

sugegeben und die Mischung dann unter Aufrechterhaltung eines solchen Wärmegrades in der Masse durchgearbeitet wird, das diese mit etwa 100 °C der Presse zugeführt wird.

Tollmann (DEP. 370 077 = M.P. 137 307 und 137 308) stellt Bindemittel für die Briкетierung von Kohle und dergleichen dar, wobei es Sulfitablauge bis zum Festwerden eindampft und zu der heißen Masse ein hochsiedendes Mineralöl zusetzt.

Behldt empfiehlt, ungere Kohlen durch eingedampfte Sulfitablauge befeuchten zu lassen. (Papierzeitung 21, I, 1723).

Weiter wäre das DEP. 534 115 (Meyer, Hamburg) zu nennen, in dem folgende Arbeitsweise unter Schutz gestellt wird: Einbinden von Kohle, Koks und dergl. mittels Sulfitablauge, indem schlammartige Stoffe, w.B. Kohleschlamm, als Streckungsmittel zugesetzt werden. Es wird eine, die Festigkeit der Briquets beeinträchtigende Quellung beim Trocknen vermieden.

Nach dem DEP. 541 772 (Schroder, Hamburg) sollen zur Herstellung eines Bindemittels für Krennstoffbriquets 1 bis 1,5 Teile Sulfitablauge auf 4 bis 5 Teile Rückstand der Teerdestillation beizusetzt werden.

In „Frank, Handbuch der Briquetierung“ - 1910, Band II, Seite 74 ff. ist die Verwendung von Sulfitablauge bzw. Zellpech als Briquetiermittel ausführlich beschrieben. Es sollen 4 bis 6 % Zellpech beizusetzt werden für manche Kohlen reichen auch 2 bis 3 % aus. Gegenüber Pech liefert Zellpech im Feuer gutstehende Briquets. Die Zellpech-Briquets besitzen geringe Wasser- und Wetterbeständigkeit, deshalb ist eine Vor- oder Nachbehandlung der Briquets notwendig. Es kann Anthracit- oder Flammkohlenklein verarbeitet werden. Als Nachbehandlung der Briquets kommt insbesondere die Erhitzung derselben durch heiße Luft, Ammoniak oder dergleichen in Frage. Gleiche Arbeitsweise wird auch für Erze oder Gichtstaubbriquetierung angegeben.

#### Neber-Patente.

DEP. 409 510 vom 22.8.1921.

Anspruch 1): Verfahren zum Erzeugen von Koksbriquets von unter Zusatz organisches Bindemittel, das, gek., das in dem Briquet Löcherchen, Kanäle oder dergl. angeordnet werden, die nach Lage und Querschnitt geeignet sind, um durch das Briquetieren verlorener Teil der natürlichen Porosität des Kokses zu ersetzen.

2): Verf. n. Anspr. 1, das, gek., das die Löcherchen, Kanäle oder dergl. so geformt werden, das die Festigkeit des Briquets an keiner Stelle größer ist als der zulässige Abdruck.

DRP. 416 387 vom 11.9.1924.

1). Verfahren zum Brikkettieren von Koks, dad. gek., das unter Zusatz eines geeigneten Bindemittels nur solche Pressdrücke benutzt werden, die zur Formgebung eben hinreichen, jedoch zum Austreiben der Luft aus den Formlingen und zum Einreiben des Bindemittels in die Brennstoffporen unzureichend sind.

2). Verf. n. Anspr. 1, dad. gek., das die Brikkette aus rippenartigen Teilstücken aufgebaut sein kann, die, durch horizontale Stege miteinander verbunden, zwischen sich Lufträume freilassen.

DRP. 424 631 vom 21.12.24. Zusatz zu DRP. 409 550.

Verfahren zum Erzeugen von Koksbrikketten unter Zusatz anorganischer Bindemittel nach Patent 409 550, dad. gek., das die festen Rückstände der Tieftemperaturverkokung (Halbkoks) der Brikkettierung unterworfen wurden.

2). Verf. n. Anspr. 1, dad. gek., das nur solche Pressdrücke verwendet werden, die zur Formgebung eben hinreichen, jedoch zum Austreiben der Luft aus den Formlingen und zum Einreiben des Bindemittels in die Brennstoffporen unzureichend sind.

DRP. 443 679 vom 11.10.1925. Zusatz zu DRP. 424 631.

Verfahren zum Brikkettieren von Halbkoks nach Patent 424 631, dad. gek., das ein Teil des anorganischen Bindemittels durch organische Bindemittel (z.B. Sulfita blauge oder Zellpech) ersetzt wird.

2). Verf. n. Anspr. 1, dad. gek., das der Zusatz von organisches Bindemitteln um so höher wird, je höher der Gasgehalt des zu brikkettierenden Brennstoffes ist.

DRP. 473 358 vom 15.10.1926.

Verfahren zum Erzeugen von Halbkoks durch Verschmelzen von Steinkohlbrikketten, gekennzeichnet durch die Verwendung bituminöser Spinkohle mit über 16% flüchtigen Bestandteilen und wasserlöslicher organischer oder anorganischer Bindemittel oder deren Gemische.

DRP. 476 319 vom 22.7.1926.

1). Verfahren zum Herstellen von Brikketten, insbesondere aus Brennstoffen, Braunk- und Steinkohle, Anthrazit, Koks und Halbkoks usw., sowie aus Fein- und Grobstaub und dergl. unter Verwendung eines Gemisches von Sulfita blauge und anorganischen Stoffen als Bindemittel, dad. gek., das als Bindemittel ein Gemisch aus Ton mit Sulfita blauge oder Zellpech verwendet wird.

2). Verf. n. Anspr. 1, dad. gek., das als Bindemittel ein emulsionsartiges Gemisch aus feinst verteiltem Ton mit Sulfita blauge oder Zellpech verwendet wird.

3). Verf. n. Anspr. 1 und 2, dad. gek., daß zur Erzeugung des emulsiartigen Gemisches Ton und Sulfatablauge vor dem Zusetzen zum Brikkettiergut getrocknet in Wasser gelöst werden.

4). Verf. n. Anspr. 1 und 2, dad. gek., daß Ton oder Sulfatablauge (oder Zellulose) oder beide dem Brikkettiergut trocken beigegeben werden und dieses Gemisch zum Zweck der Emulsionsbildung vor dem Verpressen im Dampfnetzwerk mit Dampf angefruchtet und aufgerührt wird.

5). Verf. n. Anspr. 1 bis 4, dad. gek., daß zur Erzielung wasserbeständiger Brikketts die Presslinge einer an sich bekannten röstenden oder darrenden Hitzebehandlung unterworfen werden.

Verf. 645 377 vom 22.12.32.

Verfahren zur Erzeugung von Kohlenstaubgas aus feinkörnigen Steinkohlen im Doppelsaugerzeuger, dad. gek., daß die feine Kohle unter Verwendung von wasserbeständigen Zusatzmitteln zu Presslingen geformt wird, deren Bruchfestigkeit entsprechend der zu vergassenden Kohle durch Mischung verschiedener Kohlenarten und Wahl der Zusätze beeinflusst wird und daß die durch Wasserentziehung getrockneten Presslinge unmittelbar nach der Pressung und Trocknung dem Gaserzeuger zugeführt werden.

Anmeldung W. 92 990 VI/10 a (16/03).

Verf. zur Erzeugung von Hochtemperatur- und Niedertemperaturkoks aus schlecht brennenden Kohlen durch Zusatz hochschmelzender Bitumens, dad. gek., daß das Kohle-Bitumengemisch brikkettiert und erhitzt wird, so daß der Koks in gleichmäßiger Blockform anfällt.

2). Verf. n. Anspr. 1, dad. gek., daß bei Verwendung von nicht brennenden Kohlen für die Brikkettierung ein Hilfsbindemittel zugesetzt wird.

3). Verf. n. Anspr. 1 und 2, dad. gek., daß das Kohlen-Bitumengemisch der Heißbrikkettierung unterworfen wird.

*Böhm*

①

(179)

Die Abmündungen Stockpunktniedrigerer  
bei Heißölen.

Zusammenfassung

Durch Zusatz von Stockpunktniedrigeren (Paraffin) in Mengen von 0,1 bis 0,2 % zu Heißölen, die bei der Hydrierung oder Verschwelung von Steinkohlen hergestellt werden können, der Stockpunkt, der Fließpunkt und die Viskosität bei 50° stark gesenkt werden, so daß die als Heißöl brauchbare Fraktionen schrittweise erhöht wird. Durch den Zusatz von Paraffin können Fraktionen mit über dem Normen liegenden Viskositäten als Heißöle (rauchlos) gemacht werden, wobei gleichzeitig die von O.K.M. geforderten Werte hinsichtlich des spezifischen Gewichtes leichter erreicht werden.

Die Kosten für den Zusatz belaufen sich auf etwa 5 bis 6 RM pro 100 kg Öl. Diese Belastung wird durch die ermöglichte größere Ausbeute auszugleichen, so daß keine zusätzliche Mehrbelastung des Heißöles entsteht.

Es wird vorgeschlagen, ein Gemisch aus 1 Teil Stockpunktniedrigerer und 9 Teilen Hydrierschweröl praktisch anzuwenden und dieses Gemisch dem Benzinamen Parhel zu geben.

a) Eigenschaften der Heißöle, die die Einhaltung der Tests erschweren.

Nach den Vorschriften der O.K.M. sollen die Heißöle ein so hohes spezifisches Gewicht zeigen, daß die Heißöle in Meerwasser untertauchen, d.h. die Heißöle sollen bei 20° C ein spez. Gewicht von etwa 1,02 oder höher besitzen.

Die Einstellung der Heißöle auf ein so hohes spezifisches Gewicht kann dadurch erzielt werden, daß wasserstoffarm, vor allem höher siedende Olantheile - insbesondere Asphalte - in den Heißölen verbleiben. Mit Rücksicht auf die Mischbarkeit der Öle müssen aber die Heißöle möglichst asphaltfrei sein, so daß durch deren Entfernung das spezifische Gewicht der Öle herabgesetzt wird. Die wasserstoffarmen hochsiedenden Olantheile zeigen ebenfalls - insbesondere in den Schwerölen - spez. Gewichte, die über der geforderten Norm liegen, jedoch zeigen die Öle die unter Hinzuhalt dieser höher siedenden wasserstoffärmeren Fraktionen hergestellt wurden, Viskositäten, die bei 0° C über 200<sup>0</sup> liegen und so den vorgeschriebenen Werten nicht mehr entsprechen. Sie zeigen die meisten Öle hinsichtlich ihres spezifischen Gewichtes und ihrer Viskosität ein Verhalten, das als gogekühtig bezeichnet werden muß, d.h. entweder liegt durch zu niedrige Abtrennen der Heißölfraction, durch Erhitzen oder durch Entfernung der Asphalte das spezifische Gewicht zu niedrig, oder falls die vorerwähnten Paraffinmengen unter Bedingungen durch

17907

geführt werden, die zu einem Öl mit dem korrespondenten spezifischen Gewicht von 1,03 führen. liegt die Viskosität solcher Öle zu hoch.

Diese Beobachtungen treffen für den aus Steinkohle gewonnenen Schmelzester sowohl bei dem Spülgasverfahren als auch beim Aufbereiten (von aus Hydriererschweröle können durch einen Zusatz von Hydriererleichterern in ein festerechtetes Heißeil verwandelt werden, jedoch sind die für die Einstellung benötigten Zusätze mit etwa 25 bis 30 % so groß, daß sie den Preis für das Heißeil erheblich beeinflußen.

### b) Der Einfluß von Stockpunktniedrigern auf die Eigenschaften der Heißeile.

Die eben angedeuteten Schwierigkeiten sollten nun in der Weise umgangen werden, daß die Öle zunächst so weit abgeschritten werden, daß sie die spezifischen Gewichte von 1,03 bei 20 °C haben und das hierauf durch Zusatz von Stockpunktniedrigern die Viskosität bei 0 °C so weit herabgesetzt wird, daß sie unter 200 bzw. 300 cP liegt. Es wurde zunächst ein Schmelzester, der aus dem Kopperschen Ofen auf der Oelsgrube aus Weberbrücke hergestellt war, für die Untersuchung benützt. Hierbei wurde der Ester in etwa 25 Teile Druckdestillat und 1 Teil Rückstand zerlegt. Zu diesem Ester wurden nunmehr einige stockpunktniedrigende Stoffe in kleinen Mengen zugesetzt und die Mischung auf ihre Viskosität bei 0 °C und 20 °C, den Stockpunkt, den Fließpunkt, Dichte und Flammpunkt untersucht. Wie aus der Zahlenliste hervorgeht, wurde schon bei Zusatz von 0,1 % Paraffin der Stockpunkt von +4 °C auf -19 °C herabgesetzt; die Viskosität bei 0 °C von 425 cP auf 202 cP; das spezifische Gewicht betrug 1,026. Hieraus erkennt man einen größeren Einfluß des Paraffin sowohl auf die Viskosität bei 0 °C als auch auf den Stock- und den Fließpunkt. Die Wirkung der übrigen untersuchten Stoffe mit Ausnahme von Anilin ist schlecht, insbesondere auf die Stockpunktniedrigung.

Es wurde nunmehr unter Zusatz von Paraffin Hydriererschweröl aus der Hydrierung von Steinkohle untersucht. Die Ergebnisse sind in der Zahlenliste zusammengestellt. Ein Einfluß ist hier nur in der Erniedrigung des Stock- und Fließpunktes zu erkennen, bei der Viskosität bei 0 °C nicht. Das liegt offenbar daran, daß Hydriererschweröl mit einer Viskosität von 165 cP bei 20 °C zu hochviskos ist.

Beim Zusatz von 0,1 % Paraffin zu Schlieke-Dünnter (65,5 Teile Destillat aus 100 Teilen Schmelzester) geht die Viskosität bei 0 °C von 237 cP auf 47 cP und der Stockpunkt von +2 °C auf -18 °C herab, wobei wiederum ein großer Einfluß des Paraffin festzustellen ist. (Vergl. Versuch 3).

Nunmehr wurden Mischungen aus dem Druckdestillat des Kopperschen Ofens mit Schlieke-Dünnter (vgl. Versuch 3) hergestellt. Hierbei wurde bei einem Gemisch von 50 : 50 Teilen der beiden Komponenten die Viskosität bei 0 °C von 702 cP auf 274 cP herabgesetzt, während das spezifische Gewicht bei 1,03 lag (Vergl. Ver-

nach 4).

Weiter wurden Gemische aus Druckdestillat von Koppers-Teer mit Hydrierschwefel hergestellt. Bei einem Gemisch von 70 Teilen Druckdestillat Koppers und 30 Teilen Hydrierschwefel wurde bei einem Zusatz von 0,1 % die Viskosität von 1760 % auf 254 % herabgesetzt und gleichzeitig der Stockpunkt von -5 °C auf -20 °C gesenkt, während das spezifische Gewicht 0,95 betrug. Dies dürfte ein brauchbares Heißöl darstellen. Ein Zusatz von 1 % Paraffin brachte keine weitere Verbesserung. (Vergl. Versuch 5).

Es wurden nun Gemische von 85 Teilen Druckdestillat (Koppers-Teer) und 15 Teilen Hydrierschwefel mit den verschiedenen anderen Stockpunktniedrigern vermischt, die aber wie aus der Versuchszusammenfassung hervorgeht, keine Verbesserung brachten. Hier ist besonders darauf hinzuweisen, daß 170 weder eine verbessernde Wirkung auf die Viskosität bei 0 °C ausübte, noch eine Stockpunktniedrigung hervorrief. (Versuch 6).

Weiter wurden Mischungen hergestellt aus Hydrierschwefel und Schlessag-Dünsteer, wobei die Mischung 50 A 50 nach einem Zusatz von 0,1 % Paraffin auf einer Viskosität bei 0 °C von 295 % und einem Stockpunkt von -10 °C und einem spezifischen Gewicht von 1,011 zu einem brauchbaren Heißöl darstellte. (Vergl. Versuch Nr. 7).

Weiter wurden Mischungen aus Hydrierschwefel, Druckdestillat aus Koppers-Teer und Schlessag-Dünsteer hergestellt. Bei einem Verhältnis von 50 Teilen Schlessag-Dünsteer, 35 Teilen Koppers-Teer und 35 Teilen Schlessag-Dünsteer wurde nach Zusatz von 0,1 % Paraffin ein brauchbares Heißöl erhalten. (Vergl. Versuch Nr. 8).

Durch weitere Versuche sollte festgestellt werden, um wieviel die Destillatmenge vergrößert werden kann, um durch Zusatz von Paraffin aus dem Destillat noch ein Heißöl zu gewinnen. Hierzu wurden aus Spülgasteer der Schlessag-Anlage durch Vakuumdestillation steigende Mengen Destillat gewonnen und die Destillate mit und ohne Zusatz von Paraffin auf die Heißölqualität untersucht. Aus Versuch 9 geht hervor, daß bereits ein 50 %iges Destillat mit einer Viskosität von 161 % bei 0 °C und einem Stockpunkt von 2 °C ein Produkt darstellt, das als Heißöl nicht mehr brauchbar ist; ein Zusatz von 0,1 % Paraffin zu einem 65 %igen Destillat zeigt eine Viskosität von 206 % bei 0 °C, und bei Zusatz von 0,2 % Paraffin zeigt eine Viskosität von 164 % bei 0 °C und einen Stockpunkt von -2 bzw. -14 °C. Hieraus ist zu sehen, daß die Ausbeute von brauchbarem Heißöl aus dem Schwelsteer von 50 % auf 65 % durch Zusatz von Paraffin erhöht werden kann.

