode) zu erreichen ist. Keineswegs kann darauf der Ansicht beigetreten werden, daß bei der Schwelung auf Hausbrandkoks gearbeitet werden soll, denn wenn schon unter den heutigen Umständen überhaupt Eisen freigemacht wird, muß unbedingt der größte Wirkungsgrad auf unser Rüstungspotential erreicht werden. Bei dem bestehenden Mangel an Hochofenkoks, der beispielsweise nur eine 30-prozentige Ausnutzung der Hochofenkapazität in Lothringen und Luxemburg zuläßt, ist es m.E. nicht zu verantworten, wenn im Zusammenhang mit der Schwelteergewinnung nicht gleichzeitig auf einen hochqualifizierten Koks hingearbeitet wird. Es ist sicherlich kein kriegswichtiges Problem, unsere seither auf Gasflammkohle abgestellte Hausbrandversorgung ausgerechnet mitten im Kriege auf Koks umstellen zu wollen, was sogar mit Schwierigkeiten in der Umstellung verbunden sein dürfte, die unter den erschwerenden Kriegsbedingungen ebenfalls beseitigt werden müßten, während auf der anderen Seite die kriegswichtige Produktion der Hochofenkokerstellung unterbleibt. Die Herstellung von Formkoks hat noch den großen Vorteil hinsichtlich der Versorgung der Schwelerei mit Kohle, da hierfür einmal alle Kohlsortimente, vornehmlich die Feinkohle, Verwendung finden können und zweitens der Bereich der Kohlauswahl in Abhängigkeit von der Backfähigkeit ein größerer ist als bei der Rußkohleschwelung.

Eine weitere wichtige Anwendung der Schmelzei, wobei verhältnismäßig wenig Eisen notwendig wird, ist die der Verschmelzung bei Kraftwerken. Der Eisenverbrauch beläuft sich hierbei auf etwa 1/4 des bei den Spülgasöfen notwendigen Eisenbedarfes.

Es ist verwunderlich, daß - wenn derartige Ausschlässe zusammenkommen - nicht auch die wirklichen Fachleute gehört werden, damit eine Urteilsbildung für die Entwicklung überhaupt von Wert ist. Die Herstellung von großstückigen Koks für Hochofen und Wassergasgeneratoren ist neben dem Fahrzeuggeneratorkoks sicherlich das verdringlichste Problem im Zusammenhang mit der Schmelzung und Schmelzeerzeugung; unter den heutigen Umständen kann die Eisenzuteilung überhaupt nur unter dieser Voraussetzung verantwortet werden. Es ist verwunderlich, daß man auch im Reichsamt trotz meiner wiederholten Hinweise auf die Problemstellung die Entwicklungsrichtung ebenfalls noch nicht erkannt hat, und auch dort Wege eingeschlagen werden, die nicht zur bestmöglichen Stärkung unserer Rüstungswirtschaft beitragen.

Folgende Vorschläge wären zu diskutieren:

- 1). Schmelzung von Saarkohle oder lothringer Gasflamkohle in Form von großformatigen Briquets, die unter Erzeugung von anhydrierter Kohle hergestellt werden, wobei der Schmelzeunter Zusatz von Kohle bei gleichzeitiger Bildung von anhydrierter Kohle, die als Briquetiermittel in dem Prozeß benutzt wird, hergestellt wird. Hierbei geht Schmelze in die Hydrierung bzw. kann teilweise auch anders aufgearbeitet werden, und der Koks geht in die Eisenhüttenindustrie. Beide Endprodukte stellen demnach außerordentlich kriegswichtige Erzeugnisse dar.

Für die Verschmelzung kann hierbei das billigste Schmelzverfahren - das Spülgas-Verfahren - Verwendung finden, so daß der Mehrbedarf an Eisen für die zusätzliche Hydrierung verhältnismäßig klein bleibt, gegenüber den Schmelzanlagen mit Aufschmelzung, die mit Rücksicht auf die verhältnismäßig einseitige Schmelzeerverwendung heute zur Anwendung gelangen sollen.

- 2). Es wäre nachzuprüfen, ob nicht durch Verarbeitung des Schmelzeers mit Kohle neben Mittelöl, Briquetiermittel hergestellt werden kann, das für Briquetierzwecke Verwendung finden könnte, wodurch Peoh für Hydrierzwecke oder Elektrodenkoks freigemacht werden könnte.
- 3). Weitere Anwendung der Vorschalterschmelzung bei Kraftwerken.

gez. Bähr

SECRET

Information given under authorization of the  
Schmelze.  
a report on production of hydrocarbon catalysts  
Schmelze.

Page Nos. 7 - 269



# REINWAFFEN

Abchnitt/K1

Vierteljahresabschluss über Erhaltenen Stoffe Kohlen.

(Stand am 1. April 1943)

**Kohlekammern.**

Verwendeter Kontakt: Zinn als Zinnoxalat (57 t Zinnoxalat)  
Blei als Bleiacetat (54 t Bleiacetat)

Verbrauchte Kontaktmaterialien I. Quartal 1943: 37,8 t Zinnoxalat  
122,15 t Bleiacetat

Bestand am 1. April 1943 (obvorrat): 14,7 t Zinnoxalat  
107,9 t Bleiacetat

Voraussichtlicher Bedarf im 2. und 3. Quartal 1943:

April	May	June	2. Quartal zus.	Juli	August	3. Quartal zus.	t Zinnoxalat	t Bleiacetat
11	11	11	33	11	11	33		
44	44	44	132	44	44	132		
entsprechend:								
6.27	6.27	6.27	19.81	6.27	6.27	19.81	t Zinnoxalat	
23.76	23.76	23.76	71.28	23.76	23.76	71.28		t Bleiacetat

**Benzin-Kammern.**

Kammer			10 A			10 B			11			12		
1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
obm. Kat.-Volumen														
8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
6434	6434	6434	5058	5058	5058	6434	6434	6434	5058	5058	5058	6434	6434	6434
Füllung														
			7846	7846	7846				7846	7846	7846			
			250	250	250				250	250	250			
t Kontakt														
	6.8	6.8	19.9	7.5	7.5				20.7	20.3	7.0	19.7	20.8	7.5
Lebensalter am 1.4.43														
= Betriebstage														
	157	157	335	40	199	298	365	355	565	565	117	90		

zu 3283

b) Gebrauchte, noch verwendungsfähige Kontakte:

	5058	6108	6434	7019	7360	7360L (7935)	7846 W250
Bestand am 1.1.43	-	-	12.7	-	-	-	1.0
Zugang	-	-	-	-	-	-	-
Abgang	-	-	-	-	-	-	-
Bestand am 1.4.43	-	-	12.7	-	-	-	1.0

c) Verbrauchte Kontakte:

	5058	6108	6434	7019	7360	7360L (7935)	7846 W250
Bestand am 1.1.43	-	-	12.8	27.4	14.4	-	-
Zugang am 20.1.43 Ka 12 (Staub) a. Ofen 1+2	1.5	-	-	-	-	-	-
Abgang	-	-	-	-	-	-	-
Bestand am 1.4.43	1.5	-	12.8	27.4	14.4	-	-

Lebensdauer von 5058 geschätzt auf 600 Betriebstage  
 " " 6434 " " 350  
 " " 7846 " " 350  
 " " W250 " " "

Voraussichtlicher Bedarf im 2. Quartal 1943:

- 1.) 5058
- 2.) 6434
- 3.) 7846 W250 8 Stk für Ofen 3 Kammer 11, (In Lu bereits im März bestellt)

Buer-Schölvén, den 1. April 1943 Kl.-

...er ... ..  
... ..  
... ..

... ..  
... ..  
... ..

... .. 576 - 577

Abt. I K FM/Ks.

Berlin, den 2. April 1943

Vergleich

den Kohle- und Eisenaufwandes für die Erzeugung von:

u. 100 000 t Flugbenzin } über eine Steinkohlenhydrierung.  
 u. 25 000 t Treibgas } bzw.

u. 100 000 t Flugbenzin } sowie 912 000 t überschuss-Schmelz-  
 u. 15 000 t Treibgas } koks über eine Steinkohlenschmelzung  
 mit Hydrierung des Schmelteers.

1.) Spezifische Zahlen bei der Schwelung. (Lurgi-Spülgasverfahren)

Schmelzkoks-Ausbeute	72,5%
Teer-Ausbeute (bezogen auf Steinkohleeinsatz)	10 %
Flibiausbeute (bezogen auf Schmelteer)	67,5%
Heizgasbedarf pro kg Kohledurchsatz	200 WE
Überschussgas pro kg Kohledurchsatz	400 WE
Energiekohlebedarf für 1 Mio Steinkohlen	25 000 t
Kohleheizwert	7 000 WE
Teerheizwert	8 500 WE
Koksbedarf pro 1000 m <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	0,75 t

2.) Spezifische Zahlen für die Hydrierung des Schmelteers.

Wasserstoffverbrauch	2100 m <sup>3</sup> je t Flibi
Energiekohle	0,95 t " " "
Wasserstoffbedarf (bez. a. Hydrierkohle)	3200 m <sup>3</sup> " " "
Energiekohle bei Kohlehydrierung	1,0 t " " "

3.) Gesamt-Kohlebedarf bei Schwelung v. Steinkohle u. Hydrierung des Schmelteers.

Aus den o.a. spezifischen Zahlen: Wasserstoffbedarf, Teerausbeute und Schmelzkoksausbeute ergibt sich ein Einsatz an Schmelzkohle von 1,48 Mio t in die Schmelzerei. Der Energie-Kohlebedarf für die Schwelung beträgt 37 000 t, für die Hydrierung 95 000 t, sodass sich für Schwelung u. Hydrierung zusammen ein Gesamtkohleeinsatz von 1,612 Mio t ergibt. Diese 1,612 Mio t auf Schwelung und Hydrierung umgelegt, entsprechend der Kohleäquivalenten der einzelnen Endprodukte, ergibt für die Teerhydrierung ein: Bedarf von 482 000 t Kohle und für überschusskoks und -Gas, die weiteren Verbrauchern zur Verfügung stehen, 1,13 Mio t. Also rd. 30% der Gesamtkohle für Flibi und Treibgas und 70% der Gesamtkohle f. überschusskoks u. -Gas.

Die Aufteilung der 482 000 t Kohle für die Teerhydrierung ergibt folgende Kohleäquivalente:

für Teer	202 000 t	
" Koks f. Wasserstoff	174 000 t	
" Energiekohle	106 000 t	482 000 t

Die Aufteilung der Restkohle ergibt:

für überschusskoks	1 034 500 t	
" überschussgas	95 500 t	1 130 000 t
		zus. 1 612 000 t

In diesen Mengen sind 26 000 t Energiekohle enthalten, die anteilmässig aus der Energiekohle f. d. Schwelung auf die beiden letzten Produkte entfallen.

Aus diesen Restkohlenmengen erhält man 912 000 t Überschuss-Schmelzkohle und 592 x 109 t Überschussgas für andere Verbraucher. Die Umrechnung der Kohleneinsatzmengen auf die aus der Schmelzung austretenden Produkte Teer, Gaskoks und Überschussgas erfolgte nach dem Caloriengehalt. Die Summe der Calorien gleich 100 gesetzt, ergibt folgende Aufteilung des Kohleneinsatzes:

Teer	13,7%
Koks	80,8%
Überschussgas	6,5%

zus.	100,0%
daraus errechnet sich ein Urkohlenwert für Teer mit	208 000 t
für Schmelzkoks	1 213 000 t
für Berggas	95 500 t
zus.	1 517 000 t

Die insgesamt in die Hydrierung eingesetzt werden. Aus dem Kohlenwert von 1 213 500 t für Schmelzkoks gehen in die Hydrierung 179 000 t für Wasserstoff (Kohlenwert). Der Kohlenwert für den Überschusskoks ist demnach 1 034 500 t. Da in der Hydrierung 11 000 t Energiekohle aus der Schmelzung enthalten sind, wurden diese anteilmässig von Teer und von Koks abgesetzt und der Energiekohle zugeschlagen.

4.) Hydrierung von Steinkohlen.

Infolge der höheren Koksbeute gegenüber der Annahme von 24. März erniedrigt sich die Schmelzkohle von 320 000 t auf 306 000 t, gleichzeitig erhöht sich die Berggasbeute von 29 000 auf 30 600 t, dadurch verringert sich der Wasserstoff von 300 Mio auf 297 Mio m<sup>3</sup>. Der Koks geht anteilmässig von 225 000 auf 222 000 t zurück. Das Überschussgas ergibt mit der spezifischen Zahl von 400 ME pro kg Kohle 122,2 x 109 m<sup>3</sup>. Der Steinkohlebedarf für die kleine Schmelzung wurde zunächst proportional geschätzt, infolge der kleinen Anlage aber von 7700 t Kohle auf 10 000 t Kohle erhöht, dadurch erhöht sich der Gesamtsteinkohlebedarf bei der Hydrierung auf 110 000 t und der Steinkohlebedarf geht auf 534 000 t zurück. Die Kohleneinteilung entsprechend der Calorienzahl ergibt

für Treibstoff	554 000 t	davon 444 000 für Klibi
für Überschussgas	30 000 t	und 110 000 für Treibgas
zus.	584 000 t	

5.) Eisenbedarf.

Der Eisenbedarf für die Teerhydrierung wurde erhöht auf 60 000 t, für die Kohlehydrierung blieb er mit 100 000 t unverändert. Die Anlagen sind in beiden Fällen weggefallen. Der Eisenbedarf für die komplette Dargi-Spülgas-Schmelzei ist nach übereinstimmenden Angaben der Mineralölbaugesellschaft und von Herrn Dr. Oetken mit 15000 t Eisen für 1 Mio t Koksersatz einzusetzen. Es ergibt sich also für die grosse Schmelzei ein Eisenbedarf von 22 200 t, für die kleine von 4600 t, wobei bei letzterer ein Zuschlag für die kleine Anlage von 50% über den proportionalen Satz gemacht wurde. Hierzu kommt noch bei der grossen Schmelzei für Kraftwerk ein Bedarf von 4200 t Eisen, bei der kleinen von 900 t Eisen. Für den Eisenbedarf des Bergbaus wurde von der Annahme ausgegangen, dass für die kombinierte Schmelzung und Hydrierung nur 30% der Gesamtkohlen benötigt

werden, während die restlichen 70% dem allgemeinen Verbrauch zur Verfügung stehen, der diese Menge an sich benötigt, gleichgültig ob er sie direkt oder über die Steinkohlenschmelzung als Kohle-Veredelungsverfahren erhält. Andererseits ist die Steinkohlenhydrierung ein neuer Verbraucher, der zusätzlich mit Kohlen befrachtet werden muss und deshalb auch voll mit dem Eisen zu beladen ist, das der Bergbau für den Ausbau der zusätzlichen Förderung benötigt. Es spezifische Zahl wurde für den Eisenbedarf zur zusätzlichen Kohleförderung 25 000 t Eisen für 1 Mio t Koks angenommen. Dies ergibt im Falle der Steinkohlenhydrierung 14 600 t Eisen, im Falle der kombinierten Schmelzung und Hydrierung 12 100 t Eisen.