Bei den Versuchen Nr. 7, 8 und 9 wurde das Paraffin zunächst in Verhältnis 1 : 10 mit Hydrierschwefel gemischt und in dieser Form zur Anwendung gebracht.

Dies erscheint im Hinblick auf die Verwendung des Paraffin als Stockpunktmittel bei Rohleder wichtig, damit das für das Heizen bestimmte Paraffin nicht etwa dem Behälter zugesetzt wird. Wir schlagen deshalb vor, dieses Gemisch bestehend aus 2 Teilen Paraffin und 9 Teilen Parlschwarzveröl. einen Decknamen zu geben und schlagen den Namen L u d w i g s t e i n vor.  
(Abgekratzt Lu = Ludwigshafen, St = Stein, Hd = Hochdruckversuche)

Zur Preisfrage wäre folgendes zu bemerken: Die Wirkung des Stockpunktsenkung ist mit 0,1% höchstens 0,2% Geh. bis 2 kg/10 zu erreichen. Ein Verkaufspreis von 5,- RM/kg wäre pro Tonne Heißöl mit einer Belastung von 3,- RM bzw. 6,- RM zu rechnen. Bei der Annahme eines Preises von 50,- RM pro Tonne Schlessag-Teer und einem Preis von 75,- RM für den Destillationsrückstand, käme der Preis von 1 te Heißöl bei einer 50%igen Ausbeute auf 65,- RM und bei einer Ausbeute von 65% auf 50,10 RM. Es verbleibt demnach eine Differenz von 6,90 RM. Diese 6,90 RM. sind nun bei Verwendung von 1 kg Lurhol zu einem Preis von 3,- RM nur zur Hälfte aufgebraucht und bei einem Verbrauch von 2 kg gerade gedeckt, so daß durch den Lurhol-Zusatz keine Belastung des Heißöles entsteht. Dabei ist noch zu bedenken, daß aus 1 Tonne Schlessag-Teer 30% mehr Heißöl ohne eine Verteuerung des Heißölpreises gewonnen werden können.

*Boles*

## Untersuchung der Wirkung verschiedener Stoffe auf die

Verlangte Test- Substanz in %	Verdünnung bei 0,5 g 200 % bzw. 500 %	Verdünnung bei 0,5 g				Verdünnung bei 200 %				
		0,1	0,2	0,4	0,8	0,1	0,2	0,4	0,8	
Angewandte Mischung	Zusatz	%	%	%	%	%	%	%	%	
1) Destillat (68 %) aus Koppers-Teer aus Weberbrücke	Paraflow Chinolin Furidin Phenylendiamin Amidnaphtol Nitroanilin Anilin	823 823 823 823 823 823 823	202 780 393 1260 803 1248 271	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0	200 1075 806 1260 803 1248 271	10,4 10,4 10,4 10,4 10,4 10,4 10,4	10,6 8,9 9,0 10,4 11,1 10,4 9,4	0 0 0 0 0 0 0	0 0 0 0 0 0 0
*) bei Zusatz von 0,02 % **) bei Zusatz von 2,0 %										
2) Hydrierschwefel	Paraflow	nicht	Ausgangspunkt			162	179		16	
3) Dünntee aus Schlessag-Teer (20,5 Teile aus 100 Frischwelle- teer)		234	47			3,5	5,1			
4) Mischungen aus Destillat 4. Koppers-Teeren (1) und Schlessag-Dünntee (3)	Paraflow Paraflow Paraflow	260 272 702	60,5 130 274			6,9 11,3 19,5	6,9 21,6 18,9			
5) Mischungen aus Destillat Koppers-Teer und Hydrierschwefel	Paraflow Paraflow Paraflow	1100 1750 2300	175 234 470			15,0 17,3 29,1	12,3 15,3 28,9		13,4 17,0 29,0	
6) Destillat Koppers-Teer und Hydrierschwefel	Naphthylamin P.V.O. Anilin Oppenol Risinsäure	1100 1100 1100 1100 1100	325 650 1100 1100 1100			13,3 618 146 129 1042	13,1 13,1 13,1 13,1 13,1		14,0 18,0 11,0 13,0 14,0	
7) Mischungen aus Hydrierschwefel und Schlessag-Dünntee 40 : 60 Koppers-Teer 50 : 50	Paraflow Paraflow	600 637	182 292			15,3 18,3	13,8 20,8			
8) Hydrierschwefel, Koppers- Teer u. Schlessag-Dünntee 40 : 30 : 30 30 : 35 : 35	Paraflow Paraflow	1660 492	146 249	245		18,3 14,8	24,2 14,8	21,0		
9) Schlessag-Teer 30 % Destillat 60 % Destillat Mischung aus 60 : 70 % Dest. 1 : 1 70 % Destillat	Paraflow Paraflow Paraflow Paraflow	161 490 1140 1640	87,2 159 266 271			4,8 17,0 14,1 22,3	4,2 7,4 13,1 22,3			



na verarbeiteter Holz auf die Stecknietechnik von Aeg. Heindl

088

Dichte 200	Winkelmäßig		bei 20 00		Steckpunkt				Fließpunkt				Dichte 200		Flächenpunkt			
	100 78	bis 25	0,2	1,0	0,1	0,2	1,0	0	0,1	0,2	1,0	ohne	mit	0	0,1	0,2	1,0	
kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	
1077	10,4	10,6	9,7	10,0	0,4	0,19	0,16	0,3	0,2	0,1	0,2	15	1,020	1,026	94	103	101	
1008	10,4	8,9	10,0	10,0	0,4	0,3	0,11	0,3	0,2	0,1	0,2	18	1,020	1,026	94	95	95	
1170	10,4	9,0	9,6	10,0	0,4	0,7	0,11	0,3	0,2	0,1	0,2	15	1,020	1,026	94	95	95	
1003	10,4	10,4	0	10,0	0,4	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	15	1,020	1,026	94	95	100	
1148	10,4	11,1	0	10,0	0,4	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	15	1,020	1,026	94	95	100	
1713	10,4	10,4	0	10,0	0,4	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	15	1,020	1,026	94	95	100	
1713	10,4	9,0	0,02	10,0	0,4	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	15	1,020	1,026	94	80	80	
185	179	185	+4	0,2	0,3	+3	0,1	0,2	0,2	1,020	1,020	179	179	179	179	179		
1009	6,1	0	0	+2	0,10	0	0	+3	0,17	1,009	1,010	89	86	86	86	86		
5,9	6,5	0	0	0,1	0,10	0	0	0	0,17	1,014	1,014	94	93	93	93	93		
11,8	11,8	0	0	+3	0,13	0	0	+3	0,17	1,020	1,020	95	96	96	96	96		
18,9	18,9	0	0	+1	0,17	0	0	+2	0,16	1,020	1,020	103	102	102	102	102		
12,5	12,1	0	0	0,5	0,20	0	0	0,3	0,19	1,032	1,033	96	95	95	95	95		
16,3	17,5	0	0	0,5	0,20	0	0	0,4	0,19	1,033	1,035	99	101	101	101	101		
29,8	29,9	0	0	0,3	0,14	0	0	+2	0,15	1,041	1,042	109	111	111	111	111		
17,9	17,9	0	0	0,3	0,2	0	0	0,3	0,2	1,032	1,032	98	104	104	104	104		
19,1	19,1	0	0	0,3	0,2	0	0	0,3	0,1	1,032	1,031	98	94	94	94	94		
11,0	11,0	0	0	0,3	0,2	0	0	0,3	0,2	1,032	1,032	98	98	98	98	98		
19,1	19,1	0	0	0,3	0,2	0	0	+3	0,2	1,032	1,032	98	98	98	98	98		
14,0	14,0	0	0	0,3	0,2	0	0	+3	0,2	1,032	1,033	98	98	98	98	98		
19,3	19,6	0	0	+1	0,10	0	0	+2	0,16	1,030	1,030	90	91	91	91	91		
10,9	20,8	0	0	+2	0,10	0	0	+2	0,9	1,031	1,031	94	94	94	94	94		
18,9	24,2	21,0	0	+3	0,12	0,13	0	+4	0,16	1,040	1,040	122	117	115	115	115		
14,9	14,9	0	0	0	0,11	0	0	0	0,11	1,030	1,030	102	102	102	102	102		
4,2	4,2	0	0	+2	0,11	0	0	+1	0,13	1,004	1,004	99	98	98	98	98		
17,0	7,4	0	0	+2	0,9	0	0	+3	0,6	1,012	1,012	104	103	103	103	103		
14,1	13,1	11,5	0	+2	0,5	0,14	0	+3	0,4	1,017	1,021	91	94	94	94	94		
22,9	22,9	0	0	+4	0	0	0	+3	0,1	1,027	1,027	113	113	113	113	113		

H. N. Brunn

Hochdruckversuch Nr. 906

Dr. Wa. / No.

1. Januar 1933

*Handwritten signature and notes*

084

*Handwritten notes and initials*

Versuche mit Abschlammfiltration in Leuna

Mit Unterbrechungen wurde in Leuna immer wieder die Frage bearbeitet, ob und wie Abschlamm, Schlammrückstand, Schleuderrückstand durch Filtration aufgearbeitet werden können, zuletzt im Hinblick auf die Gewinnung und Herausziehung des Asphalt. In diesem getrunnt zu hydroxyd. Im Herbst 1931 übernahm ich die Versuche von Herrn Dr. Weizmann und gab sie im Frühjahr 1933 an Herrn Dr. Schröder weiter. Bei diesen Versuchen machte ich folgende Erfahrungen, die zum Teil auch von den Vorgängern festgestellt wurden:

A) Die Filtrierbarkeit von Abschlamm

Abhängig ist das Verhältnis bis zu 1 : 10 und darüber. Die Filtriergeschwindigkeit (in FV) wurde in einer Reihe fortlaufend untersucht mit Stichproben und 1/2 bis 24-stündigen Durchgangstests, die an Betriebskammern vorgenommen wurden. Die FV wird auf das Einseitgut bezogen. Dabei wurde folgendes beobachtet:

- 1) Schon innerhalb etwa 2 Stunden kann sich die Filtrierbarkeit um ein Verhältnis 1 : 30.
- 2) Häufig ändern sich die Filtrierbarkeiten an mehreren Kamern etwa gleichzeitig.
- 3) In geringem Maße ist die Filtrierbarkeit von gleichzeitig an den einzelnen Kamern entnommenen Abschlamm verschieden.
- 4) Höherer Kamerdurchsatz gibt im allgemeinen etwas geringere Filtriergeschwindigkeit; Ofen + Abschlamm ist unfiltrierbar.
- 5) Erhöhung der Kamertemperatur gibt öfter geringere FV.
- 6) Ein durchsichtiger Zusammenhang zwischen Asphaltgehalt und FV ist nicht festzustellen; bei Ofen + Abschlamm erklärt sich die Unfiltrierbarkeit durch den hier hohen Asphaltgehalt.
- 7) Ein Zusammenhang zwischen Frischgas- bzw. Koksauflaufmenge und Filtrierbarkeit ist nicht zu erkennen.
- 8) Ein Zusammenhang zwischen Kohlenherkunft (Grubenschnitt bzw. Sortenmischung) und FV war nicht festzustellen.
- 9) Ein Zusammenhang zwischen Antripsöl und FV wurde vermutet, aber nicht nach (von mir) untersucht. Der Zusammenhang war zu suchen mit dem Feststoffgehalt (wechselndes Schlamm) dem Asphaltgehalt und artl. dem Gehalt an Asphalten an Teer und dergl. (Puffingehalt).

17094

- 10) Ungeklärt blieb die gemeinsame Änderung unter 1) und 2), die nicht durch den Gang der Kammern, sondern nur durch die Vorbereitung und Zusammensetzung des Kohlebreis zu erklären ist.
- 11) Von Einfluß auf die Filtrierbarkeit ist: a) die Art der Abschlammentspannung: a) durch Luftstromventile gedüht; b) durch Luftstrahlhöhe (entspannt); c) durch die Kühler (ohne Entspannungsmaschine) entspannt; b) und c) verhalten sich darin praktisch gleich und geben 2 bis 3 mal größere FG, wie a). Der Einfluß ist jedoch nur durch viele Versuche zu erkennen, weil die starken zeitlichen Schwankungen (unter 1) überlagern.

B) Für die Filtrierbarkeit

Und daneben auch für die FG, ist die Feststoffverteilung (Teilchengröße) von Bedeutung; sie wurde durch Sedimentationsanalyse und mikroskopische Beobachtung untersucht.

- 1) Die Teilchengröße beginnt bei etwa 1 mm und reicht bis unter die Größe der mikroskopischen Erkennbarkeit (etwa 0,2  $\mu$ ).
- 2) Der Anteil an feinen Feststoffen (besonders auch unter etwa 10  $\mu$ ) ist groß.
- 3) Gutes Laval-Schleuderdübel enthält Teilchen von einer mittleren Größe von 0,4 bis 0,6  $\mu$  (sowohl durch Sedimentation in Benzol als auch durch Schleudern in der Zentrifuge ermittelt).
- 4) Auch Schleuderdübel enthält noch viele feine Feststoffe (< 10  $\mu$ ).
- 5) Sowohl bei der Sedimentanalyse als auch beim Schleudern finden sich in Laval-Rückstand viele feine Feststoffe, die nach ihrer Sinkgeschwindigkeit nicht darin sein könnten. Es muß angenommen werden, daß diese feinen Teilchen von größeren mitgerissen werden. Die mikroskopische Betrachtung zeigt, daß diese feinen Teilchen dazu neigen, sich an größeren und an den Rand von Tropfen anzulagern.

C) Zur Klärleistung der feinen Feststoffteilchen

dienen folgende Beobachtungen:

- 1) Teilchen von 1  $\mu$  liegen an der Grenze der mikroskopischen Beobbarkeit (Wellenlänge des Lichtes ist 0,4 bis 0,8  $\mu$ ).
- 2) 1  $\mu$  Teilchen gehen durch analytische Filterpapiere durch (Porengröße 3 bis 15  $\mu$ ).
- 3) Filterpapiere, mit denen Schleuderdübel filtriert wurde, zeigen, daß die zurückgehaltenen Teilchen nicht mehr durch netzartige Sperrung der Fasern, sondern durch ein Anhaften der Teilchen an Faserplättchen, Faserknoten und (vor allem) Faserüberziehungen zurückgehalten wurden. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Klärwirkung von Filterpapier unvollständig ist, und daß durch Auswaschen des Filters eine Anzahl Teilchen wieder abgewaschen

11

werden. Verdünnung des Filtratgutes wird infolge der damit vergrößerten Filtrationsmenge mehr Anolz mitgeführt. Beide Folgerungen sind durch Versuche bestätigt. In Waschfiltrat wurde öfter ein größeres Aschengehalt beobachtet als in mehrstrigen Starkfiltrat. Ebenso enthalten verdünnte Filtrate „auf unvollständiger Zerschmelze“ oft mehr Anolz als unverdünnte.

- 4) Die Zinkgeschwindigkeit von 1,4 Schichten (810) beträgt in Donsol von Zinkwerktemperatur im Schwersfeld der Erde 5 km/Stunde, und in mittelblüverdünntem Laval-Schlenderöl von 40 ° in einer Zentrifuge mit 1050-fachem Schwersfeld 80 km/Stunde. In der Tat ist ein Laval-Schlenderöl durch Nachschleudern in einer solchen Zentrifuge bei etwa 50 km Dichte der Umlaufzeit innerhalb einer Stunde nur auf  $\frac{1}{4}$  der ursprünglichen Asche zu bringen.

#### D. Von technischen Filtern

wurden folgende angewandt:

- 1) Druckfilter mit keramischen Filterkerzen von Jung.
- 2) Druckfilter mit keramischen Filterkerzen von Wolf.
- 3) Haugmellenfilter mit Filterhilfe (sog. Probst-Filter) von Darr.

Mit den Filtern wurden folgende Erfahrungen gemacht:

- a) Zwischen 1) und 2) besteht wenig Unterschied. Bei 1) wird der Filterkuchen durch Öffnen des Filterkammerbodens und Abwerfen mit  $\frac{1}{2}$ , und bei 2) durch Auswürfen des abgewalkten Filterkuchens aus dem Kammerumpf vorgenommen. Der Filterkuchen von 1) ist daher meist trockener, weil bei 2) noch kleine Feuchtigkeitmengen vorhanden sein können. Da die Filterkuchen merklich thixotrop sind, ist der ausgeführte Filterkuchen im Aussehen bei 2) immer schlechter, auch wenn der extrahierbare Ölgehalt kaum verschieden ist, und liegt je nach dem Grade der Auswaschung (mit Wasch-Mittelöl) und je nach dem Trockenbleiben zwischen 50 und 35 %. Die Filtertemperatur lag zwischen 150 und 220 °C, der Filterdruck zwischen 2 und 6 atü. Die Filter arbeiten in Chargen; dabei wird die Filtration schwachmäßig mit von 2 bis 6 atü ansteigendem Druck betrieben. Die Filterkuchenstärke kann 40 bis 50 cm erreichen. Der Abruf des Filterkuchens erfolgt durch einen H<sub>2</sub>-Stoß von Innern der Filterkerzen. Die Gesamtleistung eines Filters setzt sich zusammen aus der reinen Filterleistung, die stark veränderlich ist, und allen Hilfsoperationen, wie Füllen und Entleeren von Abschläm, bzw. Waschl, Waschen und Abrufen des Filterkuchens. Bei guter Filtergeschwindigkeit macht die reine Filtrationzeit etwa 10 bis 20 % der Gesamtzeit aus, bei schlechter bis über 90 %. Die Waschzeit ist der Filterzeit etwa proportional. Die Waschung in den Druckfiltern ist praktisch beendet, wenn ein Volumen Waschfiltrat auf ein Volumen

Filterkuchen angefallen ist. Die Waschrückung beim Saugfilter durch Verwirbelung ist mangelhaft (Riß- und Inselebildung).