Eisenbedarf:

Schmelzung + Teerhydrierung	Steinkohlenhydrierung
Bergbauanteil 12 100 t	Bergbau 14 600 t
Schmelzei 22 200 t	Schmelzei 7 500 t
	Kraftwerks 1 200 t
	Hydrierung 100 000 t
	zus. 123 300 t
	30% f. Klibi u. Treibgas 6800 t
	7920 t
	u. 70% f. Überschusskoks u. -gas ergibt 15540 t
	2940 t
	18480 t
Hydrierung 62 000 t	
zus. 100 000 t	

TITLE PAGE

XVI. Hochdruckverfahren Laboratorien: Miscellaneous  
Office Reports and Papers. Folder No:  
3-15/II-E-3.

Über Reduktionsgleichgewichte, Fluorwasserstoff-  
partialdrücke von Fluoriden in Hinblick auf deren  
katalytische Wirkung.

Reduction equilibria hydrogen fluoride partial  
pressures of fluorides with regard to their  
catalytic action.

Ann. No. 873 + 885

Über Reduktionsgleichgewichte (Fluorwasserstoffpartialdrucke)  
von Fluoriden im Hinblick auf deren katalytische Wirkung.

1. Teil: Übersicht über den Zusammenhang zwischen der  
Stellung der mit Fluor verbundenen Elemente  
im periodischen System und deren Reduktions-  
gleichgewichte (Fluorwasserstoffpartialdruck)  
(im wesentlichen bearbeitet von H. Fromherz).

Zusammenfassendes Ergebnis.

Man ersieht aus der Tabelle 1 (Abschnitt 4, Seite 4), daß gemäß des Satzes im Abschnitt 3 (Seite 4) die Alkali- Erdalkali- Fluoride und Aluminiumfluorid bei weitem zu stabil sind, um die für eine katalytische Wirkung erforderliche HF-Menge ( $p = \text{ca. } 10^{-3} \text{ at}$ ) abzugeben. Dagegen sind alle übrigen Metallfluoride mit Ausnahme von Manganfluorid und wahrscheinlich von Vanadinfluorid in der Lage, den erforderlichen HF-Partialdruck ( $10^{-3} \text{ at}$ ) zu erzeugen; das gleiche gilt auch noch, wenn diese Metallfluoride noch weiter sekundär in Doppelsalzen gebunden sind. Nur das  $\text{ZnF}_2$  bildet ver mütlich eine Ausnahme; es hat zwar als gewöhnliches Fluorid noch einen genügenden HF-Druck, als Doppelsalz aber wohl nicht mehr. Die letztere Aussage liegt an der Fehlergrenze.

Je kleiner die Äquivalent-Bildungswärme der Metallfluoride gegenüber der Grenze 92,5 kcal bzw. 85 kcal ist (vgl. Abschnitt 3, Seite 4), desto höher ist ihr HF-Druck, desto schneller wird aber auch die Fluor-Reserve des Kontaktes verbraucht und desto schneller klingt der Kontakt ab, wenn die Arbeitshypothese (Abschnitt 1) richtig ist.

Am vorteilhaftesten sind demnach solche Stoffe bzw. deren Doppelsalze als Kontakte deren Äquivalent-Bildungswärme nicht zu weit von 92,5 bzw. 85 kcal abliegt, wie  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ , eventuell  $\text{ZnF}_2$ . Dann beträgt die Haltbarkeit der Kontakte mindestens 3-4 Monate (vgl. Abschnitt 1).

- la -

Wie eine entsprechende Rechnung für die Chloride zeigt, liegt die Grenze zwischen denjenigen Chloriden, die einen genügenden HCl-Druck haben und denen, die einen zu kleinen HCl-Druck haben sowohl für die Salze wie für die Doppelsalze etwa in der gleichen Stelle. Der HCl-Druck entsprechender Salze ist nicht ganz eine Zehnerpotenz höher. Das bedeutet insbesondere, dass das Zinkchlorid  $\text{ZnCl}_2$ , auch in Doppelsalzbildung als vorteilhafter, haltbarer Kontaktkomponente in Frage kommt.



1. Einleitung.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Deutung der katalytischen Wirkung der Fluoride und Fluordoppelsalze als Kontakte der Hochdruck-Hydrirung. Eine dieser Möglichkeiten ist die, daß laufend abgespaltenes HF in der an den Kontakt grenzenden Gasphase katalytisch wirkt. Im Hinblick auf die wichtigste Katalysator-Wirkung von HF, nämlich als Polymerisationskatalysator, wird man in erster Linie daran denken, daß HF auch hier polymerisierend wirkt.

Man kann zum Beispiel daran denken, daß das laufend vom Kontakt (Träger + Salz) in die Gasphase abgegebene HF die Polymerisation von gespaltenen (ungesättigten) Kohlenwasserstoffbruchteile zu verzweigten Ketten in der an den Kontakt grenzenden Gasphase vermittelt, und dadurch die weitgehende Polymerisation der Kohlenwasserstoffbruchteile an der Kontakt-Oberfläche selbst und damit eine vorzeitige Verkrustung und Leistungsminderung des Kontaktes (Trägers) verhindert oder zurückdrängt.

Wie dem auch sei, es erhebt sich die Frage, welche Fluoride und Fluordoppelsalze haben einen genügend hohen HF-Partialdruck unter Reaktionsbedingungen, um überhaupt als HF-Katalysatoren gelten zu können.

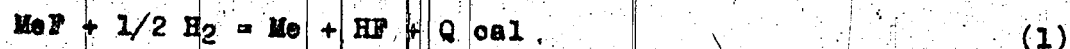
Da Fluoride (z.B.  $\text{BF}_3$ ) noch in einer Konzentration von  $10^{-7}$  Mol katalytisch wirksam sind, so wird man nicht fehl gehen, wenn man fordert, daß Fluoride einen Partialdruck an HF von mindestens ca.  $10^{-3}$  at in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre von ca. 100 at Druck haben sollen, um noch katalytisch zu wirken; das entspricht nämlich einer Konzentration von  $\frac{10^{-3}}{100} = 10^{-5}$  Mol, also 2 Zehnerpotenzen mehr als die obige Angabe, um sicher zu gehen. Andererseits bedeutet die dauernde Einstellung eines Gleichgewichtsdruckes von  $10^{-3}$  at HF bei einer Leistung von 0,5 kg/Ltr./h und einem Verhältnis Gas (cbm) : Produkt (kg) = 2 : 1 bei 100 at  $\text{H}_2$ -Druck, daß stündlich  $\frac{1}{100}$  l HF (Normal-Bedingungen) von 1 Ltr. Kontakt abgegeben werden, also in 2000 h = ein Vierteljahr etwa 1 Mol = 20 gr HF. Da 1 Ltr. Kontakt = ca. 750 gr etwa 10% 75 gr Fluor enthält, genügt der Fluorgehalt, um eine unverminderte Leistung des Kontaktes für den angenommenen Mechanismus für mindestens 1/4 Jahr zu gewährleisten.

2. Angenäherte Berechnung der Reduktionsgleichgewichte.

Die Frage lautet nach obigen Ausführungen:

Welche Fluoride haben unter Reaktionsbedingungen (größenordnungsmäßig 100 at H<sub>2</sub>-Druck, 450°C) einen HF-Druck von mindestens 10<sup>-3</sup> at.

Die Reaktionsgleichung lautet:



Me = 1 Mol eines mit Fluor verbundenen einwertigen Metalls bzw. 1 Äquivalent eines mit Fluor verbundenen mehrwertigen Elementes.

Q = bei der Reaktion entwickelte molare bzw. Äquivalent-Wärmetönung.

Die Gleichgewichtskonstante K<sub>p</sub> lautet  $K_p = \frac{p_{\text{HF}}}{p_{\text{H}_2}}$  (p in at) (2)

Nach der Nernst'schen Näherungsformel wird

$$\lg K_p = \frac{Q}{4,57 (273 + 450)} - 1/2 \cdot 1,75 \lg (273 + 450) + 1/2 \cdot 1,6 \cdot 2,8 \quad (3)$$

wenn man als konventionelle chemische Konstante für HF (extrapoliert) 2,8 einsetzt.

Gleichung (3) ergibt ausgerechnet

$$\lg K_p = \frac{-Q}{3304} - 4,5 \quad (3a)$$

Damit  $p_{\text{HF}} \geq 10^{-3}$  at bei  $p_{\text{H}_2} = 100$  at ist, muß nach (2)  $K_p \leq$

$$\frac{100}{10^{-3}} = 10^4 \text{ sein, also } \lg K_p \leq 4 \quad (4)$$

Einsetzen von (4) in (3a) ergibt

$$4 \leq \frac{-Q}{3304} - 4,5 \quad (5)$$
$$Q \geq -78,5 \cdot 3304 = -258100 \text{ cal}$$

Q setzt sich zusammen aus den Äquivalent-Bildungswärmen B der Komponenten der Gleichung (1) in folgender Weise:

$$Q = B_{HF} - B_{MeF} \quad (6)$$

Da  $B_{HF} = 64\,400$  cal ist, wird

$$- 28\,100 \leq 64\,400 - B_{MeF}$$

$$B_{MeF} \leq 92\,500 \text{ cal} \quad (7)$$

Die Wärmetönung bei der Bildung von Doppelfluoriden aus Einfach-Fluoriden beträgt etwa 7000 bis 8000 cal pro Äquivalent.

Ist also das betreffende Metallfluorid noch in Bindung mit einem anderen stabilen Fluorid, z.B.  $KF$ ,  $CaF_2$  nach der Formel  $(MeF_2K)_2$  verbunden, so gilt als Bedingung demnach

$$B_{MeF} \leq 92\,500 - 7\,000 = \underline{85\,000 \text{ cal.}}$$

### 3. Ergebnis der Rechnung.

Damit ein Metallfluorid bei  $450^\circ$  und  $100$  at  $H_2$ -Druck einen für eine katalytische Wirkung nötigen Mindest-HF-Druck von ca.  $10^{-3}$  at besitzt, muß die Äquivalent-Bildungswärme des Metallfluorids gleich oder kleiner als + 92,5 koal, und wenn das Metallfluorid noch sekundärer als Doppelfluorid gebunden ist, gleich oder kleiner als + 85 koal sein. Der HF-Gleichgewichtsdruck steigt proportional mit der Wurzel aus dem  $H_2$ -Druck, also beim Übergang von  $100$  zu  $200$  at  $H_2$  von  $10^{-3}$  at nur auf  $1,4 \times 10^{-3}$  at.

### 4. Bildungswärme einiger Metallfluoride.

Tabelle 1.

Stoff	Bildungswärme in Koal	
NaF	136,6	$1/2 SnF_2$ (75)
KF	134,5	$1/4$ Germanium-tetrafluorid (<95)
$1/2 MgF_2$	132,2	
$1/2 CaF_2$	145,1	
$1/3 AlF_3$	110,5	$1/3 SbF_3$ 72
$1/3 AgF_3$	46,7	$1/3 VF_3$ (<95)
$1/2 CuF_2$	(80)	$1/3 CrF_3$ 77
$1/2 ZnF_2$	(90)	$1/2 MnF_2$ (95-100)
$1/2 CdF_2$	(80)	$1/2 FeF_2$ (82)
		$1/2 CoF_2$ (80)
$1/2 PbF_2$	78	$1/3 FeF_3$ 70-75
		$1/2 NiF_2$ 79

## 2. Teil: Die genauere Berechnung einiger Reduktionsgleichgewichte von Fluoriden (im wesentlichen bearbeitet von L. v. Müffling).

Zur Gleichgewichtsberechnung gehen wir aus von der für heterogene Gleichgewichte besonders geeigneten Formel:

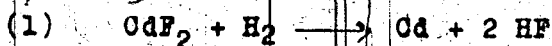
$$\log K_p = - \frac{q_{298}}{4,57 T} + \frac{S_{298}}{4,57}$$

Für einige Metallfluoride sind die entsprechenden Daten bei  $25^\circ C$  von Jellinek u. Jahn-Held (Z. Elektrochem. 42 (1936), 401) ermittelt aus EMK-Messungen an wässrigen Fluoridketten.

So ist z.B. angegeben für  $CdF_2$ :

$$\begin{aligned} \text{Bildungswärme } q_{298} &= 162,5 \text{ koal/Mol} \\ \text{Entropie } S_{298} &= 31,5 \text{ cal/Grad/Mol (mit dem neuen Wert von } 48,2 \text{ cal/Grad für die Entropie des } F_2 \text{).} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für die Reaktion:



mit der Bildungswärme von

$$HF = 64,0 \text{ koal (Blowhowsky u. Rossini Thermochemistry S. 21)}$$

und den Entropiewerten für

$$\begin{aligned} HF &= 44,55 \text{ cal/Grad} \\ Cd &= 12,4 \\ H_2 &= 31,2 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{nach Landolt - Börnstein} \\ \text{3. Ergänzungsband, 3. Teil} \end{array}$$

für die Reaktion (1) die Wärmetönung von  $q_{298} = - 34,5 \text{ koal}$  und eine Entropieänderung von  $\Delta S_{298} = 38,7 \text{ cal/Grad}$ .

Beim Einsetzen in die obige Formel erhalten wir:

$$(1a) \quad \log K_p = \log \frac{P_{HF}^2}{P_{H_2}} = - \frac{7550}{T} + 8,46$$

Das Reduktionsgleichgewicht wurde gemessen von Jellinek u. Rudat (Zeitschrift anorgan. u. allgem. Chem. 175 (1928), 281).

Sie fanden als Gleichgewichtswerte:

Das Reduktionsgleichgewicht wurde gemessen von Jellinek u. Rudat-  
(Zeitschrift anorgan. u. allgem. Chem. 175 (1928), 281).