- b). Die keramischen Filterporzen verlieren mit der Zeit an Durchlässigkeit und zwar bei Filtern von Schlauerdübel rascher als bei Abschläm, und bei Hohlauerdübeln (wie es scheint) langsamer als bei Abschläm. Auch das Grundtuch des Dorr-Filters (Asbesttuch) verschleißt und muß dann die Filterhilfe nicht mehr gleichmäßig aufsitzen.
- c). Wachsende Filterkuchenstärke verringert die Fg und zwar etwas geringer als mit dem Quadrat der Filterkuchenstärke. Dabei ist der Unterschied, der durch das wechselnde Filtergut bedingt ist, nicht groß.
- d). Filtern von Laval-Schlauerdübel gibt sehr bald einen Filterkuchen, der bei weniger an Stärke praktisch undurchlässig ist; Zuzugabe von Filterhilfe (Kiesolgur) als Auflockermittel zum Schlauerdübel vor der Filtration verbessert die Filtergeschwindigkeit und erlaubt eine längere Filtration durch Bildung eines durchlässigeren, also dünneren Filterkuchens; dabei wird die Filterkerne nicht so stark verstopft und der Filterkuchen ist besser abisierbar. Schlauerdübeln filtriert besser als Abschläm (etwa  $\frac{3}{2}$ -fache Fg), liefert aber weniger Filtrat infolge des hohen Abtuffeffizienzes; wie ein Vergleich zeigt:

1000 kg Abschläm mit 10 % Festen geben 500 kg Filterkuchen und mit 60 % Festen und 500 kg Filtrat bzw. 350 kg Waschfiltrat;  
1000 kg Schlauerdübeln mit 40 % Festen geben 670 kg Filterkuchen mit 60 % Festen und 330 kg Filtrat bzw. 470 kg Waschfiltrat;

Ach, auf das Filtrat bezogen sind die Filterleistungen etwa gleich;

- e). Verwendung einer höheren Filtriertemperatur gibt nur eine geringe Verbesserung der Filtergeschwindigkeit, es scheint, daß dabei auf der drucklosen Innenseite der Kerne Verdunstungen und damit Hautbildungen auftreten, die die Filtration hemmen.
- f). Das Saugzellenfilter von Dorr (unter 3)) arbeitet so, daß ein Filterhilfsmittel, z.B. präparierte Kiesolgur, in Mitrolul zu einem brei aufgeschlämmt und auf das asbesttuchbespannte Saugzellenfilter bis zu einer Stärke von etwa 40 bis 50 mm aufgesaugt wird. Diese Kiesolgurschicht dient als Filterschicht, das (zweites) Asbesttuch nur als Träger. Man wird wie üblich filtriert und gewaschen und mit einem Behälter der Filterkuchen abgenommen. Um die eindringende Verunreinigung zu beseitigen, bleibt das Schlauerdübeln nicht stehen, sondern wird durch einen mit höherer U/min Antriebe langgezogen in der Richtung zur Drehachse des Filters verschoben, so daß etwa  $0,4 \text{ m}^2/\text{h}$  d

Filterhilfe-schicht mit abgeschnitten worden. Bei 15 Tropfendrehungen/Std. ist die Hilfschicht (procoat) nach 6 bis 8 Stunden mit abgewaschen und es sind eine neue Schicht aufgebracht werden. Die Filterleistung dieser 7. Iteration ist bei Filtertemperaturen von 160 bis 180 °C etwa 1,5 bis zweifach so hoch (in einigen Fällen auch 5 mal so hoch) wie die der Druckfilter mit Wasser, obwohl der Differenzdruck 1 atm nicht erreicht. Vorteilhaft ist der kontinuierliche Betrieb, nachteilig der Verbrauch an Filterhilfe, die in der von Bohr verporgenen Qualität etwa 100% bis 200% teurer ist. Häufig wurden pro m<sup>2</sup> etwa 1,4 kg verbraucht, ersetzt man diese Filterhilfe (von faseriger Struktur) durch andere Mittel, wie gezeichnete und gelochten Schwefelkohlenstoff, dann sinkt entweder die Filterergeschwindigkeit oder die Filtratreinheit beträchtlich. Die Anwendung höherer Filtertemperaturen von 180 bis 220 °C führte zu Selbstentzündungen des (gewaschenen) Filterkuchens und damit zu Verpflegungen in Filter. Die Steigerung der Filterergeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung war nicht beträchtlich. Eine bleibende Verunreinigung des Grundkuchens (und der Grundschicht) ist beim Bohrfilter nicht zu vermeiden und hat dann zur Folge, dass die neu aufzubringende Hilfschicht sehr ungleichmäßig aufliegt, auch das Nachwachsen der Filterhilfschicht nach beendeter Filtration hat dagegen nicht geholfen.

Allgemein

Bei den Arbeiten mit technischen Filtern ist vorwiegend, nicht nur wegen der weichen Filterbarkeit der Abschlamm, sondern auch wegen der Schwierigkeit, die Filterschicht vollständig genug dicht zu halten, die Filtratreinheit nicht selbst bei geringfügigen und fast nicht feststellbaren Undichtigkeiten schnell ab. Durchschnittlich werden in Leuna damals 50 bis 70 kg Abschlamm/m<sup>2</sup> Std. in Druckfilter als Gesamtleistung (einschließlich Spül- und Entleerungsvorgängen) erzielt, und in Bohrfilter etwa 200 bis 150 kg/m<sup>2</sup> Std. Leuna hielt diese Leistungen für viel zu niedrig. Die Filterkuchen enthielten je nach der Auswaschung 35 bis 50 % Fil.

Verdünnen des Abschlammes mit Mitteln in Verhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 2 steigert in allgemeinen die Filterleistung (auf Abschlamm gerechnet) um 1/5 bis 1/3; das notwendige Verdünnungsverhältnis zur Erzielung des besten Effekts ist dabei in einzelnen vornehmlich und jeweils zu ermitteln. Größere Verdünnung hat meist schlechter als geringe wegen der wachsenden Filtratmenge; besser und vollständiger gelingt dafür die Auswaschung des Filterkuchens.

*Handwritten signature or initials*

Leuna Werke, den 27. Januar 1930, 13

Umwandlung von Schmieröl aus Hydrochloridprodukten  
durch Druckaufspaltung und Polymerisation der Spaltprodukte.

930  
①

Zweck der Arbeit war, aus geeigneten und verfügbaren Hydrochloridprodukten hochwertige Schmieröle herzustellen; die Fragefrage gab Anlass die Versuche hauptsächlich auf Kraftfahrzeugmotorendis abzustellen.

Arbeitsweise: Die meist fertiggestellten oder nur wenig chlorierten Ausgangsprodukte wurden einer Polyhydrochloridbehandlung und die Reaktionsprodukte durch eine Polymerisation mit Aluminiumchlorid oder ähnlich wirkenden Mitteln unterworfen.

I. Darstellung der Chloride.

a) Naphthalenchloride und Dinitrochloride.

Chlorierung und Dinitrochlorierung zum Zwecke der Chlorierung wurden sowohl gleichzeitig, als auch einzeln (Chlorsubstitution und Abspaltung von Chlorwasserstoff in einem Arbeitsgang) versucht. Diese Arbeitsweise führte bei Kohlenwasserstoffen des Benzol- und Nitrobenzolsbereichs jedoch nicht zum Ziel. Als die chlorierten Hydrochloridprodukte nur in wenig befriedigender Ausbeute und mit einer Restchloridgehalt von etwa 1,5 - 7 Gew.-% erhalten. Bei der Polymerisation solcher Produkte suchte man in erster Linie die Ursache in chemischen Hindernissen, die führte, wurde dieses Arbeitsweise in 2. Quanten einer theoretischen Druckaufspaltung verlassen.

b) Theoretische Spaltung unter Druck.

Erst nach dem in 2. Quanten erfolgten drucklosen Zerkleinern konnten wir mit Erfolg die Krackung unter Druck an, die aus den später mitgeteilten Ergebnissen hervorgeht. Es konnten durch diese Arbeitsweise vorzugsweise die paraffinischen (paraffinisch-naphthenischen) Ausgangsstoffe hergestellt werden, in den meisten Fällen der Krackung unter Druck der drucklosen Bildung der entsprechenden Formeln entsprechen.

Abbildung 1

20874c

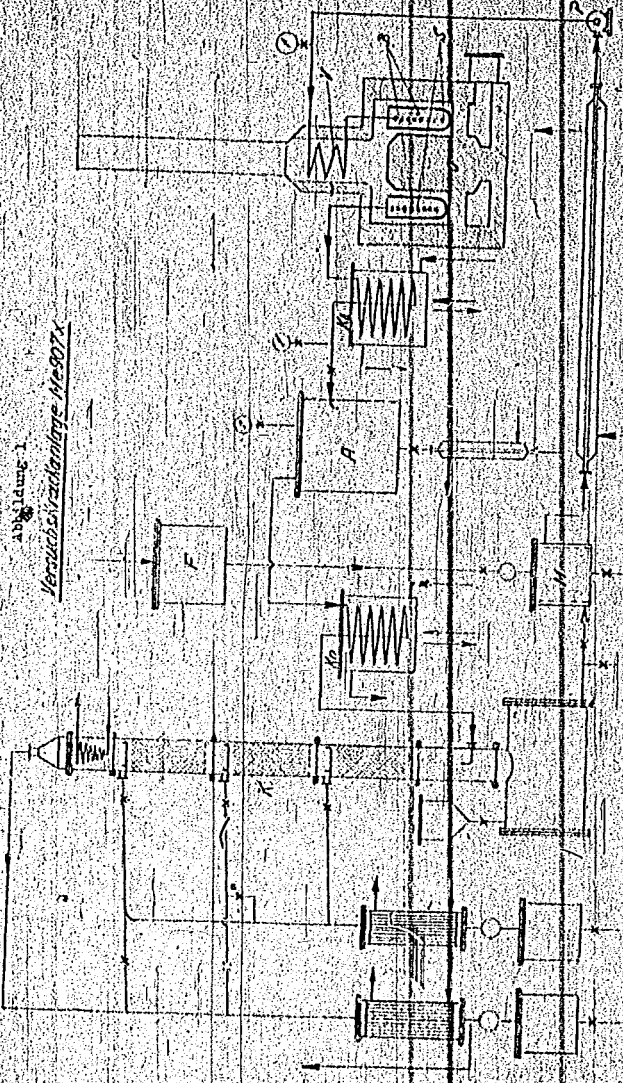


Abbildung 1  
 Ventilbeschaltung Nr. 807x

2257  
 1/2  
 2257



In der etwa nach dem Carburolprinzip arbeitenden Versuchsanlage werden die flüssigen, bzw. in Falle des Paraffins geschmolzenen Ausgangsstoffe mit hoher Geschwindigkeit (0,5 - 2,5 m/sec. besond. auf kaltes Öl) durch eine auf Spalttemperatur erhitze 6 mm Hochdruckrohrschlange aus V 1/2-Material (S) (Länge 10-35 m) geschickt und nach teilweiser Kühlung (Hochdruckkühler  $K_H$ , Niederdruckkühler  $K_N$ ) in eine Kolonne (K) entspannt, so dass der verbleibende Nitrogengehalt der Spaltprodukte für die jeweils gewünschte Fraktionierung ausreicht. Die Spaltgase und die olefinischen Spaltprodukte des Benzolniederbereiches werden am Kopf Spaltble des Mittelteilbereiches (falls auf solche hingearbeitet) während tieferen Aufgängen der Kolonne entnommen, während die weniger schweren höher siedenden Anteile als Kolonnensumpf durch ein Pumpenaggregat P (2 stufenstufige Hochpumpe) erneut der Krackung zugeführt werden. Die Heizung der Krackenschlange erfolgt im Ofen (O) über ein Dieleld (D). Diese Art der Heizung gewährt sich vielfach, da trotz Druck- und Heizwertschwankungen des Heizgases die Spalttemperatur konstant gehalten werden kann, bei gleichzeitiger Vermeidung schädlicher Überhitzungen. Zur besseren Ausnutzung der Wärme der abstrahlenden Verbrennungsgase ist in Kammer I des Ofens der Krackenschlange eine 16 m lange Vorheizschlange V vorgeschaltet.

Für Dauerversuche werden die Spaltprodukte vor Eintritt in die Kolonne in einem isolierten Zwischenbehälter A entspannt, dessen Temperatur durch die hochdruckseitige Kühlung ab eingestellt wird, dass in ihm die höchst siedenden wasserstoffarmen Teeranteile kondensiert und über einen Kühler flüssig entnommen werden können. Das Frischprodukt wird aus einem Vorratsbehälter F über ein leitbares Mischgloss H (mit Filter) mit dem aus der Kolonne zuleufenden Kreislauf H<sub>1</sub> zusammengeführt. Soweit nötig sind für die Versuche mit Paraffin die produktführenden Leitungen und Behälter mit dampfheizenden Manteln versehen.

In der Anlage konnten stündlich bis zu 30 kg Produkt bei etwa 300 kg max. Passungsgewichten verarbeitet werden. Arbeitsdruck etwa 3 - 100 at, vor der Spaltchlange gemessen. Druckabfall in der Spaltchlange je nach Schlangenlänge, Druck-Druckheiz-Temperatur etwa 3 - 40 at.

**Zergliederung**

Wenn die Krackung unter Druck gibt, so nach den Arbeitsbedingungen mehr oder weniger elastische Spaltspalte (Tabelle 15). Der Ölgehalt sinkt jedoch mit fortschreitender Drucksteigerung und Vermehrung sowohl bei den Gasfraktionen als auch bei den flüchtigen Spaltprodukten ab. Dieser Sachverhalt verändert den Gehalt an wichtigsten Kohlenwasserstoffen nicht jedoch mehr oder weniger auf Kosten durch den Verteilungskoeffizienten an Spaltprodukten bei gleichzeitig geringeren Gasverlusten. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass - besonders bei hoch-elastischen Produkten - die Spaltweite weitgehend in flüssiger Phase erreicht werden kann, die bei besonderer Abregelbarkeit durch die Beanspruchung geringere Überhitzungsgefahr und damit weniger schwere Verluste zurinere Kokum, auch nicht als ein Produkt, die Verwendung bei der Verflüchtigung von Flüssigkeiten auf ein Material, besonders der Druckkammer, mit elastischen Verteilern, die nicht auf die Qualität der Schmelze auswirken, werden nicht aufgeführt werden.

Abgesehen von der Möglichkeit, die Druckverhältnisse die auch die Krackstoffe werden für ein gegebenes Material dessen Temperatur, Dichte und Druck, sind die Krackstoffe, nach der Verteilung abzuheben.

Wie schon erwähnt, wurde in diesem Falle die Spaltweite in mehreren Fraktionen abgenommen. Die Spalte sind auch von den Krackstoffen der bestimmten Temperatur höherer Krackstoffe, unter dem Schmelzpunkt der Krackstoffe. Eine Krackfraktion ist jedoch durch den Spalt mit einem bestimmten Druck nicht abzuheben. Spaltweite ein.

1) Siehe auch Eyring, Dr. Phil. Arbeit, 1930, S. 10, des I. T. H. Abhandlung über 300° als Teil der Arbeiten über die Krackung, v. 10, 1930.