Sie fanden als Gleichgewichtswerte:

$\log \frac{P^2_{HF}}{P_{H_2}}$	bei	673° abs.	-	2,74
		773° "	-	1,37
		873° "	-	0,22

Nach unserer Gleichung (1a) ergibt sich:

für 673° K	$\log \frac{P^2_{HF}}{P_{H_2}}$	=	-	2,74
773° K	"	=	-	1,31
873° K	"	=	-	0,18

Die Werte stimmen fast vollständig überein.

Für die Bildungswärme von  $NiF_2$  finden wir 157,5 koal (Bachowsky  
u. Rossini S. 85)

Die Wärmetönung der Reaktion



beträgt daher  $q_{298} = -29,5$  koal.

Die Entropie von Ni ist 7,12 cal/Grad,

die von  $NiF_2$  errechnen wir aus einer Näherungsformel für die  
Entropie der Metall-Halogenide  $Me Hal_x$  (Landolt - Börnstein  
3. Erg.-Band, 3. Teil)

$$S_{298} = \frac{3}{2} R (\ln A_{Me} + x \ln A_{Hal}) - 0,94 (1 + x)$$

(R = Gaskonstante,  $A_{Me}$  = Atomgewicht des Metalls,  $A_{Hal}$  das des  
Halogens). Diese Formel ergibt z.B. für das oben behandelte  
 $CdF_2$  einen Wert von 28,8 gegen den experimentell bestimmten  
Wert von 31,5. Nehmen wir an, die Formel würde die Entropie  
auf  $\pm 2$  cal/Grad richtig liefern, so erhalten wir damit für  
 $NiF_2$ :  $S_{298} = 26,8 \pm 2$  cal/Grad.

Die Entropieänderung bei der Reaktion (2) ergibt sich damit zu

$$\Delta S_{298} = 38,2 \pm 2$$

und wir erhalten für das Gleichgewicht

$$(2a) \log K_p = \log \frac{P_{HF}^2}{P_{H_2}} = - \frac{6450}{T} + 8,36 \pm 0,44$$

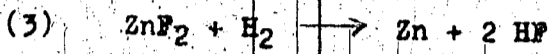
Eine Gegenüberstellung der berechneten Werte mit den Messungen von Jellinek u. Rudat (l.c.) an  $NiF_2$  zeigt für das Gleichgewicht die Werte:

	gemessen	ber. nach Gl. (2a)
bei 573° abs.	- 2,48	- 2,88 ± 0,44
673° "	- 0,86	- 1,22 ± 0,44
773° "	+ 0,32	+ 0,02 ± 0,44

Auch diese Werte stimmen innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen mit den experimentell bestimmten überein und zeigen die Anwendbarkeit der obigen Formel.

Als weiteres Beispiel betrachten wir  $ZnF_2$ .

Für die Bildungswärme finden wir bei Jellinek-u. Jahn-Held (l.c.) 172,7 kcal. Die Wärmetönung der Reaktion



wird damit  $q_{298} = - 44,7$  kcal

die Entropie von Zn ist 10,0 cal/Grad, die von  $ZnF_2$  nach der Näherungsformel  $27,2 \pm 2$ .

Für das Gleichgewicht erhalten wir daher in diesem Falle

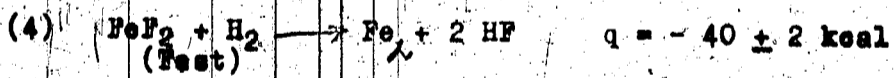
$$(3a) \log K_p = \log \frac{P_{HF}^2}{P_{H_2}} = - \frac{9780}{T} + 8,9 \pm 0,44$$

das ergibt für

T	log $K_p$ berechn.	gemessen
773° absol.	- 3,75 ± 0,44	- 3,03
873° "	- 2,3 ± 0,44	- 2,35
973° "	- 1,2 ± 0,44	- 1,29
1023° "	- 0,7 ± 0,44	- 0,81

Auch hier stimmen berechnete und gemessene Werte gut überein, wenn man von dem Wert bei 773° absieht. Allerdings fällt hier der gemessene Wert aus der Reihe der übrigen Messwerte heraus. Trägt man mit Hilfe der anderen Messwerte eine logarithmische Gerade auf, so findet man auf dieser Geraden bei 773° den  $\log K_p$  - Wert - 3,7, der auch mit dem berechneten fast völlig übereinstimmt.

Für  $FeF_2$  finden wir als Bildungswärme angegeben (Bichowsky u. Rossini S. 90) 158 kcal und zwar gilt dieser Wert für die flüssige Verbindung. Setzen wir die Schmelzwärme in Analogie zu ähnlichen Halogeniden (z.B. von Al, Ga usw.) mit etwa  $10 \pm 2$  kcal an, so erhalten wir als Wärmetönung der Reaktion:



Die Entropie von Fe (s) ist 6,6 cal/Grad (Landolt-Börnstein 3. Erg.-Band) für die Entropie von  $FeF_2$  erhalten wir aus unserer Näherungsgleichung  $S_{298} = 26,7 \pm 2$  cal/Grad. Daraus ergibt sich für die Reaktion (4) eine Entropieänderung von

$$\Delta S_{298} = 37,7 \pm 2 \text{ cal/Grad}$$

Wir erhalten in diesem Falle für das Gleichgewicht

$$(4a) \log \frac{P_{HF}^2}{P_{H_2}} = - \frac{40000 + 2000}{4,57 T} + 8,25 \pm 0,44$$

Eine Gegenüberstellung der nach dieser Gleichung berechneten Werte mit den von Jellinek u. Rudat gemessenen für

	log $K_p$ berechn. nach Gl. 4a	gemessen
773° K	- 3,0 ± 1,0	- 2,78
873° K	- 1,75 ± 0,9	- 2,02
973° K	- 0,75 ± 0,9	- 1,23

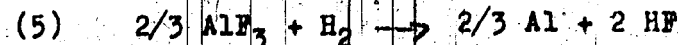
zeigen auch hier Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Von Jellinek u. Rudat (l. o.) wurden ferner gemessen die Reduktionsgleichgewichte bei folgenden Reaktionen:

Reaktion	T	$\log \frac{P_{HF}^2}{P_{H_2}}$
$CoF_2 + H_2 \rightarrow Co + 2HF$	573 ° K	- 3,53
	673 " "	- 1,96
	773 " "	- 0,77
	873 " "	+ 0,44
$2 FeF_3 + H_2 \rightarrow 2 FeF_2 + 2 HF$	623 ° K	- 3,06
	723 " "	- 1,71
	823 " "	- 0,52
$2 CrF_3 + H_2 \rightarrow 2CrF_2 + 2HF$	673 ° K	- 3,08
	773 " "	- 1,90
	873 " "	- 0,92
$CrF_2 + H_2 \rightarrow Cr + 2 HF$	873 ° K	- 3,70
	973 " "	- 3,02
	1073 " "	- 2,56
$MnF_2 + H_2 \rightarrow Mn + 2 HF$	873 ° K	- 4,96
	873 " "	- 4,43
	1073 " "	- 3,99

Bei allen diesen Fluoriden liegen die Gleichgewichtskonstanten bei den Reaktionstemperaturen der Hochdrucköfen (400 - 500° C) zwischen etwa  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$ . Bei  $H_2$ -Partialdrucken von etwa 200 atm liegen dann im Gleichgewicht HF-Partialdrücke von mindestens 0,2 - 0,4 atm vor, entsprechend 1-2 Promille vom  $H_2$ -Druck.

Vergleichen wir damit das Reduktionsgleichgewicht z.B. von  $AlF_3$ , so finden wir aus der Bildungswärme des  $AlF_3$  329 kcal (Bichowsky u. Rossini S. 106) für die Reaktion



Die Wärmetönung  $q_{298} = - 91 \text{ kcal.}$

Für die Entropie des  $AlF_3$  finden wir nach der Näherungsformel  $32,4 \pm 2$  cal/Grad, die des Al ist  $6,54$  cal/Grad. Daher ist die Entropieänderung bei Reaktion (5)  $\Delta S_{298} = 40,7 \pm 2$  cal/Grad.

Die Formel für die Gleichgewichtskonstante lautet damit

$$(5a) \log \frac{P_{HF}^2}{P_{H_2}} = - \frac{91\,000}{4,57 \cdot T} + 8,9 \pm 0,44$$

Für  $500^\circ C$  finden wir daraus den Wert  $\log K_p = -16,9 \pm 0,44$ , ein Wert der viele Größenordnungen unter den für die oben aufgeführten Fluoride liegt. Der HF-Gleichgewichtsdruck würde hier unter Ofenbedingungen 7 Zehnerpotenzen niedriger liegen als bei den obigen Verbindungen.

Zum Schluß betrachten wir noch die Verhältnisse für die gasförmigen Fluoride  $CF_4$ ,  $BF_3$  und  $SF_6$ .

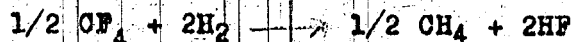
Die Bildungswärmen betragen:

$CF_4$	163	koal/Mol	(Bichowsky u. Rossini)
$BF_3$	257	"	"
$SF_6$	262	"	"

Die Normalentropien sind nach Eucken und Schröder (Z. phys. Chem. B. 41, 307 (1938))

	3 298	
$CF_4$	62,8	} cal/Grad/Mol
$BF_3$	61,1	
$SF_6$	69,3	

Für die Reaktion:



ergibt sich mit der Bildungswärme von  $CH_4 = 18,2$  koal/Mol die Wärmetönung

$$Q_{298} = + 55,6 \text{ koal}$$

mit der Entropie des  $CH_4$   $44,4$  cal/Grad

$$\Delta S_{298} = + 17,4 \text{ cal/Grad}$$

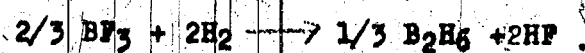
Daher erhält man  $\log \frac{P_{HF}^2 \cdot P_{CH_4}}{P_{H_2}^2 \cdot P_{CF_4}^{1/2}} = + \frac{55600}{4,57 \cdot T} + 3,8$

bei  $500^\circ C$  den Wert  $\log K_p = + 19,55$ , das heißt praktisch vollständige Umsetzung zu  $CH_4$  und HF.

bei 500° den Wert  $\log K_p = + 19,55$ , das heist praktisch vollständige Umsetzung zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{HF}$ .

- 11 -

Für  $\text{BF}_3$  lautet die entsprechende Gleichung:



Die Bildungswärme von  $\text{B}_2\text{H}_6$  beträgt  $44 \pm 3$  kcal (Roth u. Bürger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 48 (1937))

die Entropie  $55,3$  cal/Grad (Anderson u. Burg, Journ. chem. Phys. 6, 586 (1938)).

Für die obige Reaktion erhalten wir damit:

$$q_{298} = - 28,8 \pm 1 \text{ kcal}$$

$$\Delta S_{298} = + 4,3 \text{ cal}$$

Für das Gleichgewicht

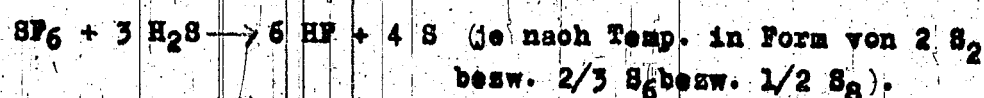
$$\log \frac{P_{\text{HF}}^2 \cdot P_{\text{B}_2\text{H}_6}^{1/3}}{P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{BF}_3}^{2/3}} = - \frac{28,80 \pm 1000}{4,57 \cdot T} + 0,93$$

bei 500° :  $\log K_p = - 7,2 \pm 0,5$ .

Setzen wir auf 200 atm  $\text{H}_2$ , 1 atm  $\text{BF}_3$  zu, so ist im Gleichgewicht der  $\text{HF}$ -Partialdruck 0,1 atm, also in derselben Größenordnung wie bei den edleren Metallfluoriden.

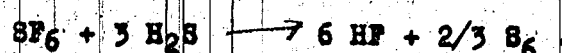
Beim  $\text{SF}_6$  ergibt sich unmittelbar aus der Bildungswärme, daß für die Überführung in  $\text{HF}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  die Wärmetönung stark positiv und damit das Gleichgewicht vollständig auf Seiten der letzteren Verbindungen liegen wird, da gleichzeitig eine Entropievermehrung auftritt.

Von Interesse ist hier noch die Reaktion:



Bei 500° C, für welche Temperatur wir wieder das Gleichgewicht errechnen wollen, liegt der Schwefel in Form von  $\text{S}_6$ -Molekülen vor.

Die Reaktionsgleichung lautet damit:



- 12 -

Die Bildungswärme von  $\text{S}_6$ -Dampf aus 6 S rhomb. beträgt  $- 23,9$  kcal, die Entropie  $82,7$  cal/Grad (vgl. Bericht v. Dr. Fromherz v. 15.11.38).

$$\text{Für } \text{H}_2\text{S} \text{ lauten die Angaben } q_{298} = 4,8 \text{ kcal/Mol}$$

$$S_{298} = 49,15 \text{ cal/Grad/Mol}$$

Die Wärmetönung der obigen Reaktion wird damit

$$q_{298} = \pm 92,7 \text{ kcal}$$

die Entropieänderung  $\Delta S_{298} \pm 105,3$  cal/Grad

die Gleichgewichtskonstante bei 500°

$$\log \frac{P_{\text{HF}}^6 \cdot P_{\text{S}_6}^{2/3}}{P_{\text{SF}_6} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}^3} = + \frac{92,700}{4,57 \cdot 773} + 23$$

$$= 49,2$$

also im Gleichgewicht vollständige Umsetzung zu  $\text{HF}$  und  $\text{S}_6$ .

gez. Fromherz

gez. v. Müffling



OTHER PAGE

2. Modellversuche zur Schmierölverdünnung.  
Experiments with models concerning the  
dilution of lubricants.

frame nos. 886 - 900

Modellversuche zur Schmierölverdünnung.  
=====

Zusammenfassung.

1.) Es wurden Kraftstoff-Stickstoffgemische mit Kraftstoffkonzentrationen, wie sie praktisch im Motor auftreten, bei verschiedenen Temperaturen bis zur Sättigung durch Schmieröl geleitet und die unter verschiedenen Versuchsbedingungen gelösten Kraftstoff-Mengen bestimmt.

Aus den in Kurvenblättern dargestellten Versuchsergebnissen sind die im Schmierölfilm des Zylinders vor der Verbrennung gelösten Kraftstoffmengen abzulesen.

2.) Die im Schmieröl gelöste Benzinmenge ergab sich als direkt proportional mit dem Benzinpartialdruck.

3.) Eine Erhöhung der Schmieröltemperatur um etwa 40°C vermindert die gelöste Kraftstoffmenge auf die Hälfte.

4.) Eine Erhöhung der mittleren Siedetemperatur des Treibstoffes um 30°C erhöht die gelöste Benzinmenge auf etwa das Doppelte.

Im Zusammenhang damit ergibt sich eine Anreicherung der höhersiedenden Benzin-Fractionen im Gelösten.

Die Siedekurve der gelösten Anteile ist im Bereich von 80-180°C nur wenig abhängig von der Öltemperatur.

5.) Eine Anreicherung von Aromaten in den einzelnen Fractionen des Gelösten findet nur in sehr geringem Umfang statt.

Die Aromaten geben also gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen gleichen Siedebereiches keine bemerkenswert erhöhte Schmierölverdünnung.

Bei technischen Kraftstoffen findet eine Anreicherung der Aromaten im Gelösten nur insofern statt als sich die Siedekurve gegenüber dem Eingangsbenzin nach den höhersiedenden Anteilen verschiebt.

gez. Peters  
gez. v. Müffling  
gez. Nonnenmacher.

784 11

1. Gegenstand der Untersuchung.

Die Schmierölverdünnung im Ottomotor kann insbesondere bei zu kalter Zylinderwand durch Kondensation von verdampftem Benzin aus dem Benzin-Luftgemisch oder durch unverdampften Kraftstoff erfolgen, der mit dem Schmieröl zusammentrifft.

Daneben werden sich aber im Schmierölfilm Löslichkeitsgleichgewichte zwischen dem Kraftstoffdampf und dem Schmieröl einstellen, die bei gleichem Schmieröl im wesentlichen abhängig sein werden:

- a.) von der Schmieröltemperatur;
- b.) von der Art und Siedekurve des Kraftstoffes;
- c.) vom Druck des Kraftstoff-Luftgemisches und vom Gehalt an Treibstoff im Gemisch.

Die Einstellung dieser Gleichgewichte wird bei unverdünntem Schmieröl durch Lösung von Benzin aus dem Kraftstoff-Luftgemisch erfolgen oder auch bei bereits verdünntem Schmieröl durch Verdampfen von Treibstoff aus dem Öl-Benzingemisch.

Die in Absatz 1 erwähnte Art der Schmierölverdünnung durch kondensiertes Benzin ist nur durch konstruktive Maßnahmen zu beeinflussen und wird im wesentlichen durch Apparatkonstanten bestimmt sein. Da die Kraftstoffe mit den Schmierölen in jedem Verhältnis mischbar sind, entzieht sich diese Art der Schmierölverdünnung der laboratoriumsässigen Untersuchung und muss am laufenden Motor untersucht werden.

Die vorliegenden Untersuchungen beschränken sich deshalb auf die in Absatz 2 genannte Art der Schmierölverdünnung. Sie befasst sich also ausschliesslich mit den Lösungsgleichgewichten, die sich einstellen, wenn Schmieröl bei verschiedenen Temperaturen mit Luft-Kraftstoffgemischen verschiedener Art in Berührung gebracht wird. Statt Luft wurde Stickstoff benutzt um die Schmierölalterung durch Oxydation bei den Versuchen auszuschliessen.

Aus den folgenden Messungen ist demnach der Zustand der Schmierölverdünnung abzulesen, wie er im Schmierölfilm des

Zylinders vor der Zündung des Kraftstoff-Luftgemisches vorliegt, wobei den angegebenen Temperaturen etwa die mittlere Zylinder- oder Ölfilm-Temperatur entsprechen werden.

Nicht berücksichtigt ist bei den Messungen die Wirkung, die der Verbrennungsvorgang im Motor auf die Schmierölverdünnung ausübt.

## 2. Durchführung der Versuche.

Ein Stickstoffstrom von 300 Liter je Stunde wurde in einem Vergaser (Mischdüse) kontinuierlich mit genau gemessenen Mengen flüssigen Kraftstoffes (1 bis 5 cm<sup>3</sup> je Minute) gemischt, <sup>x)</sup> und anschliessend in einem aussenbeheizten Rohr von etwa 300 cm Inhalt auf die Versuchstemperatur vorgewärmt.

Das warme Kraftstoff-Stickstoff-Gemisch wurde durch 1500 cm<sup>3</sup> Schmieröl Rot-ring D geleitet, das sich in einem Glassekolben von 2 Liter Inhalt befand. Der Kolben saß in einem Baboschen Trichter und war von einem Asbest-Gehäuse umgeben. Die im Öl gemessene Temperatur liess sich so mit Hilfe einer von Hand regulierten Bunsenflamme leicht konstant auf 80°, 120°, 150° oder 180°C halten.

Nach Verlassen des Kolbens wurde das Stickstoff-Benzingemisch durch den in der Abbildung links gezeichneten Kühler geleitet, aus dem überschüssiger flüssiger Kraftstoff in eine Saugflasche abtropfte, während das Gas über Dach geleitet wurde.

Nach 90 bzw. 120 Minuten war bei den Versuchen jeweils ein Sättigungszustand im Schmieröl erreicht, d.h. der Benzin-Partialdruck im Eingangs- und Ausgangsgas war dann der Gleiche.

Die Benzinzufuhr wurde dann abgestellt, gleichzeitig der Stickstoffstrom von 300 Ltr./Stunde auf 10 Ltr./Stunde

<sup>x)</sup> Die Dosier- und Vergaser-Vorrichtung wird gesondert beschrieben.

gedrosselt, und der Endgasweg mit Hilfe des Dreiweghahnes auf den rechten Kühler umgestellt. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, ist das Auffanggefäß des Kühlers mit in den Kühlmantel eingeschmolzen, wodurch Verluste an leichtsiedenden Anteilen weitgehend vermieden werden können. Hinter dem Kühlerausgang waren noch drei hintereinandergeschaltete Tiefkühlgefäße angebracht, die auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gehalten waren, um die nichtkondensierten Treibstoffreste aus dem Stickstoffstrom zurückzuhalten.

Der Kolben mit dem Schmieröl wurde nun auf  $230^{\circ}\text{C}$  gebracht, eine Temperatur, bei der in 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden der im Schmieröl gelöste Treibstoff quantitativ ausgetrieben werden konnte, ohne dass Schmierölteile mit übergingen. Da sämtliche Versuche mit ein und derselben Schmierölmenge durchgeführt wurden, war nach dem Austreiben des Kraftstoffes aus dem Öl und Abkühlen auf Reaktionstemperatur die Apparatur sofort wieder für den nächsten Versuch betriebsfertig.

Das Kondensat aus der Kühlervorlage und aus den drei Tiefkühlfallen wurde jeweils vereinigt. In einer kleinen  $10\text{ cm}^3$ -Destillationsapparatur wurde das Siedeverhalten des aus dem Schmieröl ausgetriebenen Benzins geprüft. Die Destillationsvorrichtung und Arbeitsweise war so abgestimmt, dass die damit bestimmten Siedekurven praktisch mit den Ergebnissen der ASTM-Destillation übereinstimmten.

### 3. Versuchsergebnisse.

Ergebnisse mit  $\text{CO}_2$  bei  $-165^{\circ}\text{C}$ , 4043 H.

#### I. Sättigung.

Da in diesen Versuchen nur die Gleichgewichtswerte für die gelösten Benzinnengen verglichen werden sollen, wurde zunächst untersucht, nach welcher Zeit unter gegebenen Bedingungen die Sättigung erreicht ist. Wie man aus Fig. 1 erkennt, nimmt unter sehr verschiedenen Bedingungen in jedem Fall nach einstündigem Durchleiten die gelöste Benzinnenge

nicht weiter zu, sodass man nach dieser Versuchsdauer mit Sättigung rechnen kann. Auf Grund dieses Befundes wurden die Versuche im allgemeinen mit einer Versuchsdauer von 90 Minuten durchgeführt, wodurch mit Sicherheit Sättigung gewährleistet ist.

#### II. Abhängigkeit der gelösten Menge vom Benzin-Partialdruck.

Die Kurven in Fig. 2 zeigen die Zunahme der im Öl gelösten Benzinnenge mit steigendem Partialdruck des Benzins im Gas bei verschiedenen Temperaturen. Man sieht, dass die gelöste Menge etwa proportional mit dem Partialdruck ansteigt, was den Erwartungen entspricht. Zum Vergleich mit praktischen Verhältnissen sei erwähnt, dass mit dem verwandten Kraftstoff ( $\text{CO}_2$  bei 4043 H) bei Atmosphärendruck die Menge von 0,5 ccm Benzin/Minute (H-Gehalt 11,7%, spezifisches Gewicht = 0,710) bei 5 Ltr. Gas/Minute dem Partialdruck im theoretischen Kraftstoff-Luft-Gemisch entspricht ( $\lambda = 1,0$ ). Die z.T. wesentlich höheren Partialdrucke wurden im Hinblick darauf angewandt, dass unter Motorverhältnissen wesentlich höhere Drucke und damit auch Benzin-Partialdrucke wirksam sein werden.

#### III. Einfluss der Öltemperatur auf die gelöste Menge.

Die Abhängigkeit der bei Sättigung im Öl gelösten Benzinnenge von der Öltemperatur ist in Fig. 3 wiedergegeben. Die gelösten Benzinnengen fallen bei dem angewandten Produkt anfänglich oberhalb  $80^{\circ}\text{C}$  mit steigender Öltemperatur stark ab. Bei höheren Temperaturen werden die Unterschiede gering und die Kurven <sup>laufen</sup> etwa exponentiell langsam gegen 0. Trägt man die Logarithmen der gelösten Mengen gegen die Öltemperatur auf, so ergibt sich eine Schar annähernd paralleler Geraden (s. Abb. 3 a). Daraus ist zu entnehmen, dass durch Erhöhung der Öltemperatur um  $40^{\circ}\text{C}$  die gelöste Benzinnenge auf die Hälfte zurückgeht.

#### IV. Siedekurve und Zusammensetzung des gelösten Benzins.

Das gelöste Benzin wurde auf Siedeverhalten und Aro-

matengehalt untersucht. Die Ergebnisse mit OV<sub>2</sub>b -165°C hinsichtlich Siedeverhalten sind aus Tabelle I zu entnehmen. Daraus geht hervor, dass die Siedekurve des im Öl gelösten Benzins von der Öltemperatur verhältnismäßig wenig beeinflusst wird. Bei Erhöhung der Öltemperatur von 80°C auf 180°C verschiebt sich die Siedekurve des Gelösten um etwa 10-20°C nach höheren Temperaturen. Die leichten Anteile des Ausgangsbenzins unterhalb etwa 80-90°C fehlen in dem Gelösten in allen Fällen. Der Aromatengehalt des gelösten Benzins beträgt mit geringen Abweichungen in allen Fällen 63 % gegenüber 54 % des Ausgangsbenzins. Um zu entscheiden, ob der höhere Aromatengehalt durch das Fehlen der aromatenarmen leichten Fraktionen oder durch eine bevorzugte Löslichkeit der Aromaten hervorgerufen wird, wurden die verschiedenen Fraktionen auf ihren Aromatengehalt untersucht. Das Ergebnis zeigt die folgende Tabelle:

Fraktion	% von Gesamtbenzin	Aromatengehalt %
-92°C	10,0	39,5
92-112°C	34,5	49
112-132°C	26,5	60,5
132-152°C	20,0	65,0
>152°C	8,0	62,5

Aus diesen Werten lässt sich berechnen, dass die Anteile >92°C einen Aromatengehalt von 56 % haben müssten; die gelösten Anteile haben also einen etwas höheren Aromatengehalt als der Verschiebung der Siedekurve entspricht. Eine Untersuchung der gelösten Produkte zeigt, dass die niedersten Fraktionen der gelösten Benzine einen höheren Aromatengehalt haben als die entsprechenden Fraktionen des Ausgangsbenzins, sodass also eine geringe Anreicherung der Aromaten bei Lösung im Öl eintritt.

Ergebnisse mit OV<sub>2</sub>b -185°C von Ofen 410.

des Einflusses  
Die gleichen Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich des Produkt-  
partialdruckes und der Öltemperatur auf die Ölverdünnung wie

beim  $CV_2b -165^\circ C$  findet man auch mit einem bei  $185^\circ C$  abgeschnittenen Produkt. Entsprechend der höheren Siedelage ist unter sonst gleichen Bedingungen die gelöste Menge erwartungsgemäss höher. Den Vergleich der Menge mit dem  $CV_2b -165^\circ C$  zeigt Fig. 4 bzw. auch Fig. 5. Die Siedekurven der gelösten Anteile unter verschiedenen Bedingungen sind in Tabelle II zusammengestellt. Ebenso wie beim  $CV_2b -165^\circ C$  zeigt sich hier ein nur geringer Einfluss der Öltemperatur auf die Siedekurve des Gelösten. Der Aromatengehalt der gelösten Anteile beträgt hier im Mittel 59 % gegenüber wieder etwa 54 % des Ausgangsbenzins. Der Aromatengehalt der Fraktionen des Ausgangsbenzins ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Fraktion	% vom Gesamtbenzin (nach ASTM-Siedekurve)	% Aromaten
$-100^\circ C$	8,5	42
100-120 $^\circ C$	17,7	51
120-140 $^\circ C$	19,3	58
140-160 $^\circ C$	21,0	58
>160 $^\circ C$	33,5	55

Die Anteile des Ausgangsbenzins über ca.  $120^\circ C$  haben danach einen Aromatengehalt von etwa 56 % gegenüber 59 % im Gelösten; auch hier ist eine nur geringe Anreicherung an Aromaten festzustellen, die allerdings vielleicht noch innerhalb der Versuchsgenauigkeit liegt.