Einfluss von Krackbedingungen

1.) Einfluss der Temperatur auf die Krackung

Tabelle 1

Abgangsraster (1) Rückstand (155) Krackung kontinuierlich

Krackbedingungen				Ausgangprodukte			
Temp. Druck	Durchs. Durchsatz	Wasser/ Durchsatz	Wasser/ Durchsatz	Gas (Gewicht)	Gas (Mol)	Gas (Mol)	Gas (Mol)
°C	h	l/h	l/h	(Gewicht)	(Mol)	(Mol)	(Mol)
500	10/30	155	1.2	61.0	1.23	66	128
520	10/30	155	1.5	74.4	1.53	76	143
550	10/30	155	5.2	69.2	1.69	70	137
550	20/30	155	11.2	71.0	1.62	67	131

Tabelle 2

Abgangsraster (1) F.T.H.-Block (100) Uhr 3000  
Krackung kontinuierlich

2.) Einfluss des Drucks auf die Krackung

Tabelle 3

Tabelle 4

Vergleich der Krackung unter Druck mit der kontinuierlichen Krackung  
Verschiedene Ausgangsprodukte

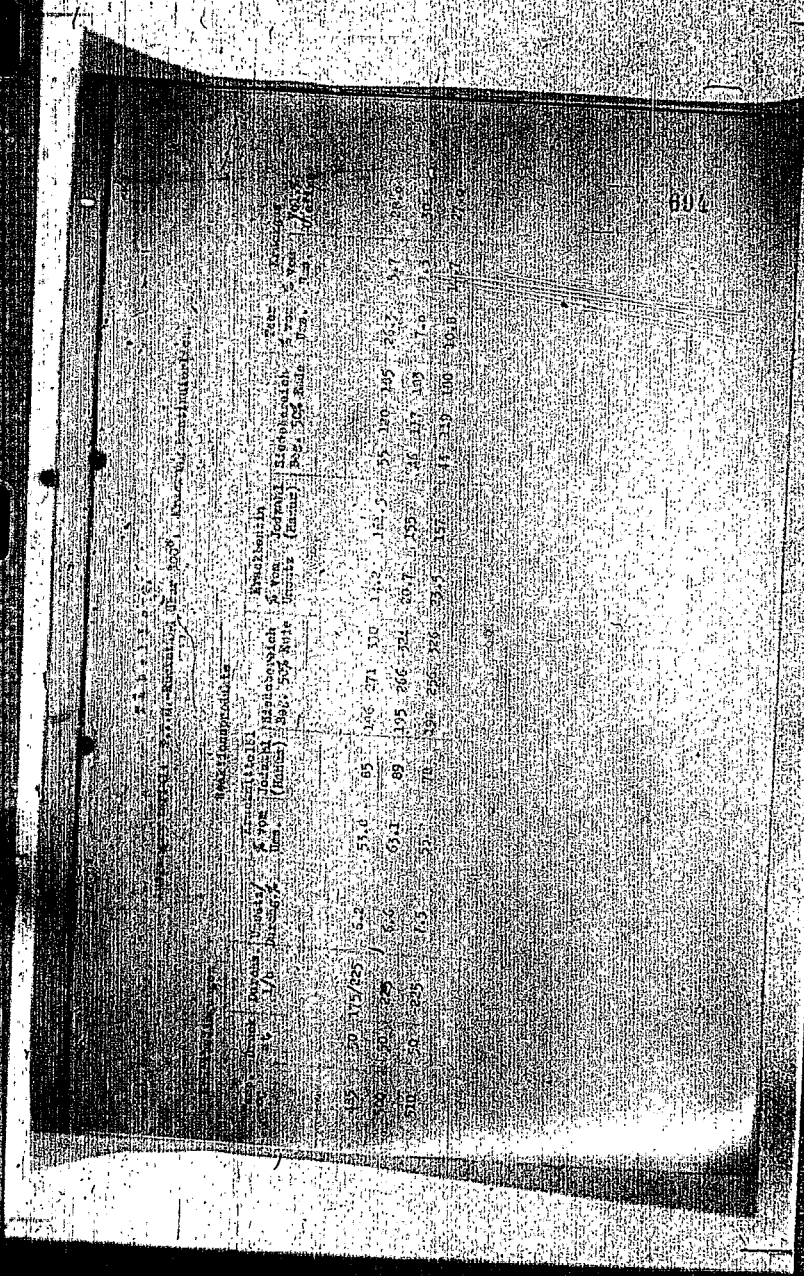
- aus dem gleichen Rohmaterial in kontinuierlicher Krackung, dass
- 1.) die Gasausbeute mit steigender Spaltweite bei gleichem Druck  
wächst, während die Gasausbeute bei gleichem Spaltweite mit  
steigendem Druck abnimmt.
- 2.) die Gasausbeute mit steigender Spaltweite bei gleichem Druck  
steigt, während die Gasausbeute bei gleichem Spaltweite mit  
steigendem Druck abnimmt.
- 3.) die Gasausbeute mit steigender Spaltweite bei gleichem Druck  
steigt, während die Gasausbeute bei gleichem Spaltweite mit  
steigendem Druck abnimmt.

Tabelle 5

Krackung unter Druck mit verschiedenen Ausgangsprodukten

Wirtschaftliche  
 Beschaffenheit der Bauwerke  
 (Baujahr) 1927-1928

Baujahr	1927	1928	1929	1930	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
A	52	57	55	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
B	105	108	106	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112
C	200	205	203	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209



# WILLY VITZAS

Verzeichnis der Mitglieder des Vereins für die deutsche Sprache  
 Verzeichnis der Mitglieder des Vereins für die deutsche Sprache  
 Verzeichnis der Mitglieder des Vereins für die deutsche Sprache

Bundessprengel			Landesprengel			Kreisprengel			Ortsprengel		
№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№	№
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	577	184	100	254	123	204	250	3	303	100	100
50	530	1575	64	80	166	250	336	33	40	124	100
0	330	66									117
0	26/29	205/210	25	190	312	353	285				117
0	577/1000		59	127	62	205	310	117	353	285	
0	197	500/210	197	295	22	126	224	442	305		
			197	200	31	157	231	756			

606

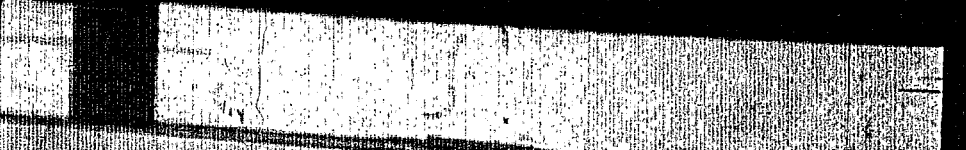
1.1. Polymerisation der olefinischen Produkte zu Schmieröl.

Die Polymerisation der olefinischen Crackdestillate wurde in Abwesenheit von Aluminiumchlorid (7-10 Gew.-% von Crackprodukt) durchgeführt. Annahmeweise wurden auch Schwefelkohlenstoff, Phosphorsulfur und Borfluorid herangezogen, doch zeigte sich, dass Aluminiumchlorid für den beschriebenen Crack alle anderen Polymerisationsmittel weit übertrifft. Durch Zugabe von flüchtigen Polymerisationsmitteln (meist in Form von Vorläufen aus der Rohöldestillation) konnte sichergestellt werden, dass es sich um eine Polymerisation handelt, die durch Unterdrückung der Polymerisation - bessere Schmieröleigenschaften erzielt werden. Die Arbeitstemperatur der Polymerisation lag im allgemeinen zwischen 90 und 120°C. Temperaturen über 120°C wurden gewöhnlich nur bei den Versuchsbedingungen angewendet, die zur Bildung höherer Schmieröle führten.

Die Polymerisationen wurden in Laboratoriumsgröße durchgeführt. Die Polymerisation und Aufarbeitung wurde mit einem Polymerisationsmittel (meist 40 Vol.-% v. Crackprodukt) versetzt durchgeführt. Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen im Verlaufe einer Stunde zugegeben. Bei der Zugabe des Polymerisationsmittels wurde durch Erhitzen die Temperatur allmählich auf die gewünschte Höhe gebracht. Die Polymerisation wurde solange bei dieser belassen, bis eine Probe der Polymeren oberhalb einer Jodzahl unter 20 zeigte. Die Polymerisation auf Schmieröl wurde nur die hellgelblich-oberflächliche Schicht des Destillates herangezogen, die schwarzbraune untere Schicht, die aus dem Polymerisationsmittel noch mehr oder weniger hochkonzentrierte Anteile enthält, blieb - soweit sie nicht zu weiteren Polymerisationen verwendet wurde - ausser Acht. Die von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff etc. Fasser und Lauge befreite oberflächliche Schicht wurde der Destillation in einem (0,5 x 2 m) sowie unterworfen, dass der Destillationsapparat eine Heizfläche von etwa 10 Quadratmetern bei 50° aufweist. Die untere Schicht, die aus dem Polymerisationsmittel besteht, wurde in einem (0,5 x 2 m) Destillationsapparat (über 185°) nicht destilliert, wurde in diesem Fall die untere Schicht abgearbeitet. Dieser bei den genannten Drucken etwa

M 100

Station Name	Frequency (MHz)	Power (W)	Modulation	Bandwidth (kHz)	Distance (km)	Effective Radiated Power (ERP)	Maximum Useful Field Strength (MUF) (dB)	Minimum Usable Frequency (MUF) (MHz)
Manitowish	500	10	AM	10	22.7	30.5	27.2	39.6
Kishwaukee	515	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford II	530	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford III	535	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford IV	550	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford V	560	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford VI	570	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford VII	580	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford VIII	590	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford IX	600	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford X	610	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XI	620	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XII	630	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XIII	640	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XIV	650	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XV	660	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XVI	670	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XVII	680	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XVIII	690	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XIX	700	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XX	710	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXI	720	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXII	730	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXIII	740	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXIV	750	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXV	760	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXVI	770	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXVII	780	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXVIII	790	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXIX	800	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXX	810	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXI	820	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXII	830	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXIII	840	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXIV	850	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXV	860	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXVI	870	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXVII	880	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXVIII	890	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XXXIX	900	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XL	910	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLI	920	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLII	930	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLIII	940	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLIV	950	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLV	960	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLVI	970	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLVII	980	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLVIII	990	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford XLIX	1000	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6
Rockford L	1010	10	AM	10	23.0	30.5	27.4	39.6



Item	Unit	Price	Quantity	Total	Notes
(S. 8.815)	30	30.00			
(Production)	30	30.00			
(Sur. 140)	30	30.00			
Beatin amol	30	30.00			
(over 700)	30	30.00			
778-Biosokol I	520	41.00			
	530	30.00			
778-Biosokol II	540	30.00			
778-Biosokol III	550	30.00			
778-Biosokol IV	560	30.00			
778-Biosokol V	570	30.00			
778-Biosokol VI	580	30.00			
778-Biosokol VII	590	30.00			
778-Biosokol VIII	600	30.00			
778-Biosokol IX	610	30.00			
778-Biosokol X	620	30.00			
778-Biosokol XI	630	30.00			
778-Biosokol XII	640	30.00			
778-Biosokol XIII	650	30.00			
778-Biosokol XIV	660	30.00			
778-Biosokol XV	670	30.00			
778-Biosokol XVI	680	30.00			
778-Biosokol XVII	690	30.00			
778-Biosokol XVIII	700	30.00			
778-Biosokol XIX	710	30.00			
778-Biosokol XX	720	30.00			
778-Biosokol XXI	730	30.00			
778-Biosokol XXII	740	30.00			
778-Biosokol XXIII	750	30.00			
778-Biosokol XXIV	760	30.00			
778-Biosokol XXV	770	30.00			
778-Biosokol XXVI	780	30.00			
778-Biosokol XXVII	790	30.00			
778-Biosokol XXVIII	800	30.00			
778-Biosokol XXIX	810	30.00			
778-Biosokol XXX	820	30.00			

Total  
 1000  
 30.00  
 30000.00



über 120 - 160° verbleibende Rückstand wurde als Schmieröl angesehen und nach einer einstündigen Behandlung mit 2 - 5% Bleicherde der Untersuchung zugeführt. Das als gesättigtes Benzol, Mittelöl und Spindelöl verbleibende Destillat diente als Verdünnungsmittel für weitere Polymerisationsversuche.

Je nach Ausgangsprodukt, Olefingehalt und Siedebereich des Erzeugnisses und den Polymerisationsbedingungen schwankte die Schmierleistung beträchtlich. (Tabellen 6 - 11). Im allgemeinen ergaben Festparaffine mehr Schmieröl als Mittelöle, diese wiederum mehr als Benzine, wenn der zum Erreichen eines genügend hohen Olefingehaltes im Spaltprodukt notwendige Veraufwand und der damit verbundene Gasverlust ist vorzugsweise bei Benzinen höher. Dazu kommt noch die Siedepunkterhöhung von Ausgangsmaterial und Spaltprodukt. Die in Luftgasparaffinen als Spaltprodukten der Druckkoker-Kracking erhaltenen Ausbeuten an Schmieröl wurden wenigstens beim Festparaffin nicht erreicht. Wahrscheinlich hätten die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ausbeuten durch Wahl geeigneterer Versuchsbedingungen noch verbessert werden können, abgesehen von den in den Tabellen 7 - 10 festgelegten Versuchsreihen wurde jedoch von nun an die Untersuchungen in dieser Richtung abgebrochen.

In ganzem Übereinstimmung führte die Polymerisation von unter Druck gewonnenen Erzeugnissen aus Festparaffinen zu Schmierölen gleicher, mit den herkömmlichen Qualität, die aus Tabelle 11 hervorgeht, ist bei der Verarbeitung geschichtlicher Lampenprodukte (s. z. B. T.M. Produkt) die Druckkoker- oder Druckkoker-Kracking, augenfällig überlegen. Diese führt, wenn die Spaltprodukte des Benzinsiedebereiches, zu schon erwähnten Ölen, diese zu Ölen der gewünschten Viskosität bei erhöhter Qualität. Auf das Ausgangsmaterial bedogen sind bei gleichen Polymerisationsbedingungen die Schmieröle, werden ungefähr gleich, da der verringerte Olefingehalt der Spaltprodukte der Druckkoker-Kracking durch erhöhte Flüssigkeitsausbeute ausgeglichen wird.

Aus den Tabellen 7 - 10 ist zu ersehen, dass die Zahl der Polymerisationsbedingungen die Ausbeute und zum Teil auch die Qualität maßgeblich beeinflussen.

Polymrisation von Spaltdestillaten der Druckkohlensäure

Spaltdestillat	Spaltdestillat		Krackgas		Polymerisation		Verf. Mittel	
	Gew.-% Umsatz	Jodzahl (Hanus) 10% Ende	Siedebereich 10% Ende	Gew.-% Umsatz (const. 15°C. 100g. Glas)	Temp. °C	Zusatz AlCl <sub>3</sub>		
Paraffin Erbeck	82.7	171	34 123 245	17.3	-	120	0	40
Paraffin Erbeck	77.2	170	35 134 230	22.8	6.2	120	10	40
Paraffin Erbeck I	67.5	168	30 154 265	32.5	15.2	120	10	40
Paraffin Erbeck II	67.5	168	30 154 265	32.5	15.2	120	10	40
Paraffin Erbeck III	64.7	205	29 152 265	35.3	12.8	120	0	40
Paraffin Erbeck III	64.7	205	29 152 265	35.3	12.8	120	0	40
Paraffin Erbeck III	75.2	170	46 161 219	24.8	9.4	120	10	40
Paraffin Erbeck III	69.4	170	33 133 212	30.6	9.3	150	5	40
Paraffin Erbeck III	75.4	169	40 128 190	26.6	-	120	5	40
Paraffin Erbeck III	74.3	162	33 135 212	25.7	-	120	5	40
Paraffin Erbeck III	66.6	189	37 134 224	33.1	-	135	5	40
Paraffin Erbeck III	70.5	208	34 137 233	29.5	-	150	5	40
Paraffin Erbeck III	52.0	138	31 75 100	46.0	-	90	5	40
Paraffin Erbeck III	84.7	165	35 128 205	15.3	-	120	5	40
Paraffin Erbeck III	58.7	77	195 260 326	5.9	-	90/150	0	40
Paraffin Erbeck III	22.3	153	48 124 180					
Paraffin Erbeck III	65.5	79	132 258 322	9.3	-	-	-	-
Paraffin Erbeck III	34.5	135	56 110 164					
Paraffin Erbeck III	86.8	133	47 196 308	12.7	-	120	5	40
Paraffin Erbeck III	79.4	200	38 157 234	23.4	-	120	schlamm	40
Paraffin Erbeck III	85.5	150	43 145 216	20.0	-	90/150	8	40
Paraffin Erbeck III	84.5	127	40 173 237	13.5	-	120	5	40

Versuch mit veränderten Ausgangsbedingungen

Gew. % Katal.	Gew. % Katal.	Behälter III		Analyse		Hoch- punkt 20	Plan- punkt 20	Hart- zahl 4	Viel- korn- zahl 4	Zer- fall (%)
		Gew. % Spaltent.	Gew. % von Ausg. Prod. (ungetrennt)	Gew. % von Ausg. Prod. (getrennt)	Zer- fall (%)					
51.9	45.0	10.2	+ 115	- 18	202	0.0	0.15	-		
36.0	20.4	9.0	+ 100	- 27	196	0.0	0.12	0.855		
20.5	19.3	0.0	+ 31.5	- 32	162	0.0	0.11	0.836		
25.5	17.3	14.5	+ 6.5	- 30	193	0.0	0.23	0.904		
40.3	31.3	29.0	+ 10.5	- 25	192	0.0	0.11	0.933		
35.1	27.9	20.0	- 1	- 26	190	0.0	0.10	0.915		
30.0	22.6	26.7	+ 9	- 18	197	0.0	0.35	0.906		
26.5	10.4	16.0	- 11.5	- 30	192	0.0	0.27	0.917		
36.2	26.0	20.6	+ 12.5	- 35	194	0.0	0.25	0.894		
35.5	26.4	17.2	+ 57	- 20	188	0.0	0.16	0.920		
39.3	26.2	23.4	+ 33	- 25	196	0.0	0.35	0.905		
42.0	35.0	10.4	+ 75.5	- 39	196	0.0	0.24	0.885		
17.8	9.3	521	?	+ 20	196	-	-	0.842		
34.6	30.8	9.5	+ 79	- 30	202	0.0	0.09	0.860		
26.5	13.9	10.0	+ 79	- 32	229	0.0	0.58	0.922		
22.6	7.3	9.2	+ 77	- 20	199	0.0	0.05	0.870		
26.5	5.2	-	+ 20	- 33	200	0.0	0.12	0.887		
43.3	36.7	11.5	+ 112.5	- 25	216	0.0	0.53	0.865		
45.2	30.3	11.1	+ 102	- 41	232	0.0	0.51	0.873		
44.5	36.4	12.7	+ 100	- 42	196	0.0	0.76	0.877		
45.2	36.2	10.4	+ 101	- 46	195	0.0	0.16	0.869		
33.0	20.6	12.5	+ 102	- 44	219	0.0	0.29	0.858		