#### Ergebnisse mit Benzol, Toluol, Xylol, Diäthylbenzol.

Figur 5 gibt die Kurven für die mit den verschiedenen Stoffen erreichten Sättigungswerte wieder. Wie man sieht,

geht die zunehmende Löslichkeit parallel mit dem steigenden Siedepunkt der Substanzen. Nehmen wir die beiden Benzine  $CV_2b -165^\circ C$  und  $-185^\circ C$  noch dazu und vergleichen den 50 %-Punkt mit dem Siedepunkt der reinen Stoffe, so erhalten wir folgende Reihenfolge:

Benzol Siedepunkt	$80^\circ C$
Toluol Siedepunkt	$111^\circ C$
$CV_2b -165^\circ C$ 50 %-Punkt	$118^\circ C$
Xylol Siedepunkt	$138^\circ C$ (Mittel zwischen
$CV_2b -185^\circ C$ 50 %-Punkt	$152^\circ C$ o-, m-, p-Xylol)
Diäthylbenzol Siedepunkt	$183^\circ C$

Dieselbe Reihenfolge ergibt sich für die gelösten Mengen. Näherungsweise ist auch das Verhältnis der gelösten Mengen der Differenz der Siedepunkte bzw. 50 %-Punkte proportional. Das bedeutet, dass sich beim Auftragen des Logarithmus der gelösten Mengen gegen die Siedetemperatur eine Gerade ergeben müsste. Wie man aus Abb. 5 a erkennt, ist diese Beziehung annähernd erfüllt. Die Abweichungen der einzelnen Punkte von den gezogenen Geraden sind im allgemeinen nicht grösser als die Schwankungen der Versuchsergebnisse. Als Anhaltspunkt kann man sich merken, dass eine Erhöhung des Siedepunktes bzw. 50 %-Punktes um  $30^\circ C$  in dem untersuchten Bereich etwa eine Verdoppelung der gelösten Menge bewirkt. Beim Diäthylbenzol ist zu bemerken, dass die Versuche bei Öltemperaturen unterhalb  $150^\circ C$  keine Auswertung mehr zulassen, da hier keine Sättigung mehr erreicht wurde, sondern die gesamte eingeleitete Substanzmenge im Öl verblieb.

#### Ergebnisse mit 5 Fraktionen aus DHD-Benzin.

DHD-Benzin von Ofen 703 aus Steinkohlenbenzin aus Scholven wurde in 5 gewichtsgleiche Fraktionen zerlegt. In der folgenden Tabelle sind die Siedegrenzen, 50 %-Punkte in der ASTM-Kurve und Aromatengehalte der Fraktionen wiedergegeben.

geht die zunehmende Löslichkeit parallel mit dem steigenden Siedepunkt der Substanzen. Nehmen wir die beiden Benzine CV<sub>2</sub>b -165°C und -185°C noch dazu und vergleichen den 50 %-Punkt mit dem Siedepunkt der reinen Stoffe, so erhalten wir folgende Reihenfolge:

Benzol Siedepunkt	80°C
Toluol Siedepunkt	111°C
CV <sub>2</sub> b -165°C 50 %-Punkt	118°C
Xylol Siedepunkt	138°C (Mittel zwischen
CV <sub>2</sub> b -185°C 50 %-Punkt	152°C o-, m-, p-Xylol)
Diäthylbenzol Siedepunkt	183°C

Dieselbe Reihenfolge ergibt sich für die gelösten Mengen. Näherungsweise ist auch das Verhältnis der gelösten Mengen der Differenz der Siedepunkte bzw. 50 %-Punkte proportional. Das bedeutet, dass sich beim Auftragen des Logarithmus der gelösten Mengen gegen die Siedetemperatur eine Gerade ergeben müsste. Wie man aus Abb. 5 a erkennt, ist diese Beziehung annähernd erfüllt. Die Abweichungen der einzelnen Punkte von den gezogenen Geraden sind im allgemeinen nicht grösser als die Schwankungen der Versuchsergebnisse. Als Anhaltspunkt kann man sich merken, dass eine Erhöhung des Siedepunktes bzw. 50 %-Punktes um 30°C in dem untersuchten Bereich etwa eine Verdoppelung der gelösten Menge bewirkt. Beim Diäthylbenzol ist zu bemerken, dass die Versuche bei Öltemperaturen unterhalb 150°C keine Auswertung mehr zuliesse, da hier keine Sättigung mehr erreicht wurde, sondern die gesamte eingeleitete Substanzmenge im Öl verblieb.

Ergebnisse mit 5 Fraktionen aus DED-Benzin.

DED-Benzin von Ofen 703 aus Steinkohlenbenzin aus Scholven wurde in 5 gewichtsgleiche Fraktionen zerlegt. In der folgenden Tabelle sind die Siedegrenzen, 50 %-Punkte in der ASTM-Kurve und Aromatengehalte der Fraktionen wiedergegeben:



	Siedegrenzen °C	50 %-Punkt °C	Aromaten- gehalt %
Fraktion I	-69	57	8,0
Fraktion II	69-88	86	32,0
Fraktion III	88-104	104	71,0
Fraktion IV	104-127	123	91,0
Fraktion V	>127	163	96,0

Das Gesamtbenzin hat demgegenüber einen Aromatengehalt von 58 % bei einem 50 %-Punkt von 116°C. Mit den Fraktionen wurden Versuche bei 150°C und 120°C Öltemperatur bei einem Durchsatz von 3 cm<sup>3</sup>/Minute (N<sub>2</sub> 300 Ltr./Stunde) durchgeführt. In Fig. 6 sind die Logarithmen der gelösten Mengen gegen die 50 %-Punkte der einzelnen Fraktionen aufgetragen. Wie man sieht, schliessen sich die bei 150°C Öltemperatur gemessenen Werte der früher beobachteten Gesetzmässigkeit an, während bei 120°C die Fraktionen III und IV stark abweichen. Vernachlässigt man diese beiden Werte, so erhält man wieder eine (gestrichelt gezeichnete) Gerade, die der für 150°C Öltemperatur wieder annähernd parallel verläuft. Die Abweichung der beiden fraglichen Punkte von dieser Geraden ist aber höher als sie den üblichen Versuchsschwankungen entspricht. Die Gründe für diese Abweichung sind nicht ersichtlich, da bei 150°C beide Fraktionen innerhalb der übrigen Messwerte liegen. Vermutlich handelt es sich um Fehlbestimmungen.

Das Siedeverhalten der gelösten Anteile ist aus Tabelle III zu entnehmen. Wieder zeigt sich nur geringer Einfluss der Öltemperatur auf die Siedekurve des Gelösten. Die Erhöhung der Öltemperatur von 120 auf 150°C verschiebt bei allen Fraktionen die Siedekurve des Gelösten um etwa 5°C nach oben.

Eine Untersuchung des Aromatengehaltes der gelösten Anteile ergab wieder, dass das Gelöste besonders bei den niederen Fraktionen aromatenreicher ist als die Ausgangsfraktion.

Da wieder in den gelösten Anteilen die leichter siedenden Anteile der Ausgangsfractionen fehlen, besteht die Möglichkeit, dass auch hier dadurch wieder die Erhöhung des Aromatengehaltes bedingt ist. Die Zunahme des Aromatengehaltes mit den 50 %-Punkten der Fractionen (entsprechend der obigen Tabelle (Seite 8)) zeigt die Fig. 7. Vergleicht man die gefundenen Werte mit denen, die sich aus der Kurve ablesen lassen (50 %-Punkte s. Tabelle III), so ergibt sich z.B. folgendes:

	Öltemperatur 120°C			Öltemperatur 150°C		
	Aromaten im Gelösten aus Anilin-punkt	50 %-Punkt nach Tab. III	im Gelösten Aromatengehalt nach Fig. 7 aus 50%-Punkt	Aromaten im Gelösten aus Anilin-punkt	50 %-Punkt nach Tab. III	Aromaten im Gelösten nach Fig. 7 aus 50 %-Punkt
Fraktion I	17,6	65	12	28,7	73	18
Fraktion II	34,4	91	40	49,8	95	49
Fraktion III	65,2	111	80	64,5	114	85
Fraktion IV	91,7	128	93	83,1	129	93,5
Fraktion V	-	170	96	-	174	96
Gesamtbenzin	87,5	158	96	90,4	163	96

Diese Zahlen, die natürlich nur einen ungefähren ersten Anhaltspunkt für die wirklichen Verhältnisse geben können, lassen erkennen, dass höchstens in der niedersten Fraktion I eine geringe Anreicherung von Aromaten im Gelösten stattfindet, die über das hinausgeht, was sich aus der Verschiebung der Siedelage erwarten lässt. Ob die Unterschiede aber wirklich reell sind, müsste durch weitere eingehendere Versuche erst noch bestätigt werden.

Öltemperatur 150°C		Öltemperatur 180°C	
5 Ltr. Bz/Minute	Benzindurchsatz ccm/Minute	5 Ltr. Bz/Minute	Benzindurchsatz ccm/Minute
0,5	1,0 1,5 2,5 3,0 4,0 5,0	1,0 1,5 2,5 3,0 4,0 5,0	1,0 1,5 2,5 3,0 4,0 5,0
77	76 72 77 84 72 96	76 72 77 84 72 96	105
-	- - - - -	- - - - -	-
2	1 1 1 1 1 1	1 1 1 1 1 1	-
6	3 3 2 1 2 -	3 3 2 1 2 -	-
10	8 5 5 5 4 1	8 5 5 5 4 1	-
16	14 9 12 11 7 6	14 9 12 11 7 6	3
30	20 17 19 18 13 14	20 17 19 18 13 14	12
42	34 28 30 30 21 25	34 28 30 30 21 25	23
58	52 44 44 45 40 40	52 44 44 45 40 40	39
73	70 65 65 64 65 58	70 65 65 64 65 58	58
88	91 82 83 83 85 76	91 82 83 83 85 76	78
162/93	162/95 169/96 173/96 167/95 168/97 178/96	162/95 169/96 173/96 167/95 168/97 178/96	130/98

Tabelle. I.

Ausgangs- temperatur °C	Öltemperatur 80°C 5 Ltr. N <sub>2</sub> /Min. Benzindurchsatz ccm/Minute			Öltemperatur 120°C 5 Ltr. N <sub>2</sub> /Min. Benzindurchsatz ccm/Minute			Öltemperatur 150°C 5 Ltr. N <sub>2</sub> /Minute Benzindurchsatz ccm/Minute			Öltemperatur 180°C 5 Ltr. N <sub>2</sub> /Min. Benzindurchsatz ccm/Minute							
	0,5	1,0	3,0	0,5	1,0	3,0	4,0	5,0	0,5		1,0	1,5	2,5	3,0	4,0	3,0	5,0
Siedebeginn °C	85	85	90	(90)	65	(85)	55	(-)	75	77	76	72	77	84	72	96	105
% -60°C	-	-	-	-	-	1 (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% -70°C	-	-	-	-	-	3 (-)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% -80°C	-	-	-	2 (-)	2	6 (-)	-	-	-	2	1	1	-	-	-	-	-
% -90°C	-	-	-	4 (-)	7	10 (1)	2	6	6	6	3	3	2	1	2	-	-
% -100°C	2	2	2	12 (1)	12	16 (3)	5	13	13	10	8	5	5	5	4	1	-
% -110°C	7	12	16	16 (5)	17	24 (10)	15	21	21	16	14	9	12	11	7	6	3
% -120°C	19	20	27	20 (13)	22	32 (21)	24	30	30	30	20	17	19	18	13	14	12
% -130°C	34	35	44	27 (20)	30	40 (32)	38	41	41	42	34	28	30	30	21	25	23
% -140°C	57	56	60	44 (34)	47	48 (46)	52	57	57	58	52	44	44	45	40	40	39
% -150°C	78	74,5	75	68 (53)	68	70 (67)	71	71	71	73	70	65	65	64	65	58	58
% -160°C	90	85	92	81 (74)	88	87 (84)	90	89	89	88	91	82	83	83	85	78	78
Endpunkt °C/%	155/ 95	167/ 95	166/ 97	165/ 90	162/ 96	172/ 95	168/ 97	167/ 96	167/ 96	162/ 93	162/ 95	169/ 96	178/ 96	167/ 95	168/ 97	178/ 96	180/ 98
				(173/ 95)		(168)											

x) Bei diesen Versuchen sind beim Austreiben des Gelöstes aus dem Öl leichtsiedende Anteile verlorengelangen.

Tabelle. I.

Siedebe- % -60 % -70 % -80 % -90 % -100 % -110 % -120 % -130 % -140 % -150 % -160 Endpunkt	Aus- gangs- benzin CV2b -165°C 4043 H	Öltemperatur 80°C 5 Ltr. N <sub>2</sub> /Min. Benzindurchsatz ccm/Minute		Öltemperatur 120°C 5 Ltr. N <sub>2</sub> /Min. Benzindurchsatz ccm/Minute		Öltemperatur 150°C 5 Ltr. N <sub>2</sub> /Minute Benzindurchsatz ccm/Minute		Öltemperatur 180°C 5 Ltr. N <sub>2</sub> /Min. Benzindurchsatz ccm/Minute								
		0,5	1,0	3,0	4,0	5,0	0,5		1,0	1,5	2,5	3,0	4,0	5,0		
	Siedebeginn °C	85	85	90	(90)	65	(85)	75	77	76	72	77	84	72	96	105
	% -60°C				60 (-)	1 (-)	55 (-)	75								
	% -70°C						1 (-)									
	% -80°C						3 (-)									
	% -90°C						6 (-)		2	1	1			2		
	% -100°C						10 (1)	2	6	3	3	2	1	2		
140	% -110°C	2	2	2	12 (1)	12	16 (3)	5	13	10	8	5	5	4	1	
	% -120°C	7	12	16	16 (5)	17	24 (10)	15	21	16	14	9	12	11	7	6
	% -130°C	19	20	27	20 (13)	22	32 (21)	24	30	30	20	17	19	18	13	14
	% -140°C	34	35	44	27 (20)	30	40 (32)	38	41	42	34	28	30	30	21	25
	% -150°C	57	56	60	44 (34)	47	48 (46)	52	57	58	52	44	44	45	40	40
8	% -160°C	84,5	78	74,5	68 (53)	68	70 (67)	71	71	73	70	65	65	64	58	58
23	Endpunkt °C/%	155/95	167/95	166/97	165/90	162/96	172/95	168/97	167/96	162/93	162/95	169/96	178/96	167/95	168/97	180/98
44					(173/95)		(168)									
70																
88																
200/93																

x) Bei diesen Versuchen sind beim Austreiben des Gelöststen aus dem Öl leichtsiedende Anteile verlorengelangen.

elle III.