6

6

(2)

(2)

Substrate	Polymerization Temp. (°C)	Polymerization Time (min)	Polymerization Pressure (atm)	Intrinsic Viscosity (dl/g)		Intrinsic Viscosity (dl/g)		Intrinsic Viscosity (dl/g)
				0.5% Solution	1.0% Solution	0.5% Solution	1.0% Solution	
Polystyrene Mw 100,000	50	10	40	5.45	5.33	2.5	2.5	0.0
	120	10	40	5.77	5.77	1.9	1.9	0.0
	150	10	40	5.77	5.77	1.5	1.5	0.0
Polystyrene Mw 200,000	50	5	40	5.5	5.4	1.2	1.2	0.0
	135	5	40	5.48	5.4	1.4	1.4	0.0
	150	5	40	5.5	5.4	1.5	1.5	0.0
Polystyrene Mw 300,000	50	5	40	5.5	5.4	1.2	1.2	0.0
	135	5	40	5.48	5.4	1.4	1.4	0.0
	150	5	40	5.5	5.4	1.5	1.5	0.0

The above data were obtained from the following experiments:  
 1. Polymerization of styrene in benzene solution at 50°C, 120°C, and 150°C for 10 minutes at 40 atm.  
 2. Polymerization of styrene in benzene solution at 50°C, 135°C, and 150°C for 5 minutes at 40 atm.  
 3. Polymerization of styrene in benzene solution at 50°C, 135°C, and 150°C for 5 minutes at 40 atm.  
 (356)



Ausgangspunkt		Soll-Zahlung		Soll-Einnahme		Ist-Zahlung		Ist-Einnahme	
№	W.	№	W.	№	W.	№	W.	№	W.
66.4	170	73	132	212	150	5	27.5	19.1	14.0
66.5	189	74	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.6	189	75	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.7	189	76	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.8	189	77	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.9	189	78	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.10	189	79	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.11	189	80	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.12	189	81	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.13	189	82	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.14	189	83	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.15	189	84	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.16	189	85	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.17	189	86	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.18	189	87	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.19	189	88	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.20	189	89	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.21	189	90	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.22	189	91	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.23	189	92	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.24	189	93	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.25	189	94	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.26	189	95	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.27	189	96	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.28	189	97	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.29	189	98	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.30	189	99	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0
66.31	189	100	134	224	150	5	28.6	15.6	14.0

Polymersation und Spaltdestillation zur Demethylierung von ...

Ausgangspräparat	Spaltdestillat			Polymersation			Schmelz- Anzahl	
	Gew.-% Umw. (Harns)	Wirkzahl (Harns)	Siedebereich Tag. 50% Ende	Temp. °C	Zufluss in Gl. ml/min	Gew.-% Yerd. Mittel	Gew.-% Spalt- stillat	...
Rückstand C24 AP-71.012-C.007	66.6	100	57-134-244	135	5	40	33.2	...
"	"	"	"	135	5	40	39.3	...
"	"	"	"	135	4.2 + 1.2 in Gl.	40	36.5	...
"	"	"	"	135	1 + 1.2 stunde	40	42.5	...
"	"	"	"	135	1 + 1.41 aktiviert	40	41.0	...
Metparaffin Riesack	50.6	146	Fraktion 100-200	120	10	40	37.3	...
"	"	"	"	120	10+5 Al aktiviert	40	31.4	...
TH-Weidmann Metparaffin gemischt	75.6	150	48-164-269	120	5	40	30.3	...
"	"	"	"	120	1 + 0.5 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40	33.5	...
"	"	"	"	120	5+0.5 CaO	40	31.5	...
"	"	"	"	120	5+0.5 HPO <sub>3</sub>	40	40.5	...
"	"	"	"	120	5 + 2 Bilicago	40	43.6	...
"	61.5	172	32-134-193	120	7	0	27.5	...
"	"	"	"	120	7+1.2 Al aktiviert	0	27.6	...
"	"	"	"	120	7+1.2 Al aktiviert	0	31.5	...
"	"	"	"	120	7+1.2 Al aktiviert	0	27.3	...
"	"	"	"	120	7+1.2 Al aktiviert	0	30.1	...
"	"	"	"	120	7 + 1.2 aktiviert	0	31.5	...

Date	Time	Wind Dir.	Wind Spd.	Temp.	Humid.	Bar.	Analysis		Remarks	Remarks	Remarks
							Value	Unit			
11/1	08:00	28.9	26.1	+34.9	-23	206	0.0			0.405	
11/1	11:00	26.2	25.3	+33	-25	196	0.0	0.26		0.305	
11/1	14:00	26.3	25.0	+36	-24	198	0.0	0.22		0.303	
11/1	17:00	26.4	24.9	+26.5	-	201	0.0			0.306	
11/1	20:00	27.0	20.2	+26	-	195	0.0	0.2		0.302	
11/1	23:00	27.1	18.2	+109	-48	204	0.0	0.10			
11/1	01:00	27.4	15.7	+105.5	-59	209	0.0	0.2			
11/1	04:00	27.5	9.7	+107	-46	222	0.0	0.26		0.373	
11/1	07:00	27.7	10.0	+101.5	-42	214	0.0	0.27		0.371	
11/1	10:00	27.8	11.7	+97.5	-46	225	0.0	0.30		0.373	
11/1	13:00	27.9	12.5	+90	-4	225	0.0	0.27		0.374	
11/1	16:00	28.0	10.0	+97	-37	207	0.0	0.23		0.373	
11/1	19:00	28.1	12.0	V 14	-	-					
11/1	22:00	28.2	16.0	+11	-	-				0.307	
11/1	01:00	28.3	20.1	+12	-	-				0.314	
11/1	04:00	28.4	17.2	+7	-25	188	0.0				
11/1	07:00	28.5	15.0	+13	-	-	0.0	0.24		0.313	
11/1	10:00	28.6	11.3	+17	-10	179	0.0	0.15		0.304	



1961 10 11  
 Polymerisation von Spaltkohlensäure mit der Druckabnahme im Schmelzbad

Ausgangsprodukt	Knochen- druck atü	Knochen- druck atü	Temper. Grad C	Al. 012	Gewebe- gewicht	Knochen- druck atü	Temper. Grad C	Gewebe- gewicht	Knochen- druck atü	Temper. Grad C	Gewebe- gewicht	Knochen- druck atü	Temper. Grad C	Gewebe- gewicht	Knochen- druck atü	Temper. Grad C	Gewebe- gewicht	Knochen- druck atü	Temper. Grad C	Gewebe- gewicht	Knochen- druck atü	Temper. Grad C	Gewebe- gewicht	Knochen- druck atü	Temper. Grad C	Gewebe- gewicht	Analyse				
																											Viskosität	Verfärbung			
TTH-Produkt über 300	0	Mittelöl	23.2	90/150	8	55.6		10.5	57.5	- 42	218																				0.77
		Benzin	20.4	90/150	8	54.8		57.5	55.5	- 19	202																			0.76	
	0.50	Mittelöl	64.1	90/150	8	34.1		10.0	90	- 32	228																			0.58	
TTH-Verohaupt- film	0	Gesamt	64.5	150	5	57.1		9.5	77	- 42	212																			0.15	
	26/10		62.3	150	5	46.8		8.5	112	- 38	201																			0.43	
TTH-Boisch-und Harzparaffin	0		55.7	90/150	8	54.2		10.5	77	- 40	205																			0.21	
	16/5		34.4	90/150	8	34.4		10.5	101	- 42	200																			0.31	

Im allgemeinen ergab sich:

- 1) Polymerisationstemperaturen über 60°C verringern die Schmierqualität merklich im Vergleich zur Zählzeit der Ole. Die diesbezügliche Fort am Platze, wo sonst die höher Zählzeiten anfallen und höher Zählpunkte erreicht ist. (Tabelle 7).
- 2) Zusatz von Verdünnungsmitteln in Form gesättigter Kohlenwasserstoffe ist in jedem Falle vorzuziehen. Die Zusatzstoffe sind auf die nichtlineare Beeinflussung der Zähigkeit. (Tabelle 8).
- 3) Die Zusatzstoffe zeigen mit abnehmender Menge eine bessere Schmierqualität (bis zu 20% Anteil Zusatz). (Tabelle 9).
- 4) Gezielte Zusätze zum Katalysator, wie z.B. Zinn, Zink, Kupfer, Nickel, Silber, etc., bewirken besonders wirksamere Wirkung. Die Wirkung von Zinn, Zink, Kupfer, Nickel, Silber, etc., wird unter Umständen auch durch Zinkstaub oder Zinkoxyd, Zinkphosphor, Zinkperoxyd usw. in einem Maße vorzuziehen. Die Katalysatorwirkung wird jedoch oft durch eine Verunreinigung des Katalysators beeinträchtigt. (Tabelle 10).

Einigen durch die Zahl der Polymerisationsbedingungen, die die Schmierqualität beeinflussen werden können, können sich die Schmierqualität merklich der eingesetzten Katalysatoren in der Richtung zeigen, dass die Schmierqualität Träger der höchsten Qualität mit einem hohen Viskositätsindex zugrunde gelegt wird - die Polymerisation der Katalysatorfraktionen. Wie die Ergebnisse der Tabelle 12 zeigen, ist die bei Polymerisation von Katalysatoren verschiedene Schmieröle V.J. - Untergruppen bis über 25 V.J. Schmieröle zu zeigen:

Versuche, die im Gange der Schmierölgewinnung anfallenden Polymeren wirtschaftlich als solche zu benutzen oder weiterzuverarbeiten führen zu folgenden Ergebnissen:

- 1) Copolymerisieren der olefinhaltigen Spaltgase:  
Beim Zuleiten der je nach Versuchsbedingung etwa 20 - 45 Vol.-% Olefine

ausfallenden Spaltgas während des drucklosen Polymerisationsprozesses werden Propylen und die Butylene (etwa 15 - 30 Vol.-% v. Krackgas) fast vollständig, Ethylen kaum aufgenommen. Bei unwesentlich beeinflusster Schmierölaufbauten werden meist zähere Öle von verminderten Viskositätsindex erhalten. (Tabelle 6)

2) Weiterverarbeiten der Krackrückstände.

Die diskontinuierliche Spaltung eines beliebigen Ausgangsmaterials führt mit fortschreitender Krackung allmählich zu einem Kreislaufprodukt, dessen Kennzahlen (z. B. Jodzahl, spez. Gewicht, Anilinpunkt, Wasserstoffgehalt) sich mehr und mehr von denen des Frischproduktes entfernen. Für sich, durch eine weitere Krackung auf Schmieröl verarbeitet, liefert es die mindere Qualität. (Tabelle 13) Man wird bei kontinuierlich durchgeführten Versuchen daher durch dauernde Entnahme von Kreislauföl dessen Spitzwert nicht über ein gewisses Mass steigen lassen. Das wasserstoffarme und teilweise cyclisierte Produkt muss zur Hydrierung turbot, wenn man nicht eine Weiterkrackung auf Klopffestes Benzin vorsieht. Durch diskontinuierliche Krackung von Rückstand 64) konnten Spaltbenzine erhalten werden, die trotz praktisch gleichen Siedebereiches und Oliginhalten in der Maßgabe des fortschreitenden Versuches steigende Klopfwerte (50 - 72) aufwiesen.

Wiederkrackung der Schmierölvorläufe. (Tabelle 13)

Die bei der Polymerisation neben Schmieröl anfallenden Benzine, Mittellöle und Spindelöle können wieder gekrackt werden. Die daraus gewonnenen Schmieröle haben verminderte Qualität. Es ist daher nicht ratsam, größere Mengen solcher Vorläufe etwa gemeinsam mit Ausgangsprodukt gekrackt auf Schmieröl zu verarbeiten. Vorteilhaft können die über etwa 200° siedenden Anteile als Qualitäts-Dieselöl verwendet werden, da solche Öle aus Paraffinen stammend hervorragende Zündwilligkeit und tiefen Stockpunkt (bis 470° und tiefer) aufweisen. (Siehe Bericht Dr. Bühr/Kolb v. 24.10.38 i. z.)

1) Verarbeitung der Ölanteile des Aluminiumchloridschlammes.

Der unersetzte Aluminiumchloridschlamm kann für sich allein oder mit frischem Aluminiumchlorid vermengt als Kondensationsmittel benutzt werden. In gewissen Fällen (Versuch 17, Tabelle 6) wird jedoch die Güte des Schmieröles beeinträchtigt.

Feldmarkierung von Spaltkristallen bei der Druckumformung in Schmelze

Ausgangssubstanz	Spaltkristall		Siedepunkt [Kor.]	Siedepunkt [Kor.]	Polymerisationsbedingungen			Schmelz- viskosität	Dew- punkt
	Bestand- teil	Prozent (Kor.)			Temp. [Kor.]	Zahl der Katalysatormoleküle	Gen. P. Temperatur		
Kunststoff A	25.2	260	Fraktion unter 100°	120	10	40	51.5	1	
	30.6	146	Fraktion 100-200°	120	10	40	57.3		
Kunststoff B	22.8	154	Genussprodukt 50-100-200°	120	5	40	45.8	2	
	2.7	255	Fraktion unter 50°	120	5	40	44.7		
	20.6	182	Fraktion unter 100°	120	5	40	47.0		
	31.8	175	Fraktion unter 100°	120	5	40	46.2		
	27.7	110	Fraktion unter 100°	120	5	40	48.0		
	60.5	105	Fraktion unter 100°	120	5	40	48.5		
	49.8	95	Fraktion unter 100°	120	5	40	47.5		
	50.0	145	Fraktion unter 100°	120	5	-	59.0		
	45.4	120	Fraktion unter 100°	120	5	-	58.5		
	41.0	100	Fraktion unter 100°	120	5	-	55.5		
Kunststoff C	41.1	142	Fraktion unter 100°	90/100	5	-	24.1	3	
	72.5	80	Fraktion unter 100°	90/100	5	-	33.3		

Analysis von Sulfidmangan-Eisenerzen mit hohem Mangan

Probennr.	Mangan- Gehalt (%)	Mangan- Gehalt (%)	Analyse		Sulfid- zahl %	Sulfid- zahl %	Sulfid- zahl %	Sulfid- zahl %	Sulfid- zahl %
			Viskosa Zellulose (50%)	V.V.					
11.0	18.5	+ 87	- 30	136	0.0	unter 0.1	-	-	
15.0	15.0	+106	- 42	204	0.0	0.03	-	-	
18.0	10.5	+116	- 42	239	0.0	0.05	0.054	-	
14.5	15.9	+ 98	- 34	195	0.0	0.03	0.054	-	
15.0	11.0	+104	- 34	206	0.0	0.08	0.053	-	
16.5	16.5	+107.5	- 43	221	0.0	0.17	0.043	-	
18.5	9.6	+110	- 26	209	0.0	0.09	0.065	-	
18.5	9.5	+121	- 25	200	0.0	0.61	0.062	-	
18.5	10.2	+122	- 16	205	0.0	0.22	0.069	-	
18.5	12.6	+117	- 44	217	0.0	0.19	0.062	-	
18.5	10.5	+122.5	- 37	212	0.0	0.31	0.058	-	
18.5	10.0	+124	- 26	224	0.0	0.37	0.053	-	
18.5	10.0	+ 60	- 52	220	0.0	0.58	-	-	
18.5	9.5	+ 77	- 42	212	0.0	0.15	-	-	

Tab. 17 35

Polymersation von Acrylnitril mit verschiedenen Katalysatoren, die in der Tabelle angegeben sind.

Ausgangprodukt	Schmelztemp. (°C)	Gew.-% v. Jodzahl (Hantz)	Schmelztemp. (°C)		Polymerisation Temp. (°C)	Ausbeute Gew.-% (max.)	Analyse: C, H, N (%)	Viskosität (20°)	Stoch. Punkt (°C)	Intrins. Visk. (20°)				
			1. Stufe	2. Stufe										
Restkond. 5088	170	75.2	161	219	120	10	30.0	22.6	26.7	+9	-20	197	0.35	0.905
Restkond. 01	170	67.5	125	210	120	10	27.2	19.4	44.6	-107	-13	183	0.21	-
Schmelzvorläufe über 180°	182	66.9	144	203	120	5	31.5	21.1	48.2	-31	-15	200	-	0.905
Schmelzvorläufe unter 180°	150	50.5	80	134	90	5	20.8	10.5	58.7	-40	-	169	-	0.911
Harzparaffin	171	82.7	123	245	120	8	51.9	45.0	2.2	+115	-18	200	0.35	-
Krebstückchen 18 Gew.-% v. origin.	160	77.0	150	252	120	10	31.5	26.1	7.9	+89	-	209	-	0.87
Schmelzvorläufe unter 180°	150	46.7	84	143	90	5	27.5	12.9	34.9	+33	-	190	-	0.692

Das durch Reduktion des Aluminiumchloridschlammes mit Wasser erhaltene olefinische Öl ausser sehr oder weniger die Eigenschaften kochender Öle; ihrer Verwendung als weiche, für sich oder in Mischungen mit anderen, Stoffe ihre meist dunkle Farbe im Wege, durch die von hoch reinen Benzol und Mitteln wieder ein brauchbares Schmieröl gewonnen werden. Je nach den Hydrolysebedingungen konnten aus dem Aluminiumchloridschlamm für nachgenannte Ausgangsprodukte erhalten werden:

Wärmpumpe 112. Bieleck:	ca 50% Schmieröl (V. J. = 65-100, Jodzahl 200)
Stückzahl 595f:	ca 66-70% " (" = 5-45, " 10-17)
Stückzahl 644d:	ca 25% " (" = 50-80, " 0-20)

Diese Schmieröle entsprechen in ihren Eigenschaften in wesentlichen Teilen der Oberseite des Polyberolates (ausgewaschenes Öl), sind ihnen in manchen Umständen sogar überlegen.