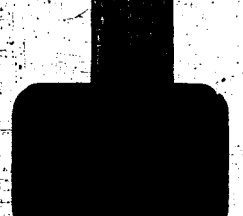
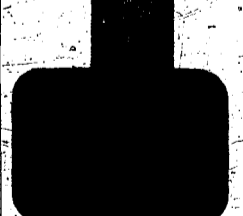
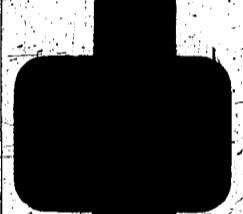
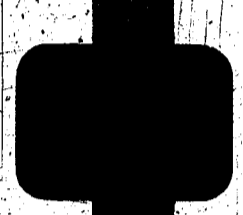
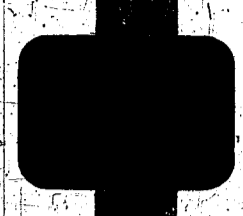
Fraktion II 69-88°C		Fraktion III 88-104°C		Fraktion IV 104-127°C		Fraktion V >127°C	
Öltemp. °C 120 150	Ausgangsbenzin	Öltemp. °C 120 150	Ausgangsbenzin	Öltemp. °C 120 150	Ausgangsbenzin	Öltemp. °C 120 150	Ausgangsbenzin
77 77	85	96 96	105	113 112	140	151 154	
-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-
7 6	-	-	-	-	-	-	-
47 37	9	-	-	-	-	-	-
69 57	40	9 4	-	-	-	-	-
81 71	65	46 36	10	-	-	-	-
86 78	85	69 62	43	23 18	-	-	-
88 82	93	80 75	65	56 54	-	-	-
-	-	85 83	84	75 71	-	-	-
-	-	88 91	92	87 82	18	-	-
-	-	90	-	92 88	45	23 12	-
-	-	92	-	-	66	49 39	-
-	-	-	-	-	80	68 61	-
-	-	-	-	-	91	79 75	-
140/ 91	142/ 93	180/ 93	152/ 94	162/ 93	192/ 93	210/ 92	210/ 92
0,6	0,5	0,4	0,3	0,5 0,5	0,4	0,5 0,4	
0,3	0,2	0,2	0,3	0,2 0,3	0,3	0,3 0,4	

Tabelle II.

Ausgangsbenzin -180°C v. Ofen 410	Öltemperatur 80°C Benzindurchsatz M. 5 Ltr./min.		Öltemperatur 120°C Benzindurchsatz M. 5 Ltr./min.		Öltemperatur 150°C Benzindurchsatz 3,0 ccm/min		Öltemperatur 180°C Benzindurchsatz 3,0 ccm/min	
	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,5	1,0
	gesamt 198 ccm	Menge der einzelnen Fraktionen in ccm	gesamt 117 ccm	Menge der einzelnen Fraktionen in ccm	gesamt 73 ccm	Menge der einzelnen Fraktionen in ccm	gesamt 43 ccm	Menge der einzelnen Fraktionen in ccm
	120 120 120	120	120 130 130	120 130 130	130	130	140	140
Siedebeginn °C: 90	-	-	-	-	-	-	-	-
% -100°C	2	-	-	-	-	-	-	-
% -110°C	8	-	-	-	-	-	-	-
% -120°C	17	-	-	-	-	-	-	-
% -130°C	25	8 2 4	1 3 3	3,5 8,2	1,5 5,8	2 10	3,4 6,5	9,0
% -140°C	35	20 14 17	3 3 3	3,5 8,2	1,5 5,8	2 10	3,4 6,5	9,0
% -150°C	46	35 29 35	15 11 10	21,1 24,6	11,0 16,0	10 25	11,2 7,8	
% -160°C	58	50 46 52	29 27 28	24,6 25,7	16,0 15,4	25 47	8 23	
% -170°C	72	70 67 72	50 49 49	25,7 18,9	15,4 13,8	47 68	23 44	
% -180°C	86	85 85 90	72 89 87	18,9 6	13,8 87	68 87	44 70	
% -190°C	93	91 92 93	89 87 87	6	87	87	70 88	
Endpunkt °C/%	195/ 94	198/ 94 194/ 95	198/ 94 194/ 95	198/ 94 198/ 95	202/ 95	202/ 95	200/ 93	

Tabelle III.

	Fraktion I -69°C		Fraktion II 69-88°C		Fraktion III 88-104°C		Fraktion IV 104-127°C		Fraktion V >127°C				
	Ausgangsbenzin	Öltemp. °C 120 150	Ausgangsbenzin	Öltemp. °C 120 150	Ausgangsbenzin	Öltemp. °C 120 150	Ausgangsbenzin	Öltemp. °C 120 150	Ausgangsbenzin	Öltemp. °C 120 150			
Gesamtbi DHD-Bi	62	108 110	40	42 45	70	77	77	85	96	105	113 112	140	151 154
3436 H. Bi von	-	-	28	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kdl. 703 aus	-	-	57	40 19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F 1400 + 0,12 Pb	5	-	79	63 44	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Siedebeginn °C	13	-	88	79 64	28	7	6	-	-	-	-	-	-
% -50°C	22	-	-	86 74	60	47	37	9	-	-	-	-	-
% -100°C	35	-	-	91 80	79	69	57	40	9	4	-	-	-
% -110°C	45	2	-	84 91	91	81	71	65	46	36	10	-	-
% -120°C	53	10 6	-	88	-	86	78	65	69	62	43	23	18
% -130°C	62	18 13	-	94	-	88	82	93	80	75	65	56	54
% -140°C	69	29 21	-	-	-	-	90	-	85	83	84	75	71
% -150°C	75	40 33	-	-	-	-	-	-	88	91	92	87	82
% -160°C	82	52 47	-	-	-	-	-	-	90	-	-	92	88
% -170°C	86	66 61	-	-	-	-	-	-	92	-	-	-	-
% -180°C	90	75 75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
% -190°C	92	85 83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Endpunkt °C/%	205/95	197/91 205/95	85/91	102/92 159/94	115/93 140/91	142/93 152/94	132/94	180/93	152/92	152/94	162/93 167/92	192/93	210/92 210/92
Rückstand ccm	0,3	0,5 0,3	0,5	0,4 0,2	0,3	0,6 0,5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5 0,4
Verlust ccm	0,2	0,4 0,2	0,4	0,4 0,4	0,4	0,3 0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3 0,4



930

TITLE PAGE

3. Reaktion von Kohlenoxyd mit Kohlenwasserstoffen.  
Reaction of carbon monoxide with hydrocarbons.

Frame nos. 901 - 905

Hochdruckversuche  
Lu 558

901  
18. März 1941 He/R

Reaktionen von Kohlenoxyd mit Kohlenwasserstoffen.

1. Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Nach Hopff (B. 64, 2739; 65, 482; 69, 2244) reagieren die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Kohlenoxyd in Gegenwart von  $AlCl_3$  unter Druck bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur unter Bildung der nächsthöheren Aldehyde; mit Säurechloriden entstehen dagegen die nächsthöheren Ketone. Bei diesen Reaktionen bleibt der 6-Ring erhalten.

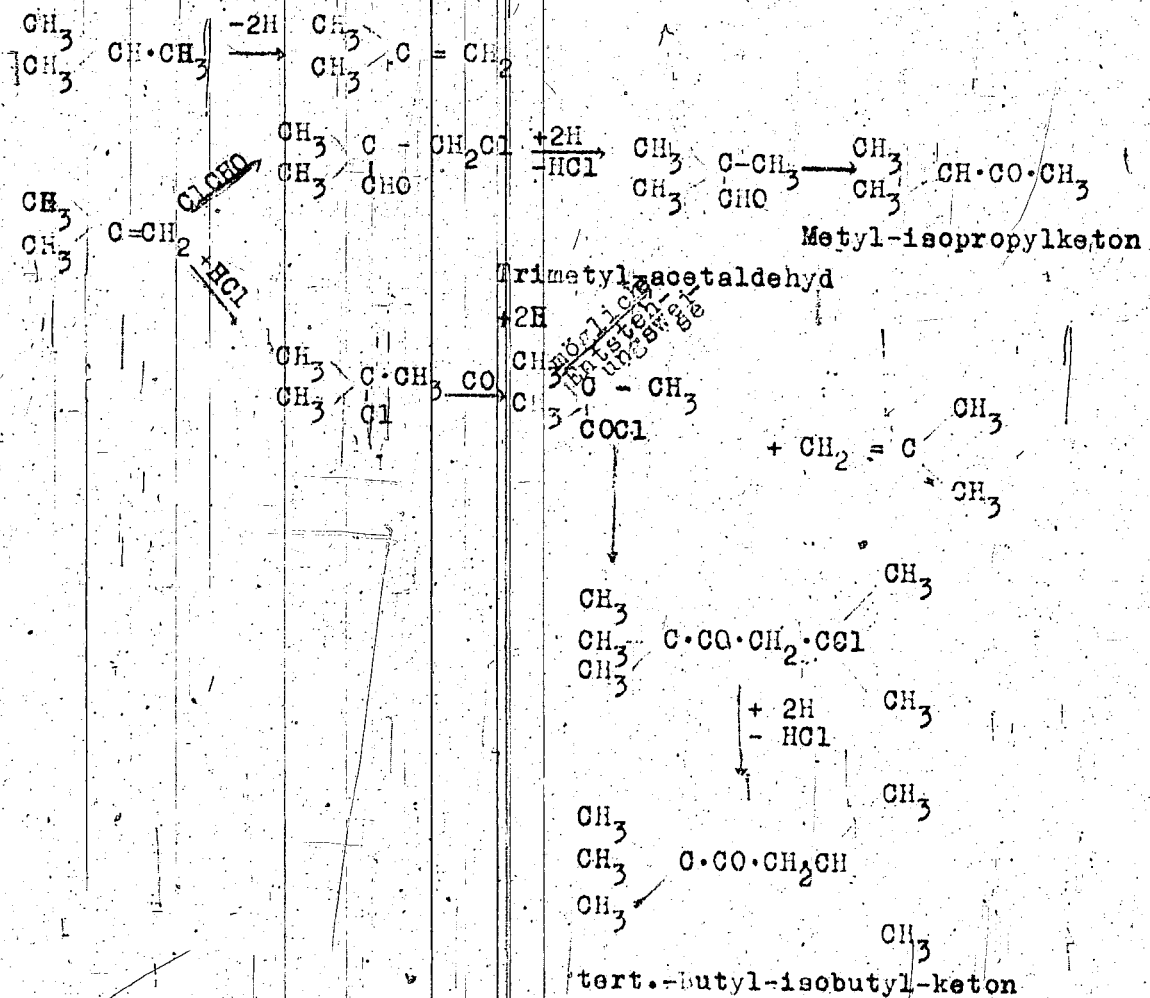
2. Gesättigte hydroaromatische und aliphatische Verbindungen.

Die gesättigten hydroaromatischen und aliphatischen Verbindungen geben mit CO und mit Säurechloriden unter denselben Bedingungen Ketone, wobei eine Methylgruppe in die Nachbarstellung zur Carbonylgruppe wandert. Mit CO entstehen außerdem beträchtliche Mengen der nächsthöheren Carbonsäuren.

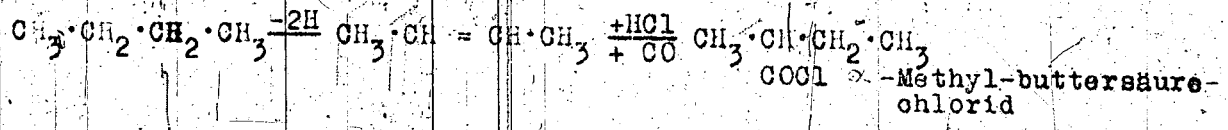
Bei den Reaktionsbedingungen reagiert CO in Gegenwart von  $AlCl_3$  als Formylchlorid  $Cl-CHO$ ; es konnte eine stabile Anlagerungsverbindung von Formylchlorid an  $AlCl_3$  nachgewiesen werden. Im allgemeinen Verhalten gegen gesättigte Kohlenwasserstoffe entspricht Formylchlorid den höheren Säurechloriden, es kann aber darüber hinaus mit geraden, unverzweigten Ketten reagieren und lagert sich an Doppelbindungen nach einer anderen Regel an wie die höheren Säurechloride. Die Addition der höheren Säurechloride an verzweigte Olefine erfolgt so, dass das Chlor an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom, d. h. an die Verzweigungsstelle und die Acylgruppe in die  $\alpha$ -Stellung zur Seitenkette geht. Bei der Anlagerung von Formylchlorid entsteht dagegen eine tertiär gebundene Formylgruppe, wodurch die im weiteren Verlauf der Umsetzungen eintretende



werden kann. So lässt sich ... das für Isobutan folgendermaßen denken:

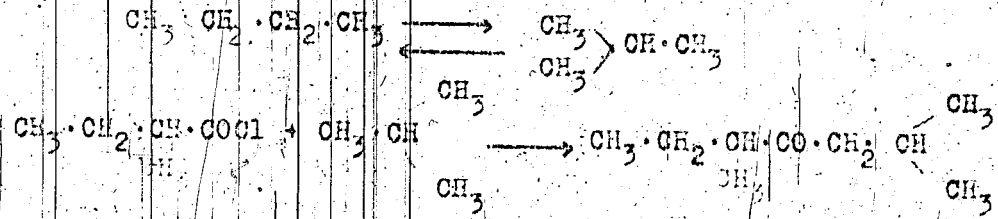


Die im Verlauf der Reaktion auftretende Halogenverbindungen wirken als Wasserstoffacceptoren. Außerdem wird für die Sprengung der C-C-Bindung und die Reaktion der Ketone zu Alkoholen Wasserstoff verbraucht. Die Reaktionen der normalen Paraffine verlaufen mit Säurechloriden im allgemeinen unter Isomerisierung der Kette. Bei Umsetzung mit CO muß die Reaktion jedoch auch ohne Isomerisierung stattfinden können. So wurde mit n-utan- $\alpha$ -Methylbuttersäure erhalten, was sich durch folgendes Reaktionsschema erklären läßt:



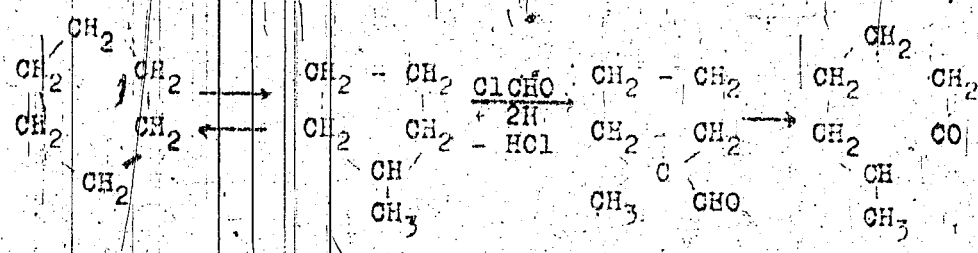
# STIEFA

Diese Dehydrierung ohne Isomerisation bleibt nur auf die Abspaltung von CO beschränkt, denn das  $\alpha$ -Methylbuttersäurechlorid reagiert mit dem Isobutan, das sich mit n-Butan im Gleichgewicht befindet (S. 66, 1097, 1892) weiter:



Ein anderer Teil des Isobutans reagiert in oben beschriebener Weise mit Kohlenoxyd.

Analog dem n-Butan verhält sich Cyclohexan. Bei der Umsetzung von Cyclohexan erhält man nach folgendem Reaktionsschema 1-Methyl-Cyclohexanon-(2):



Alle Reaktionen verlaufen mit guten Ausbeuten und führen zu einheitlichen Produkten. Es wurden folgende Reaktionen mit CO ausgeführt:

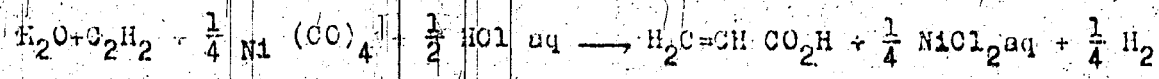
Ausgangssprodukt	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukt	
		Hauptprodukt	Nebenprodukte
n-Butan	130 Atm, 20°, 20 Stunden gerührt	Bibutylketon	geringe Mengen Methylisopropylketon u. Methylbuttersäure Spuren v. Trimethyl-essigsäure.
Isobutan	" " " " " "	Methyl-isopropylketon	wenig Trimethylessigsäure u. tert.-Butylisobutylketon
n-Pentan	108 Atm, 50°, 55 Stunden	Äthyl-isopropylketon	höher siedende Ketone u. $\alpha$ -Methylvaleriansäure.
2-Methyl-butane	150 Atm, 50°, 18 Stunden	Äthyl-isopropylketon	

Ausgangsprodukt	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukt	
		Hauptprodukte	Nebenprodukte
n-Hexan	118 Atm, 50-60°, 4 Stdn	n-Propyl-iso-propylketon	Gemisch höherer Fettsäuren
Cyklohexan	150 Atm, 20°, 48 Stdn	1-Methyl-cyklohexanon (2)	Hexahydrobenzolsäure (?)

Methan, Äthan und Propan reagieren nicht mit CO in Gegenwart von  $\text{NiCl}_2$ , dagegen Chloromethyl, Chloräthyl, usw. sehr leicht. ... gibt Chloromethyl dabei Acetylchlorid bzw. Essigsäure.

3. Olefine.

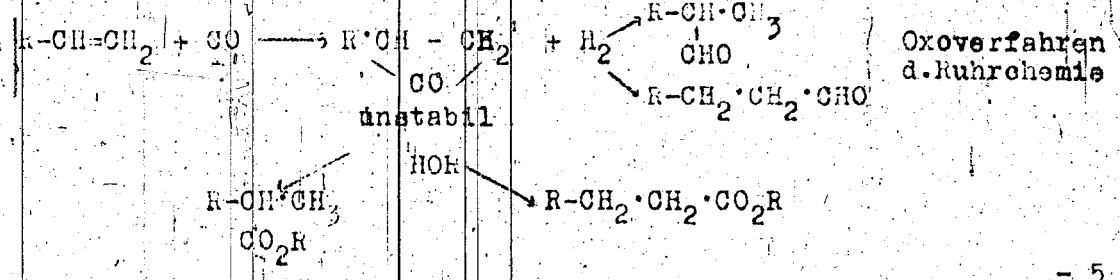
Nach einem Bericht des Hauptlabors, Dr. Keppe v. 14.12.40 kann die Anlagerung von Kohlenoxyd an Äthylen entweder unter Anwendung von Metallecarbonylen im stöchiometrischen Verhältnis in Gegenwart von Säuren oder Halogenen vorgenommen werden, wobei die Metallecarbonyle als CO-Lieferanten dienen:



Oder die Reaktion kann katalytisch (Ni, CO oder deren Salze) geleitet werden, wobei Druck und eine Temp. von 120-150° angewendet werden muss.

Die Anlagerung von CO an Äthylen liefert in Gegenwart von Wasser Acrylsäure, in Gegenwart von Alkoholen Acrylsäureestern und kann entsprechend in Gegenwart anderer leicht Wasserstoff abgebender Verbindungen zur Darstellung weiterer Produkte führen.

Die Reaktion lässt sich auf Olefine im allgemeinen übertragen:



Hardy (Soc. 1936, 364) ließ CO und Wasserdampf bei 150 atm und 290-300° in Gegenwart von Phosphorsäure auf Olefine einwirken.

Er erhielt aus Äthylen Propionsäure, Äthylalkohol

Propylen Isobuttersäure u. Homologe

Butylen Trimethylacetsäure, Methyläthylacetsäure u. höhere Säuren.

Die katalytische Wirkung der Phosphorsäure läßt sich auf die Bildung von Alkaliphosphaten zurückführen.

gez. Henkels

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

I. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/III-A-6.

1. Verarbeitung von Mittelölen über Dehydrierungs-  
kontakten III. Verarbeitung von Verhydrierungs-  
und Aromatisierungsmittelölen über Kontakt 8147.  
Working of middle oils over dehydrogenation  
catalysts III. Working of pre-hydrogenation  
and aromatization middle oils over catalyst 8147. 1 - 7
2. Aromatisierungs-Kontakt für 600 at aus gebrauchtem  
6434.  
Aromatization contact for 600 at from previously  
used 6434. 8 - 16
3. Bericht über die Besprechung von apparativen Anord-  
nungen des Grossversuches in Kammer 804.  
Report on the conference establishing the  
arrangement of apparatus for the large scale  
experiment in chamber 804. 17 - 20
4. Benzinierungskontakte mit HF-behandelter Tonerde  
als Träger.  
"Benzinierungs" catalyats with HF-treated  
alumina (clay) as carrier. 21 - 25
5. Erfahrungsaustausch bezüglich Untersuchungsmethoden  
am 10.6.1941. 1. Lu.  
Exchange of experience in analytical methods at  
Ludwigshafen, 10 June 1941. 26 - 34
6. Bestimmung des Aromatengehaltes von Benzinen nach  
der Anilinpunktmethode.  
Determination of the contents in aromatics of  
gasolines according to the aniline point method. 35 - 42
7. Verschrift zur Ermittlung des Aromatengehaltes von  
Benzinen nach der Anilinpunktmethode.  
Direction for the determination of the aromatics-  
content in gasolines by the aniline point method. 43 - 47

II. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/III-A-5.

1. Herstellung von DHD-Benzin aus 5058/6434-Benzin  
Scholven in Ludwigshafen a. Rh., Kammer 504.  
Production of DHD-benzine from 5058/6434 gaso-  
line Scholven at Ludwigshafen, chamber 504. 48 - 87

- 1 -

REEL NO.

FRAME NOS.

2. Dehydrierung von Aromatisierungschwerbenzinen.  
Versuche in 1 ltr. Ofen mit K 7994 (leichte  
Tonerde plus 2% MgO plus 12% MoO<sub>3</sub>).  
Dehydrogenation of aromatization heavy gasolines.  
Tests in the 1 ltr. furnace with K 7994 (light  
alumina (clay) plus 2% MgO plus 12% MoO<sub>3</sub>). 88 - 99

REEL NO.

FRAME NOS.

2. Dehydrierung von Aromatisierungschwerbenzinen.  
Versuche in 1 ltr.-Ofen mit K 7994 (leichte  
Tonerde plus 2% MgO plus 12% MoO<sub>3</sub>).  
Dehydrogenation of aromatization heavy gasolines.  
Tests in the 1 ltr. furnace with K 7994 (light  
alumina (clay) plus 2% MgO plus 12% MoO<sub>3</sub>). 88 - 99
  3. Über den Einfluss des Mittelölgehaltes im Anreiböl  
auf die Zusammensetzung der neugebildeten Produkte  
beim Fahren der schlesischen Kohle K 1197 in  
verschiedenen Fahrweisen.  
The influence of the middle oil contents in  
the diluent oil on the composition of the newly  
formed products during the treatment of Silesian  
coal K 1197 under various conditions. 100 - 107
  4. Schema Alkylat-Anlage.  
Flowsheet of an alkylation plant. 108 - 110
  5. Überladekurven und chemische Konstitution der  
Treibstoffe.  
Overload curves and chemical constitution of  
the fuels. 111 - 118
  6. Zur Frage der Verstickung von Chromstählen bei  
der Hochdruckbenzinsynthese und ihrer Verhütung.  
Nitride formation on chromium steels during  
the high pressure gasoline synthesis and its  
prevention. 119 - 122
  7. Die Versuche der Anic mit Fluoridkontakten.  
Experiments of the Anic with fluoride catalysts. 123 - 129
  8. Neue Verhydrogenungskontakte durch Verdünnung des 5058  
mit ZnS.  
New pre-hydrogenation catalysts prepared by  
diluting 5058 with ZnS. 130 - 132
  9. Berechnung der Wärmetönung bei Dehydrierungs-  
reaktionen.  
Calculation of the heat of reaction in de-  
hydrogenation reactions. 133 - 142
- III. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/III-A-7.
1. Der derzeitige Stand der Kohlenwasserstoffsynthese  
aus CO-H<sub>2</sub>-Gemischen.  
Present status of the hydrocarbon synthesis  
from CO-H<sub>2</sub>-mixtures. 143 - 153

- 2 -

REEL NO.

FRAME NOS.

2. Besprechung über Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthesen.  
Berlin, Länderbank, 1. Juli 1941.  
Conference on carbon monoxide hydrogen-syntheses.  
Berlin, Länderbank, 1 July 1941. 154 - 166
  3. Versuche zur Aufheizung von Kohlebrei.  
Tests on the heating up of coal paste. 167 - 185
  4. Aromatisierungsversuche bei 45 at mit abklin-  
gendem Katalysator.  
Aromatisations tests at 45 atm. with a catalyst  
of decreasing activity. 186 - 189
  5. Untersuchung eines Abschlammes aus Pechhydrierung  
Pölitze auf feste Aromaten.  
Determination of solid aromatics in a residue  
from pitch hydrogenation Pölitze. 190 - 192
- IV. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/III-A-9.
1. Spaltung von Mittelöl- und Schwerölfractionen aus  
Erdöldestillaten über Dehydrierungskontakten.  
Splitting of middle and heavy oil fractions  
from crude oil pressure distillates over de-  
hydrogenation catalysts. 193 - 213
  2. Untersuchung, Trennung und Hydrierung der Kohlegefügebestand-  
teile (Lit.-Angaben).

REEL NO.

FRAME NOS.

2. Besprechung über Kohlenoxyd-Wasserstoff-Synthesen.  
Berlin, Länderbank, 1. Juli 1941.  
Conference on carbon monoxide hydrogen-syntheses.  
Berlin, Länderbank, 1 July 1941. 154 - 166
  3. Versuche zur Aufheizung von Kohlebrei.  
Tests on the heating up of coal paste. 167 - 185
  4. Aromatisierungsversuche bei 45 at mit abklin-  
gendem Katalysator.  
Aromatisations tests at 45 atm. with a catalyst  
of decreasing activity. 186 - 189
  5. Untersuchung eines Abschlammes aus Pechhydrierung  
Pöhlitz auf feste Aromaten.  
Determination of solid aromatics in a residue  
from pitch hydrogenation Pöhlitz. 190 - 192
- IV. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/III-A-9.
1. Spaltung von Mittelöl- und Schwerölfractionen aus  
Erdöldestillaten über Dehydrierungskontakten.  
Splitting of middle and heavy oil fractions  
from crude oil pressure distillates over de-  
hydrogenation catalysts. 193 - 213
  2. Untersuchung, Trennung und Hydrierung der Kohlegefügebestand-  
teile (Lit.-Angaben).  
Analysis, separation and hydrogenation of the  
components of coal structure (Quotations from  
the literature). 214 - 226
  3. Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl  
mit wechselnden Sumpfbenzinsätzen bei 600 atm  
über einem Bleicherdekontakt.  
Aromatization of bituminous coal liquefaction  
middle oil with additions of sump gasoline  
at 600 atm. over bleaching earth catalysts. 227 - 234
  4. Tonerde-Molybdän-Nickel und Tonerde-Wolfram-  
Nickel-Verhydrierungskontakte.  
Alumina (clay)-molybdenum-nickel and alumina  
(clay)-tungsten-nickel pre-hydrogenation  
catalysts. 235 - 237
  5. Hydrierungsversuche mit Kohlen verschiedener  
petrographischer Zusammensetzung in Drehauteklaven.  
Hydrogenation tests with coals of different pet-  
rographic composition in rotary autoclaves. 238 - 242

REEL NO.

FRAME NOS.