2) Verarbeitung von Schmierölverleihen durch Chlorieren und Kochen. Bei Chloride mit Krackdestillaten unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid und aktiviertem Aluminium.

Es entstehen schön fluoreszierende Schmieröle in hoher Ausbeute. Ihr Viskositätsindex ist jedoch gegenüber den aus Krackdestillat (leicht auswaschenes Öl) stark erniedrigt; ausserdem gelingt es nicht, sie vollständig von Chlor zu erkalten.

III. Versuche zur Verbesserung der Schmieröle.

Versuche in dieser Richtung können bei Ausgangsmaterial, bei den Zwischenprodukten und beim Endprodukt angestellt werden.

Nimmt die Versuchsbedingungen der Polymerisation von Spaltprodukten und deren Fraktionen die Qualität beeinflussen, finden sich die Ergebnisse in den Tabellen 7 - 12. Von ausgiebigen Untersuchungen zur Verbesserung der fertigen Schmieröle - etwa durch Extraktion - wurde ebenfalls abgesehen.

Bei höherer Schmieröl-Jodzahl steigt die Schmieröl-Ausbeute bis etwa 50%, der V. J. sinkt auf etwa 30)

Testversuche mit Ölen minderer Qualität (= schlechter Y.N) erbrachten keine hervorragenden Ergebnisse, die zu einer intensiveren Bearbeitung gereifert hätten. Anscheinend besteht das synthetisch gewonnene Schmieröl aus praktisch einheitlich gebauten Molekülen, die sich - im Gegensatz zu Schmierölen aus Erdöl - nicht mehr durch unwillkürliche Maßnahmen in Anteile mit verschiedenen Eigenschaften zerlegen lassen.

Bei der Herstellung gemischtbasischer Ausgangsprodukte müßte daher die Zerlegung des Ausgangsmaterials mehr Erfolg versprechen.

3.) Extraktion:

Es ist bekannt und auch im Gange dieser Untersuchungen gelegentlich bemerkt worden, dass die paraffinische Basis des Ausgangsmaterials die notwendige Voraussetzung für Qualität ist. 2)

Die im Verlaufe dieser Arbeit vorzugsweise untersuchten Extraktionsprodukte erfüllen diese Forderung nur zum Teil, soweit sie zu Ölen minderer Qualität führen, kann vorwiegend ihr hoher Naphthengehalt dafür verantwortlich gemacht werden.

Extraktionsversuche mit Lösungsmitteln wie Methanol,  $SO_2$ , Ethylacetat, Methylol, Methylol, Benzylalkohol, Chloroform, Methyläthylketon, Glykoldimacetat usw. zeigten, dass es verhältnismäßig leicht gelingt, Phenole, Aromaten und Cycloolefine, nicht, oder nur sehr mangelhaft über Naphthene von Paraffinen zu scheiden. Auch die in Stoffen ausgeübte Extraktion spricht bei der Behandlung von ungesättigten paraffinischen Kohlenwasserstoffgemischen Selektivitätseffekte, die sich nur in geringen Gelösungswerten im Siedepunkt ausdrücken, soweit die gleichzeitig eintretende Verschiebung im Siedebereich zwischen "Effizient"- und "Extrakt"-anteil überhaupt nicht schon diesen geringen Effekte im Wege stellte. Es scheint in den der Extraktion an sich geeigneteren, also höheren Siedebereiches Naphthene mit längeren aliphatischen Seitenketten vorzuliegen, die sich gegenüber Lösungsmitteln gegenüber "paraffinischer" verhalten.

2) Berichte des Annonlabors Oppau.

Nach neueren Erkenntnissen lassen sich auch konstitutive Einflüsse im Paraffin- bzw. Olefingehalt in mehr oder weniger grosser Masse.



Deshalb lassen sich die besten Ergebnisse erzielen, die mittels chemischer Mittel zu erreichen sind, durch die Paraffin- und nichtparaffinische Anteile zerlegen.

2.) "Selektive" Crackung:

Es ist allgemein bekannt, dass Paraffine bei hoher Temperatur in Olefine und diese wieder leichter als Aromaten.<sup>4)</sup>

Unseres Wissens nach ist jedoch nicht bekannt, welche beim schmelzenden Cracken bei möglichst niedriger Temperatur mit einem geschalteten katalytischen Hochdruckkatalysator, wie zum Beispiel die Paraffin- und nichtparaffinischen Anteile zerlegen, um aus diesen die hochwertigsten Kohlenwasserstoffe zu erhalten, die durch schmelzende Crackung erhalten werden können.

Wie aus den später anzuwendenden Versuchsbeispielen hervorgeht, ist die Verwendung eines Platins als Katalysator in einem Reaktor bei hoher Durchflussrate und niedriger Temperatur, welche die Selektivität des Crackens in gewissen Umfang zu beeinflussen.

Als Katalysator wurde ein Gemisch aus 10% Platin und 90% Nickel bei einer Temperatur von 10 - 15% Paraffin- und nichtparaffinischen Anteile verwendet.

Versuch 1:

100 kg Rückstand 5434 wurden bei 520°C bei 1000 l/h durchgeschickt, die Rückstände wurden (unter anderem) in Paraffin- und nichtparaffinischen Anteile zerlegt, die Rückstände der nicht oder ungenügend zerlegten Anteile. Die Crackdestillate wurden stufenweise abgenommen, wobei unter anderem die Polymerisation durchgeführt. (Tabelle 14)

Versuch 2:

100 kg Rückstand 5434 wurden bei 520°C bei 1000 l/h durchgeschickt, unter Verwendung kontinuierlicher (unter anderem) in Paraffin- und nichtparaffinischen Anteile zerlegt, die Rückstände der nicht oder ungenügend zerlegten Anteile. Die Crackdestillate wurden stufenweise abgenommen, wobei unter anderem die Polymerisation durchgeführt. (Tabelle 15)

4) *Crust*, Nat. Petr. News 21, No. 45, 11/19, (März 1929, S. 234)

Vorbereitung

150 kg Kalkstein wurden bei 510° C 20 st und 210 l Durchmitt/Stein  
spezifisch (ohne Verlust von Triethyläther) während des Versuches  
ausgesetzt. Diese Ausführung der nicht oder ungenügend gepulverten Glas-  
stein, die Kalksteinpulver, wurden ebenfalls in einem Versuch  
durchgeführt und der Polymerisation zugeführt. (Tabelle 16)

Die Tabellen 14, 15 und 16 zeigen folgende Versuche:

1. Die Mesostereoreaktion der Bildung des gemischten Gemischtes (Kalkstein-  
spezifische Kalkstein) ist die gleichzeitige Versuchsdurchführung  
des Kalksteinpulvers, die zur Polymerisation mit 1.2-Dichloräther unter  
Verschiedenheit von Kalksteinpulver und Kalksteinpulver in dem Versuch  
durchgeführt werden. (Tabelle 14)

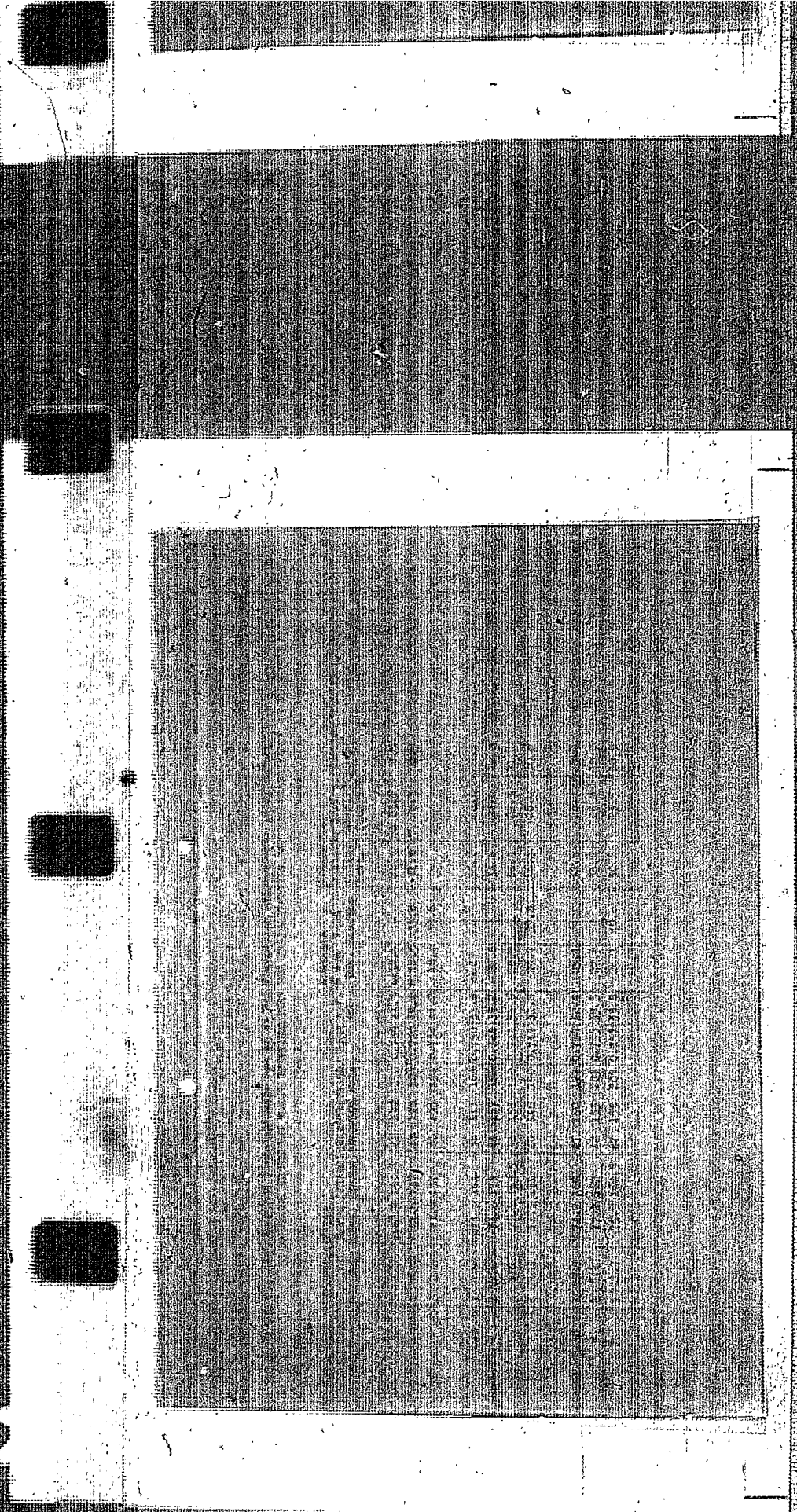
2. Der Einfluss von Kalksteinpulver auf die Polymerisation ist nicht  
nur ein Einfluss hoher Versuchsbedingungen, die die Kalksteinpulver  
in der Temperatur des Versuches bei höherer Temperatur geschlossen  
werden. (Tabelle 15)

3. Die Kalksteinpulver, die nicht mit 1.2-Dichloräther, sondern  
mit 1.2-Dichloräther, werden zu einer Pulver- oder Kalksteinpulver  
durchgeführt. (Tabelle 16)

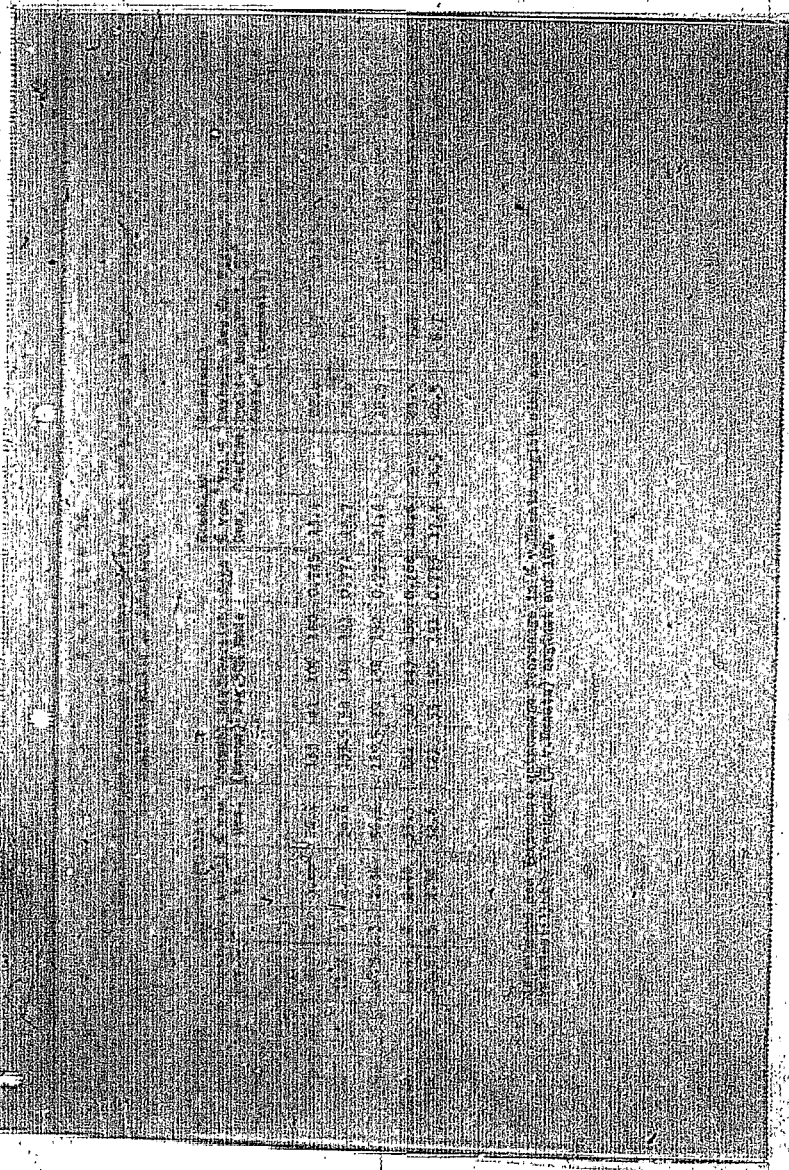
4. Die Kalksteinpulver, die nicht mit 1.2-Dichloräther, sondern  
mit 1.2-Dichloräther, werden zu einer Pulver- oder Kalksteinpulver  
durchgeführt. (Tabelle 16)

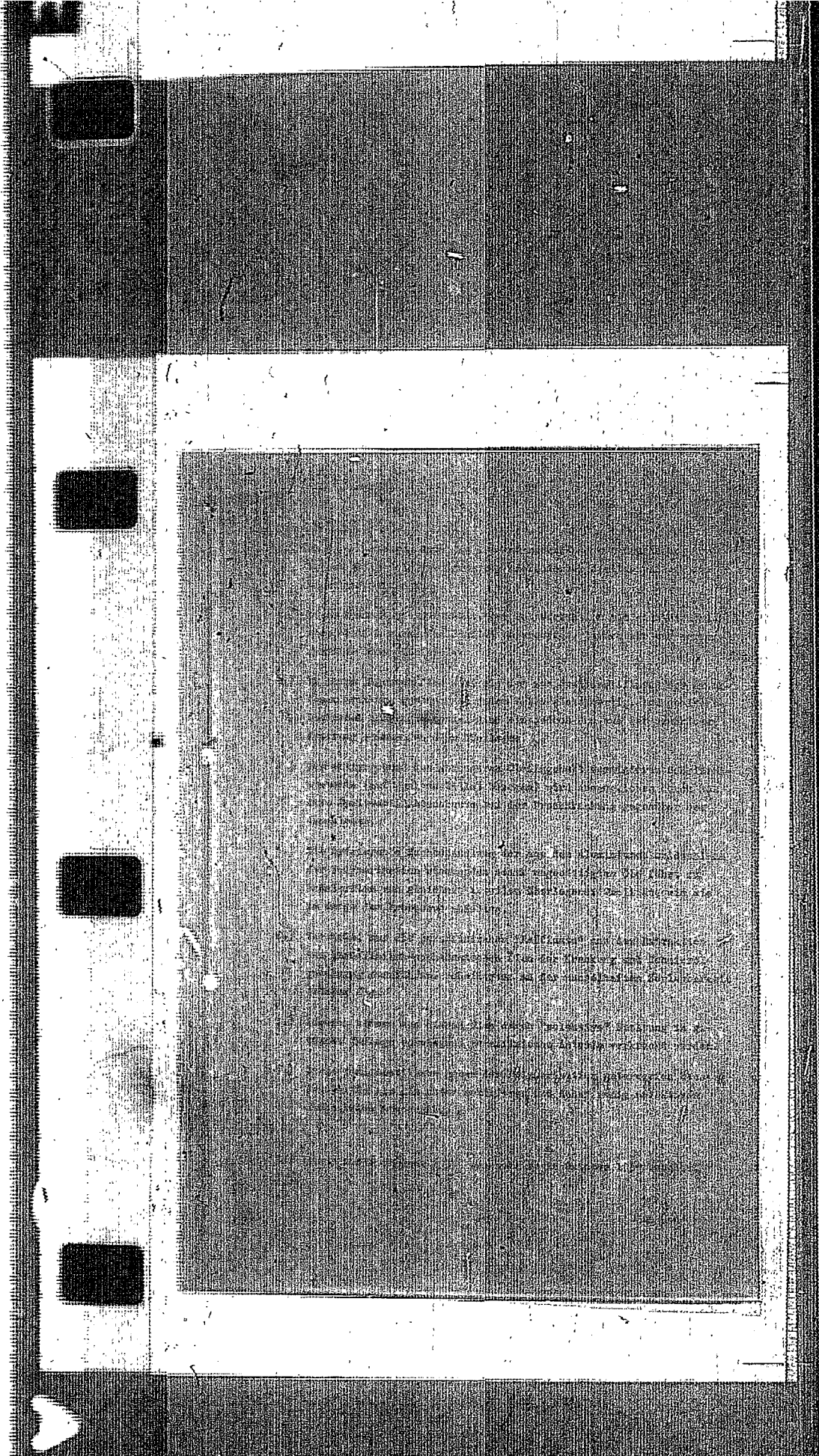
5. Die Kalksteinpulver, die nicht mit 1.2-Dichloräther, sondern  
mit 1.2-Dichloräther, werden zu einer Pulver- oder Kalksteinpulver  
durchgeführt. (Tabelle 16)