5. Bericht des Arbeitskreises für Qualitäts- und Planungsfragen.  
Report of the committee dealing with problems of quality and planning. 243 - 256
- V. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-E-8.
1. Zusammenhänge zwischen Benzinierbarkeit von Ölen und deren Stickstoffgehalt.  
Dependability of the capability of oils to be "benziniert" on their nitrogen content. 257 - 265
  2. Unterschiede Zwischen der Entparaffinierungsanlage in Lützkendorf und der Versuchsanlage in Lu.  
Comparison of the dewaxing plant at Lützkendorf with the experimental plant at Ludwigshafen. 266 - 270
  3. Herstellung von 20 000 mete L-Benzin bei Gelsenberg durch katalytisches Kracken.  
Production of 20,000 tons/mth aviation gasoline at Gelsenberg by means of catalytic cracking. 271 - 274
  4. Einige Druckhydrierungsgleichgewichte, berechnet nach der Nernst'schen Näherungsformel.  
Some pressure hydrogenation equilibria, calculated by means of the approximation formula of Nernst. 275 - 277
- VI. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-E-8.
1. Über die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe bei der Kohlenoxydhydrierung.  
The formation of unsaturated hydrocarbons in the carbon monoxide hydrogenation. 278 - 283
  2. Stand der DHD-Anlage Lu/Op und Pöbitz.  
Present status of the DHD-plants Ludwigshafen/Oppitz and Pöbitz. 284 - 295
  3. Kleinversuche zur Frage der Propanentparaffinierung.  
Small scale experiments in propane dewaxing. 296 - 313
  4. Erfahrungsaustauschgespräch am 4. Dezember 1941 in Ludwigshafen/Knein.  
Exchange of experience (conference) on 4 Dec. 1941 at Ludwigshafen/Knein. 319 - 349



MAN  
S  
E  
A  
S  
T  
I  
N  
A  
M  
I  
N  
I  
S  
T  
R  
Y

<u>REEL NO.</u>	<u>FRAME NOS.</u>
5. Niederdruckspaltung (50 atm) von Era81-a-Mittelölen. Low pressure splitting of (50 atm) petroleum middle oils.	350 - 369
6. Versuche zur Schmierölverbesserung mit Kontakt 8376 im 1 Ltr.-Ofen. Vergleich mit Kontakt 5058. Tests for the improvement of lube oils by means of catalyst 8376. Comparison with catalyst 5058.	370 - 382
7. Chemische Hochdruckverfahren. Chemical high pressure processes.	385 - 392
VII. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office Reports and Papers. Folder No.: S-15/III-A-9.	
1. Über Verfahren zur Herstellung klopfester Kohlen- wasserstoffe. Processes for the production of knock-resistant hydrocarbons.	393 - 408
2. Arbeitsweise der Entparaffinierungsanlage in Lützkendorf. Working method of the deparaffination plant at Lützkendorf.	409 - 411
3. Weitere Abschlammfiltrationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln. Further sludge filtration tests with various solvents.	412 - 415
4. Spezifische Wärmen. Specific heats.	416 - 427
5. Zur Benzinierung von Kontakt 6434: Abhängigkeit von Vergasung, Leistung, Oktanzahlen usw. von Benzin- endpunkt und Durchsatz bei Erdölmittelel. "Benzinierung" of catalyst 6434: Dependence of gasification efficiency, octane numbers etc. on the gasoline end point and the through-put, using petroleum middle oil feed.	428 - 443
6. Temperaturmessung in den Sumpfnaseöfen. Temperature measurement in the Sumpf phase furnaces.	444 - 446
7. Herstellung von DHD-Benzin aus 5058-Vorhydrierungs- benzin der Hydrierung Merseburg. Production of DHD-gasoline from 5058 pre- hydrogenation gasoline of the hydrogenation plant Merseburg.	447 - 480

<u>REEL NO.</u>	<u>FRAME NOS.</u>
8. Filtration von Hydrierabschlamm unter Zusatz von Sulfitablauge. Filtration of hydrogenation sludge with addition of sulfite lye.	481 - 483
9. Institute und Forscher in der Sowjetunion, die sich mit der Verarbeitung, besonders der Hydrierung von Kohlen, Teeren und Erdölen befassen. Institutes and research-workers in the U.S.S.R. who are engaged in the working up and particularly in the hydrogenation of coals, tars and petroleum oils.	484 - 485
10. Production figures of various hydrogenation plants during October 1941.	486 - 488
11. Propan-Filter. Propane filter.	489 - 490
12. Cyclohexan. Cyclohexane.	491 - 493
VIII. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-D-3.	
1. Gasphase - Grossversuch 1939. Kammer 804. Verar- beitung von Steinkohlverflüssigungs-Mittelöl und Steinkohleteer-Mittelöl auf aromatisches Benzin CV 2b und CV 5b über Katalysator 7019 L 8. Gas phase, large scale experiment 1939. Chamber 804. Treatment of bituminous coal liquefaction middle oil and bituminous coal tar middle oil for aromatic gasoline CV 2b and CV 5b over catalyst 7019 L 8.	494 - 499
2. Aromatische Kohlenwasserstoffe in Hydrierprodukten. Aromatic hydrocarbons in hydrogenation products.	500 - 503
3. Polycyclische feste Aromaten aus Hydrierprodukten. Polycyclic solid aromatics from hydrogenation products.	504 - 512
4. Arbeiten zum Oxo-Verfahren. Concerns: Oxo process.	513 - 523
5. Vergleich des 10-Ltr-Kohleofens mit der Grosstechnik. Comparison of the 10 ltr. coal furnace with large scale technique.	524 - 525

- IX. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-D-4.
1. Über die Stabilität des Carbazols bei der Hydrierung.  
Stability of carbazol during hydrogenation. 526 - 527
  2. Polycyclische, aromatische Verbindungen in verschiedenen Teeren und Erdölen.  
Polycyclic, aromatic compounds in various tars and crude oils. 528 - 535
  3. Hydrierung von Anthracen Anthracenrückständen.  
Hydrogenation of anthracene residues. 536 - 538
  4. Zur Theorie des Abbaues von Kohlederivaten (Huminsäurederivaten) in Sumpf- und Gas-Phase.  
Theory of decomposition (dis-integration) of coal derivatives (humic acid derivatives) in Sumpf and gaseous phase. 539 - 544
  5. Löslichkeit von Coronen und Benzperylene bei 20°C.  
Solubility of coronenes and benzperylene at 20°C. 545
  6. Oxydationsversuche und Verwendung der Oxydationsprodukte nach dem Stand vom 1.4.1940.  
Oxydation experiments and use of oxydation products according to the stage reached on 1 April 1940. 546 - 550
- X. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-D-9.
1. Richtlinien für die orientierende Untersuchung von Ölschiefern.  
Directions for the orientating analysis of oil shale. 551 - 560
  2. Beobachtungen über Kontakte, insbesondere Crack-Kontakte.  
Observation on catalysts, particularly cracking catalysts. 561 - 565
  3. Alterungserscheinungen bei Isolierölen.  
Ageing symptoms of insulating oils. 566 - 574
- XI. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-E-5.

REEL NO.

FRAME NOS

1. Erfahrungsaustausch. Schweißen innerhalb von in Betrieb gewesenen Benzin- und Kohlenöfen.  
Exchange of experience. Welding in the interior of used benzin and coal furnaces. 575 - 580
  2. Über die Umwandlung hochmolekularer ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Alkohole.  
The conversion of highly molecular unsaturated hydrocarbons into alcohols. 581 - 584
- XII. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-D-11.
1. Ofen 504. Umstellung auf Regeneration.  
Furnace 504. Change to regeneration. 585 - 589
  2. Katalytische Verarbeitung schwerer Öle mit Kontakt 7360. 3. Wasserstoffverbrauch bei der Verarbeitung von Niedrigener Ölrückstand.  
Treatment of heavy oils over catalyst 7360. 3. Consumption of hydrogen in the treatment of Niedrigener oil residue. 590 - 599
  3. Hochleistungskraftstoffe.  
High efficiency motor fuels. 600 - 628
  4. Methode zur angenäherten Berechnung der Überladkurven aus Oktanzahl des Restbenzins und aus Aromatengehalt.  
Method for the approximated calculation of overload curves from the octane number of the rest gasoline and from the contents in aromatics. 629 - 637
  5. Noch einmal zur Frage 300/600 atm.  
Another statement on the question 300 versus 600 atm. 638 - 639
  6. Versuche zur Abschlammsfiltration.  
Tests on sludge filtration. 640 - 648
- XIII. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-E-1.
1. Hydrieren, spaltende Hydrierung und Kracken von Kybol bzw. Kybol-Rückständen.  
Hydrogenation, splitting hydrogenation and cracking of kybol and kybol residues. 649 - 657

2. Direkte Benziniierung von Steinkohlenerflüssi-  
gungsmittelöl über Kontakt 6484 bei 600 atm.  
Direct "Benziniierung" of bituminous coal lique-  
faction middle oil over catalysts 6484 at 600 atm. 658 - 661A
3. Untersuchung über die Anwendung von 700 oder 300 atm  
in Gasphase.  
Study of the use of 700 or 300 atm in the gaseous  
phase. 662 - 666
4. Vergasungszusammensetzung bei Benziniierung und Aro-  
matisierung.  
Composition of off-gases in "Benziniierung" and  
aromatization. 667 - 679
5. Zur Frage 300 oder 700 atm für Oberschlesien.  
A statement on the question 300 versus 700 atm.  
for Upper Silesia. 680 - 688
6. Krackversuche über K 6108 (Terrana HF) unter  
verschiedenen Druckbedingungen.  
Cracking experiments over K 6108 (Terrana HF)  
under different pressure conditions. 689 - 716
7. Cracken von Benzinen und Gasöl unter H<sub>2</sub>-Druck.  
Cracking of gasoline and gas oil under hydrogen  
pressure. 716A - 716Q
- XIV. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/II-D-10.
1. Zur theoretischen Deutung von Überladekurven.  
Theoretical meaning of overload curves. 717 - 728
2. Entwicklung der Vorhydrierkontakte. III. Teil<sup>1)</sup>  
Epoxyde - Mo - Ni - Kontakte  
Development of dehydrogenation catalysts.  
Part III. Alumina, Mo-Ni-catalysts. 729 - 751
- XV. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder No.: S-15/III-B-11.
1. Der Einfluss von Kontakt, Druck- und Produktpartialdruck  
beim Cracken und Hydrieren von Bruchsaler Gasöl.  
The influence of catalyst pressure and product  
partial pressure during cracking and hydro-  
genation of Bruchsal gas oil. 752 - 760

REEL NO.

FRAME NOS.

2. Versuche im Laboratorium und Betrieb zur Erhöhung der Ausbeute an Schwefel bei der Verschwelung von asphalthaltigen Rückständen vom 12.5.1943; Dr. Horn/Dr. Hinz.  
Laboratory and works experiments aiming at increasing the yield in low carbonization oil during the low temperature carbonization of asphalt bearing residue. 12 May 1943. Dr. Horn/Dr. Hinz. 761 - 763
3. Aufstellung eines neuen Öltanks.  
Installation of a new oil tank. 764
4. Der Einfluss des Produktpartialdruckes bei der Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven über Tonerde-Terrana Kontakt 8688.  
Influence of the products partial pressure in the aromatization of bituminous coal liquefaction middle oil Scholven over alumina (clay)-Terrana contact 8688. 765 - 768A
5. Hydrierergebnisse mit oberschlesischen Kohleproben der Radzionkaugrube im Drehautoklaven.  
Hydrogenation results in the rotary autoclave with (coal) samples from the Radzionka mine in Upper Silesia. 769 - 772
6. Hydrierversuche mit spanischen Kohlen im Drehautoklaven.  
Hydrogenation experiments with Spanish coals in the rotary autoclave. 773 - 775
7. Verarbeitung von Primärbitumen auf Schweröl.  
Working of primary bitumen to heavy oil. 776 - 779
8. Vorläufige Stellungnahme zum Bericht der Hydrierwerke Pöhlitz über Versuche zur Erhöhung der Schwelausbeute durch Zugabe von Schwefel.  
Present attitude on the report of the hydrogenation works Pöhlitz about experiments aiming at increasing the low temperature carbonization yield by means of sulfur addition. 780 - 783
9. Isolierung und Bestimmung von Coronen in Hydrier-Rückständen.  
Isolation and determination of coronen in hydrogenation residues. 784
10. Natriumsulfidherzeugung.  
Sodium sulfide production. 785 - 786

- 10 -

REEL NO.

FRAME NOS.

11. Über die chemische Zusammensetzung der Vorheizerverkrustungen.  
The chemical composition of the crusts forming on the preheaters. 787 - 789
12. Kurzbericht Schappert anlässlich Erfahrungsaustausch-Besprechung am 22. März 1943.  
Brief report by Schappert on occasion of the exchange of experience on 22 March 1943. 790 - 793
13. Entlastung der Sumpffphase-Vorheizers.  
Reducing the stress on the Sump phase preheaters. 794 - 806
14. Isolierung und Bestimmung von Coronen in Pech- und Hydrier-Rückständen.  
Isolation and determination of coronen in pitch and hydrogenation residues. 807 - 808
15. Pyridin im Sumpffphasebenzin.  
Pyridin in Sump phase gasoline. 809
16. Hydrierversuche mit Brüxer Teer (P 1397 original) im Drehautoklaven.  
Hydrogenation experiments in the rotary autoclave with Brüx tar (P 1397 original). 810 - 815
17. Verbesserungen an einer Versuchsapparatur für das Arbeiten mit staubförmigem Kontakt.  
Improvements in an experimental apparatus for working with powder catalyst. 816 - 820
18. Arbeitseinsatz. Einberufungen.  
Workers. Recruitment for the army. 821 - 822
19. Vierteljahresmeldung der Hydrierkontakte.  
Quarterly reports on hydrogenation catalysts. 823 - 827
20. Chemische Fragen der Aufheizung von Steinkohlebrei.  
Chemical problems connected with the heating up of bituminous coal paste. 828
21. Tätigkeitsbericht Februar - März 1943.  
Activity report February-March 1943. 829 - 843
22. Versuche in 100 ccm-Ofen zur Gewinnung von reinen Aromaten insbesondere Toluol aus Xylol und DHD-Rückstand.  
Experiments in a 100 ccm furnace aiming at the preparation of pure aromatics, particularly toluol, from xylol and DHD residue. 844 - 848

- 11 -

REEL NO.

FRAME NOS.

23. Entaschung.  
Conversations regarding de-ashing of coal. 849
24. Einiges über die Propan-Entparaffinierung.  
Propane dewaxing. 850 - 852
25. Hydrierungsanlage in Teruel.  
Hydrogenation plant in Teruel (Spain). 853 - 854
26. Hydrierversuche mit Puertollanokohle K 1253 in  
Drehautoklaven.  
Hydrogenation tests with Puertollano coal  
K 1253 in the rotary autoclave. 855 - 859
27. Zur Regeneration von Kohlebrei mit Mittelölverdünnung.  
Regeneration of coal paste diluted with middle  
oil. 860 - 861
28. Tiefstockendes Heissdampfzylinderöl.  
Steam cylinder oil with low pour point. 862 - 864
29. Besprechung im Reichsforschungsrat.  
Discussion at the Reichsforschungsrat. 865 - 866
30. Vierteljahresmeldung über Hydrierungskontakte Scholven.  
Quarterly reports on hydrogenation catalysts  
Scholven. 867 - 869
31. Vergleich der Kohle- und des Eisenverbrauches für  
Steinkohlenhydrierung und Schwelung mit nach-  
folgender Hydrierung.  
Comparison of the carbon and iron consumption  
for bituminous coal hydrogenation and for  
carbonization followed by hydrogenation. 870 - 872
- XVI. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous Office  
Reports and Papers. Folder/No. S-15/II-E-3.
1. Über Reduktionsgleichgewichte (Fluorwasserstoff-  
partialdrücke) von Fluoriden in Hinblick auf deren  
katalytische Wirkung.  
Reduction equilibria (hydrogen fluoride partial  
pressures) of fluorides with regard to their  
catalytic action. 873 - 885
2. Modellversuche zur Schmierölverdünnung.  
Experiments with models concerning the dilution  
of lubricants. 886 - 900
3. Reaktion von Kohlenoxyd mit Kohlenwasserstoffen.  
Reaction of carbon monoxide with hydrocarbons. 901 - 905



END OF ROLL

TEAM NO.

REEL NO.

LF 63



END OF ROLL

TEAM NO. \_\_\_\_\_

REEL NO.

LF 63