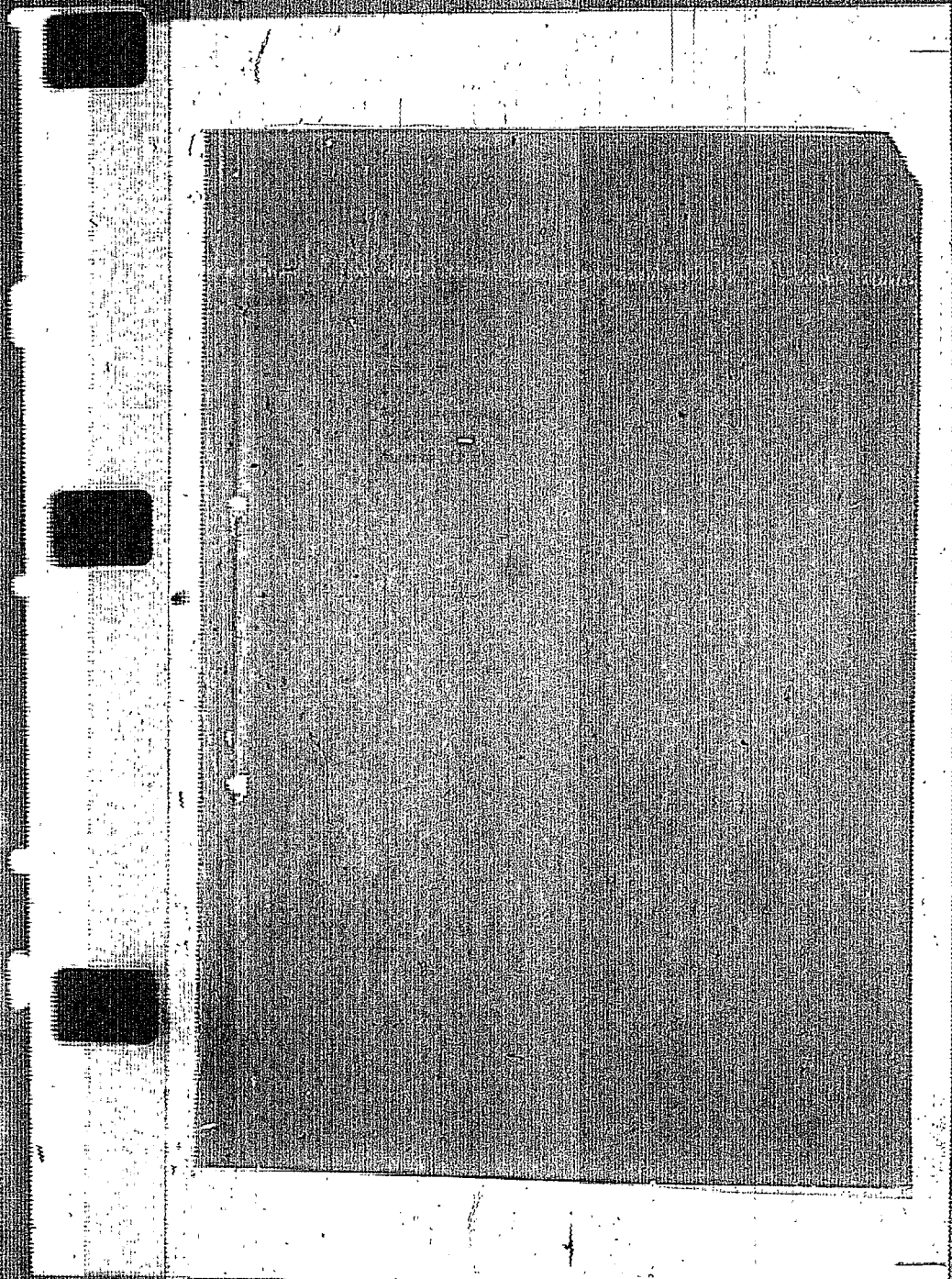




# EASTMAN







Hochdruckversuche in 904,  
Dr. Wa./E.

LA. 11.11.1942/Abt. 1 am 7. Januar 1942.

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

Die Gewinnung von Propylen und Butylen aus Propan bzw.  
Butan nach dem Chlorhydratierungsverfahren (Chlordehydri.)

Zusammenfassung.

Es wird die Verarbeitung von Propan und Butan über Chloride auf Olefine mit Hilfe von Chlor als Dehydrationsmittel beschrieben. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Gasen mit einem Olefingehalt von 30 bis 60 %. Auch die Herstellung von praktisch reinen Olefinen ist möglich, aus Propan durch Herausdestillieren des Propylens, aus Butan durch Abführung des butylenhaltigen Butans und getrennte Spaltung der Chloride.

So ist das Propan zu etwa 85 % in etwa 93 %iges Butylen und zu 15 % in höhere Chloride überführbar, das Butylen zu 70 % in 95 bis 98 %iges Butylen, zu 25 % in nahezu 100 %iges Butadien und zu 5 % in höhere Chloride.

Bei der Einwirkung von Chlor auf gesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Propan oder Butan, bei Temperaturen zwischen etwa 350 und 550 °C reagiert das Chlor mit dem Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Chlorkohlenwasserstoffen, Olefinen, Diolefinen und Chlorwasserstoff, wie folgendes Beispiel zeigt:



Neben der Bildung des Chlorkohlenwasserstoffs verläuft deren Zerfall zu Olefin:



In gleicher Weise entstehen Di- und höhere Chloride und deren Spaltprodukten.

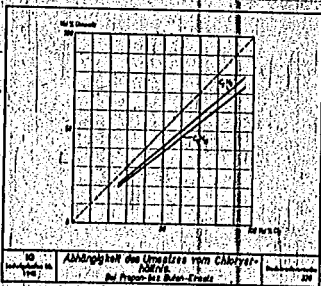
Um nun eine möglichst hohe Ausbeute an Monochlorkohlenwasserstoffen und damit Olefinen zu erhalten, ist auf 1 Teil Kohlenwasserstoff weniger als 1 Teil Chlor auszuwenden. Als zweckmäßig erweist sich ein Verhältnis von 40 bis 80 % Chlor, bezogen auf den Kohlenwasserstoff. Bei der Verarbeitung von Propan wird man im allgemeinen auf die Bildung von Propylen und Monochlorpropan hinstellen, während Dichlorpropan und die höheren Derivate weniger erwünscht sind. Bei der Verarbeitung von Butan dagegen wird man auf Monochlorbutan und Butylen, sowie auf Dichlorbutan und das daraus entstehende Butadien hinarbeiten, da in diesem Falle zwei

1976/ 16. Jan. 1942

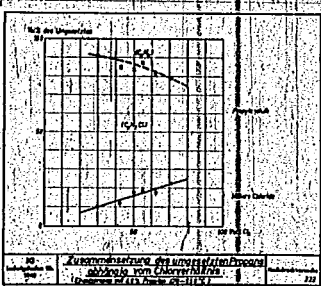


verwertbare Kohlenwasserstoffe, nämlich Butylen und Butadien, erhalten werden. Das Trichlorbutan und höher chlorierte Derivate dagegen sind als unerwünscht anzusehen.

Es zeigte sich nun, daß die Änderung des Chlorverhältnisses grundsätzlich nur des Maß des Umsatzes bestimmt,



wobei der Umsatz weitgehend proportional dem Chlorverhältnis verläuft. Betrachtet man die Zusammensetzung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, so zeigt sich bei dem Propan



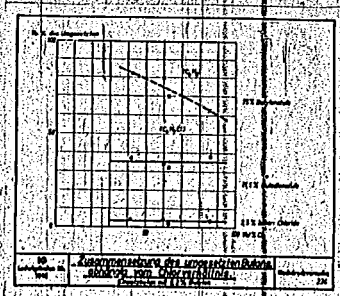
eine Abhängigkeit derart, daß mit steigendem Chlor ein wachsender Anteil an höheren Chloriden gebildet wird. Die oben erwähnte Exothermie führt mit steigendem Chlor außerdem zu höherer innerer Temperatur und damit zur Spaltung von Propyl-

PAGE 721

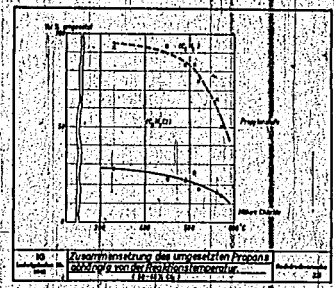
DOES NOT

EXIST

chlorid zu Propylen. Bei Buten dagegen



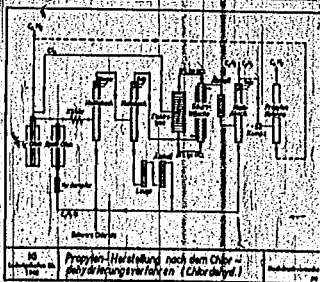
verschiebt sich die Zusammensetzung des unreaktierten Butans über einen weiten Bereich nicht erkennbar, und nur die Spaltreaktion, die von Butylchlorid zum Butylen führt, nimmt auch mit steigendem Chlorverhältnis zu. Der bereits erwähnte Einfluss der Temperatur ist im Beispiel des Propans



zu erkennen, wo mit steigender Temperatur die Spaltung von Propylchlorid zum Propylen stark zunimmt, während andererseits die Bildung der höheren Chloride mit steigender Temperatur merklich abnimmt. Mit fallender Temperatur wird die Entstehung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe weitgehend eingeschränkt. Auch beachtet man besonders bei tiefer Temperatur, daß eine immer größere Menge höher chlorierter Kohlenwasserstoffe entsteht, was besonders bei der Verarbeitung von

Propen unerwünscht ist.

Der Verarbeitungsgang, wie er sich im Falle des Propans als zweckmäßig erwiesen hat, besteht darin, durch eine möglichst schnelle und irdrige Durchmischung



der Kohlenwasserstoffe mit dem Chlor auf kleinstem Raum und eine danach erfolgende schnelle Erhitzung des Gemisches auf eine Temperatur von wenigstens 300 bis 350 °C, die Bildung der höheren, unerwünschten Kohlenwasserstoffe zu vermeiden.

Die Erprobung einer großen Anzahl Mischrichtungen und Ofenbauweisen führte schließlich zu einem sehr einfachen Ofen, der auch aus Eisen hergestellt werden kann. Die Reaktionsprodukte des Ofens werden rasch abgekühlt, die entstehenden Chlorkohlenwasserstoffe stufenweise kondensiert, aus dem verbleibenden Propan-Propylen-Gemisch der Chlorwasserstoff mit Hilfe verdünnter Salzsäure ausgewaschen und danach das restliche Propylchlorid abgetrennt. Die Salzsäure, die beispielsweise mit 18 % HCl-Gehalt zur Wäsche verwendet und dadurch auf 36 % HCl-Gehalt angereichert wird, wird in einer Elektrolyse, die in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Mecker, Bitterfeld, entwickelt wurde, wieder zerlegt, wobei die Konzentration der End-Salzsäure auf 18 % gebracht, das Chlor wiedergewonnen und der entsprechende Wasserstoff erhalten wird. Der Vorteil dieser Chlor- und Salzsäure-Rückgewinnung besteht darin, daß die Zersetzungsspannung niedriger ist als bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse, weil die dort vorhandene Neutralisationsenergie hier nicht aufgebracht werden muß.

Das Propylchlorid wird in dem Maße, wie es anfällt, verampft, durch einen Spaltofen geleitet und die Spaltprodukte, nämlich Propylen, Chlorwasserstoff und restliches Propylchlorid, gemeinsam mit den Produkten des Chlorofens durch die Kondensation geleitet. Dadurch wird als Endprodukt ein Gemisch von Propan und

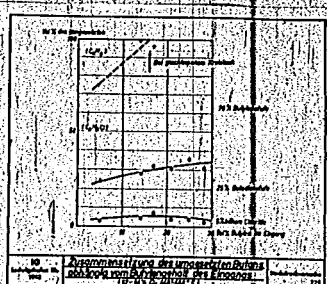
Propylen erhalten, das einen um 10 höheren Gehalt an Propylen aufweist, je höher das Chlorverhältnis in der Chlorierung eingestellt wird. Da es möglich ist, Propan und Propylen destillativ zu trennen, kann auch auf diesem 100 fache Propylen gearbeitet werden, wobei das nicht umgesetzte Propan zum Chlorieren zurückgeführt wird. In diesem Falle empfiehlt es sich, das Chlorverhältnis niedrig zu wählen, um die Ausbeute an höheren Chloriden niedrig zu halten. Folgende Zusammenstellung

Herstellung von hochprozentigem Propylen (84-97%ig) nach dem Chlorhydrat-Verfahren (Chlorhydrat)

	Hohes Chlorverhältnis 120°C			Niedriges Chlorverhältnis 150°C		
	Propylen Vol.-%	Butan Vol.-%	Propylen Vol.-%	Propylen Vol.-%	Butan Vol.-%	Propylen Vol.-%
Kohlenwasserstoff	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Cl <sub>2</sub>	709	-	250	450	-	-
Umsatz	-	369	1000	-	383	1000
Propan-Säure	98,4	28,5	-	95,4	56,9	-
Propylen-Säure	4,6	497,5	7,60	1,6	37,4	85,0
Höhere Chloride	-	117,5	7,60	-	5,7	15,0

zeigt an zwei Beispielen die Unterschiede in den Ausbeuten, je nach den beiden anzuwendenden Betriebsweisen.

Bei der Verarbeitung von Butan läßt sich in gleicher Weise ein Butan-Butylen-Gemisch herstellen mit 30 bis 60 % Butangehalt, da aber die Siedepunkte der Komponenten zu nahe beieinanderliegen, ist eine Trennung durch Destillation hier nicht möglich, will man hochprozentiges Butylen, dann muß man bei mäßiger Temperatur und mittlerem Chlorverhältnis die Bildung von Butylchlorid unter möglichst geringer Spaltung anstreben, so daß ein Rest-Butan anfällt, das in die Chlorierung zurückgeführt werden kann, ohne daß die Olefin-Konzentration im Chlor-Einsatz zu hoch wird. Die Butylenrückführung läßt erwarten, daß bei der Chlorierung das Butylen Chlor addiert und dadurch in entsprechenden Mangel Dichlorbuten bildet; jedoch zeigt das folgende Bild, in dem die Abhängigkeit der erzielten Ausbeuten vom Butylengehalt des Chlorierungseinsatzes dargestellt ist, daß durch den erhöhten Butylengehalt nur eine mäßige Verschiebung von der Olefinstufe zur Dichlorstufe und ein kaum merklicher Einfluß auf die Bildung der höheren Chloride besteht.

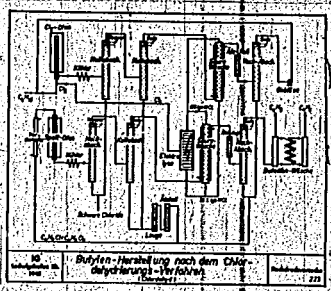


Es ist zu sehen, daß sich ein geschlossener Kreislauf einstellt, wenn etwa 16 % Olefine im Eingangsgas vorhanden sind. Das gleiche zeigt die Tabelle, die den

**Herstellung von hochprozentigem Butylen (93-98%ig) nach dem Chlorhydratierungs-Verfahren (Chlorbutyl)**

	Hohes Olefin-Gehalt Wang Butyl im Eingang			Niedriges Olefin-Gehalt Wang Butyl im Eingang		
	Eingang Vol. %	Angabe Vol. %	Ungewicht Vol. %	Eingang Vol. %	Angabe Vol. %	Ungewicht Vol. %
Eckwertstoff	100,0	100,0	-	100,0	100,0	-
C <sub>2</sub>	-	86,6	-	-	81,5	-
Umsatz	-	66,5	100,0	-	40,0	100,0
Butyl-Sulf	14,8	28,3	-	14,3	34,3	-
Butylen-Sulf	8,2	31,0	71,8	1,0	48,8	70,9
Buten-Sulf	-	16,5	24,5	1,5	12,6	24,1
Höhere Chloride	-	2,4	3,7	-	2,3	5,0

geringen Durchgang der Rückführung eines solchen Gemisches gegenüberstellt.  
 Um ein hochprozentiges Butan zu erhalten, wird die Kondensation der



Spaltprodukte getrennt von der der Chlorierungsprodukte vorgezogen. Dadurch wird erreicht, daß bei mittlerem Chlorverhältnis und nicht zu hoher Temperatur im Chlorofen wenig höhere Chloride und zugleich wenig Butylen gebildet werden. Das nach Abscheidung der Chlorkohlenwasserstoffe verbleibende Endgas besteht dann hauptsächlich aus Butan und so wenig Butylen, daß mit frischem Butan zusammen eine Mischung ergibt, die etwa 10 % Butylen bei einseitigen Kreislauf enthält. Die Spaltung der Chloride wird so durchgeführt, daß Monochlorbutan und Dichlorbutan gemeinsam gespalten werden; nach der Abscheidung der restlichen Chlorkohlenwasserstoffe und des Chlorwasserstoffs, bilden die Spaltprodukte ein Gemisch aus Butylen und Butadien, das durch eine Kupferwäsche in die beiden Komponenten zerlegt wird. So ist es möglich, neben hochprozentigem Butylen, praktisch reines Butadien in guter Ausbeute zu erhalten.

Kura gelangt erlaubt also die Dehydratisierung von Kohlenwasserstoffen mit  $\text{O}_2$  Chlor bei Propen die Erzeugung eines Gemisches von 40 bis 60 % Propylen neben

Zweckmäßige Arbeitsweise  
nach dem Chlorhydratisierungsverfahren

Spezies	Propen	Buten
Chlorverhältnis	Vol % 43	60
Temperatur	°C 350	400
Rückführung	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$
Olefine		
Anteile von Umsatz gerechnet Vol %	Propylen 15	Butylen 70
Reinheitsgrad	% 91-97	95-98
Diolefine		
Anteile von Umsatz gerechnet Vol %		Butadien 23
Reinheitsgrad	%	98-100
Höhere Chloride		
Anteile von Umsatz gerechnet Vol %	15	
Siedebereich	°C 60-150	150-200

228

Propen, oder die Erzeugung eines rund 96 %igen Propylens, wobei 15 % des verarbeiteten Propens in höhere Chloride übergehen. Bei der Butenverarbeitung wird zweckmäßig im Kreislauf gearbeitet durch Rückführung des nicht verbrauchten Butans, so daß das Buten zu 70 % in ein 95 bis 98 %iges Butylen umgewandelt wird und 25 % ein nahezu 100 %iges Butadien. Nur 5 % des angewandten Butans liefern höhere Chloride.

*K. Waldmann*  
*K. Kay*

H<sub>2</sub> bei der drucklosen Spaltung

Zwei Spaltversuche mit paraffinbasischen Katalysator Mitteln bei a) 100°C und b) 160°C (in beiden Fällen Durchsatz 1,2 Vol/Vol. und 1 Std. Krackdauer, entsprechend einer Minspaltung von 1 Mol Gasöl) bestätigten die Vermutung (s. Bericht III/77. vom 3.3.43), dass W<sub>2</sub> (K 5038) unter den Bedingungen der katalytischen Krackung bei paraffinischen Ausgangsöl fast ausschließlich die thermodynamisch am wenigsten begünstigte Abspaltung von H<sub>2</sub> katalysiert.

Es wurden nachstehende Spaltergebnisse in Gewichtsprozent auf Minspaltung bzw. in Mol/Mol Minspaltung über Firasol 50% erhalten:

a) bei 100°		b) bei 160°	
Gas, % a. Firasol	Mol/Mol. % Gasol	Gas, % a. Firasol	Mol/Mol. % Gasol
1,3 % H <sub>2</sub> -100°	0,07 Mol H <sub>2</sub>	2,5 % H <sub>2</sub> -160°	0,05 Mol H <sub>2</sub>
0,9 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 10	0,02 " C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 10	0,0 % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 10	0,00 " C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + 10
1,1 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,07 " C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,0 % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,05 " C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
0,1 % CH <sub>4</sub>	0,01 " CH <sub>4</sub>	0,9 % CH <sub>4</sub>	0,06 " CH <sub>4</sub>
0,8 % H <sub>2</sub>	0,80 " H <sub>2</sub>	1,2 % H <sub>2</sub>	1,20 " H <sub>2</sub>
79,6 % b-Mi'51	0,80 " b-Mi'51	85,6 % b-Mi'51	0,64 " b-Mi'51
65,7 %	1,77 Mol	68,0 %	2,15 Mol
14,3 % Koks + Verl.		12,0 % Koks + Verl.	

Die Ergebnisse zeigen, dass bei 100°C neben ganz unbedeutender Spaltung vorwiegend Dehydrierung eintritt. In der Anilinpunkt des b-Mittels hierbei nur von 63 auf 65,5 sinkt, ist eine nennenswerte Aromatisierung unwahrscheinlich. Das b-Mittel des 100°-Versuchs hatte Fed-Zahl 9, entsprechend 7% Kerosolfraktion und etwa gleiche Siedegrenzen wie das Ausgangsöl. In der Gasanalyse war keine Änderung eingetreten.

Bei 160°C steigt die H<sub>2</sub>-Abspaltung um 50% an. Die Benzol- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bildung geht stark zurück, während die CH<sub>4</sub>-Bildung ansteigt. Die C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Mengen bleiben fast unverändert.

Das b-Mittel dieses Versuchs hat AP. 65,3° und Fed-Zahl 17,5, entsprechend 14% Monoclefinen. Das spez. Gewicht des Firasol-Gas Spaltprodukts war gegenüber der Minspaltung etwas gestiegen (von 0,814 auf 0,820). Als Siedegrenzen waren kaum veränderte Aromatisierung ist auch hier kaum wahrnehmbar. Bei beiden Versuchen war das abgespaltene Trockengas olefinfrei.



merkbare Dehydrierung von Paraffinen zu Olefinen im hier angewandten Temperaturbereich, sowie Kohlenwasserstoffe mit 12 und mehr C-Atomen als Ausgangsmaterial voraus. Diese Bedingung war bei den Versuchen erfüllt.

Die verhältnismässig hohe Differenz von Gesamtausbeute gegen 100 erklärt sich durch die bei Kleinversuchen (200 cc Katalysator) unvermeidlich grossen Arbeitsverluste. Der wahre Koksanfall durch genaue Bestimmung kaum möglich ist, ersieht nicht die Höhe dieses Differenzbetrages. Durch Zurückrechnung des unregenerierten Katalysators wurden 5,6% (bei 400°) bzw. 7,7% Koks (bei 450°) festgestellt.

Drucklose Spaltung von Octan über 5058.

Die bei 400° ausgeführte Spaltung von reinem Octan (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) über K 5058 (frisch) führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die Spaltung paraffinischer Gasöle.

Bei Durchsatz 1,2 Vol./Vol./Std. und 1 stündiger Spaltdauer wurden, bezogen auf Einspritzung, erhalten:

0,8 Gew.-% Bi -1000	0,02 Mol Bi
0,0 " " C <sub>2</sub> H <sub>10</sub>	0,00 " " C <sub>2</sub> H <sub>10</sub>
1,0 " " C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,07 " " C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1,1 " " C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,09 " " C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
0,3 " " C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,04 " " C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
1,5 " " H <sub>2</sub>	1,27 " " H <sub>2</sub>
54,2 " " b-Mittelöl	0,88 " " b-Mittelöl
89,8 " "	2,33 Mol
11,2 " " Koks + Verl.	

Bei der Octanspaltung war das Trochengen olefinhaltig (3 Vol.-% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Das spezif. Gewicht des flüssigen Gesamtanfalls beträgt 0,788 gegenüber 0,775 bei Octan. Das b-Mittelöl hat AP. 89,5° (Octan = 97,3°) und Jod-Zahl 21,5 entsprechend 18% Monocolefina. Auch hier ist eine Aromatisierung offenbar nur in geringem Ausmass eingetreten. Der Abfall des AP. dürfte auch der hohen Jodzahl des b-Mittelöls zu schliessen auf Octenbildung zurückzuführen sein (AP. Octen = 67,0°).

Die Spaltreaktion tritt auch hier gegenüber der Dehydrierung stark in den Hintergrund.

728

Betr.: Vortrag Frankfurt.

Fr. Dr. Bising

WS<sub>2</sub> bei der drucklosen Spaltung  
(s. Ber. 214721 v. 19.5.45 Fr.)

Zusammenfassung.

Die festen Ablagerungen der Gaszersetzung (ur K 5058 stimmen in ihrer Zusammensetzung auffallend gut mit den Werten für Gase überein.

Die beim Spalten von Bruchanler Gasöl (P. 1105) über K 5058 bei 460°C (Spalte 4 des obigen Berichts) auf dem Katalysator entstandenen Ablagerungen, die zu sofortiger Besinndochtigung der Aktivität führen, wurden inzwischen näher untersucht.

Von den Ablagerungen wurden Elementaranalyse in (C + H-Bestimmung gemacht und zwar

- a) vom Originalausbau
- b) vom Ausbau nach Abpumpen ev. Ölreste im  $\pm 10$  mm Vakuum bei 400-420°C.

D 1-2 Parallelproben wurden folgende Ergebnisse erhalten (korrekt gegen 100 % lat WS<sub>2</sub>):

Probe 1	Probe 2
a) <u>Original</u> 4,08 % C 0,25 % H <sub>2</sub>	a) <u>Original</u> 4,27 % C 0,20 % H
b) <u>entölt</u> 4,52 % C 0,24 % H	b) <u>entölt</u> 3,77 % C 0,28 % H
<u>berechnet auf 100 %</u>	
a) 94,3 % C 5,7 % H	a) 95,7 % C 4,3 % H
b) 94,9 % C 5,1 % H	b) 95,7 % C 4,3 % O.

214721

729

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß der Anbau praktisch frei von Glasten gewesen ist, da die Elementaranalysen kaum voneinander abweichen. Der Unterschied in den O- und H-Gehalten der beiden Parallelproben ist wohl auf ungleichförmige Ablagerung über die Kontaktschicht zurückzuführen.

Die Elementarzusammensetzung der Ablagerungen stimmt, besonders bei Probe 2, auffallend gut mit den Werten für Coronol überein (98 % O und 4 % H nach Angabe von Dr. Boente).

Der Anbau ist an Dr. Boente zur näheren Untersuchung weitergegeben.

Gen. Free

Gemeinsam mit:  
Dr. Wittmann.

(3)

Katalysanzwicklung von reinem WS, an Ni-aktivierten  
und verdünnten Kontakten

Der Kontakt 5058 wurde früher in der Gasphase technisch zur Vorhydrierung (d.h. O-, S- und N-Entfernung mit gleichzeitiger H<sub>2</sub>-Anlagerung bei möglichst geringer C-O-Spaltung) und zur Benzinsierung (d.h. C-O-Spaltung praktischer O- und N-freier Öle) benutzt. Im Laufe der letzten 10 Jahre wurden durch Zusatz weiterer Aktivstoffe der Metalle und Verdünnung des WS durch Träger Kontakte entwickelt, die jeweils für bestimmte Zwecke geeigneter als reines WS sind, jedoch nicht mehr die universelle Verwendbarkeit des reinen Wulfuranilids besitzen. Im einzelnen sind es folgende (chronologisch geordnete) Kontakte, die wo an die Stelle des reinen WS (5058) einsetzen sind (bzw. Möglichkeiten bieten), die der 5058 nicht bietet.

- 2.) 5615 bzw. 6718: a) für Olefinhydrierung bei tiefen Temperaturen  
b) für Naphthendehydrierung bei hohen Temperaturen; inzwischen für a) schon wieder durch 6376 (s.u.), für b) durch völlig andere Kontakte ersetzt (IHD).

85 Tl. WS <sub>2</sub>
+ 15 Tl. NiS
- 2 MolW
+ 1 MolW <sub>2</sub>

- 2) 6434: für Benzinsierung.

Teile Ferran
na HF behan-
delt
+ 10 Tl. WS <sub>2</sub>

- 3.) 5719: für Vorhydrierung. Alle Kontakte dieses Typs sind inzwischen durch den 6376 überholt.

75 Teile FeS
+ 22 Teile WS <sub>2</sub>
+ 3 Teile NiS

- 4.) 6376: a) für Vorhydrierung  
b) für Raffination  
c) für Olefinhydrierung  
d) für Alkoholhydrierung  
e) für Schwerölspaltung  
f) für RIN-Verfahren

akt. Zonerde
+ 250 g. WS <sub>2</sub>
+ 50g Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / geschwefelt

211341

Die aktivierten bzw. verdünnten  $W_2$ -Kontakte bieten gegenüber reinem  $W_2$  folgende Vorteile:

- 1.) 5615 bzw. 6718:
  - a) Olefinhydrierung wird durch das zugesetzte Ni bei viel tieferen Temperaturen durchgeführt, wodurch auch unerwünschte C-C-Spaltung vermieden wird. Aber auch schon bei denselben Temperaturen wie bei reinem  $W_2$  wird durch das Ni an sich die Spaltung zurückgekehrt.
  - b) Aromatenhydrierung bzw. Naphthendehydrierung bzw. Einstellung der Gleichgewichte Naphthens-Aromaten bei 50 atm scheint überhaupt erst durch den Ni-Zusatz ermöglicht zu werden. Des weiteren verhindert das Ni die bei reinem  $W_2$  unter gleichen Bedingungen vorliegende Spaltung weitgehend.
- 2.) 6434: für Benzinsierung: Bei gleicher Arbeitstemperatur und gleicher Spaltleistung hydriert der 6434 viel weniger auf. Ferner führt der 6434 die Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichtes, die zu einer Umwandlung von Zweigiger in Geradkettige Paraffine führt, viel schneller durch als 5058. Beide Effekte besitzen eine Verbesserung der OZ der anfallenden Benzine. Ein Nachteil des 6434 gegenüber 5058 ist, dass er nur sehr saubere Öle verarbeiten kann.
- 3.) 6719: wird als Überholt nicht diskutiert.
- 4.) 6376:
  - a) für Vorhydrierung: Bei gleicher Aufhydrierung wie mit Kontakt 5058 (wobei der 6376 etwas höhere Temperaturen benötigt) wird das Öl viel besser raffiniert (O und N entfernt) und im Gegensatz zum 5058 praktisch keine C-C-Bindungen gespalten. Das Benzin von 6376 beispielsweise aus Steinkohlensulfurzeigung (15 %) hat seine Herkunft aus nur aromatischen bzw. naphthenischen C- und N-Verbindungen durch keine Hydrierung bzw. Reduktion ohne nennenswerte C-C-Spaltung noch erkennen. Es besteht zu über 95% aus Ringkohlenwasserstoffen. Das entsprechende Benzin von 5058 (19 %) setzt sich hingegen aus 13 % Reduktionsbenzin und 6 % Spaltbenzin zusammen und enthält nur 85 % Ringkohlenwasserstoffe. Das 5058-Spaltbenzin, das also zu ca. 2/3 aus Ringkohlenwasserstoffen und zu ca. 1/3 aus Paraffinen besteht, hat sichtlich ähnliche Oktanahlen. Beim 6376 wird der Anfall dieses Spaltbensins vermieden und dafür mehr gutes 6434-Benzin erzeugt.

- b) für Raffination wird etwa dasselbe wie für Vorhydrierung.
- c) für Glycerinhydrierung: Der 8376 arbeitet hier bei nur wenig höherer Temperatur praktisch ebenso wie der 8718, bietet also gegenüber 5058 auch dieselben Vorteile wie der 8718.
- d) für Alkoholhydrierung: Hier ist 5058 nicht eingesetzt gewesen; 8376 dürfte auch hier den Vorteil geringerer G-Spaltung bieten.
- e) für Schwerölspaltung: Chemisch bietet der 8376 den Vorteil besserer Raffination bei gleicher Spaltung und Hydrierung. Die Verteilung der Wasserstoffanlagerung auf die einzelne Fraktion des Öles ist etwas ungünstiger als beim 5058. Vor allem aber bietet der 8376 gegenüber dem 5058 den Vorteil grösserer mechanischer Festigkeit unter den Bedingungen der Schwerölverarbeitung.
- f) für TH-Hydrierung: gilt etwa das gleiche wie für Schwerölspaltung.

gez. Günther.

Hochdruckversuche  
Lu 1558

24. Mai 1945 Gth/K1

733

(4)

Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse  
der Vorhydrierung mit konzentrierten und verdünnten  
Kontakten.

Im Juli 1944 wurden systematische Versuche mit dem  
Zonerde-Molybdän-Nickel-Kontakt 7846 ausgeführt, deren Ergeb-  
nisse im Bericht 19109: Gth 9,8.4) zusammengefasst sind.  
(Vgl. anhängender Auszug). Zur Zeit ist ein Versuch mit 5058  
im Gange. Es wurden bereits die Perioden bei 20,5 MV (400°C)  
und 21,5 MV (417°C) abgeschlossen, also ein Gebiet, in dem  
ein wesentlicher Anstieg der Spaltung (25 auf 60 %) liegt.  
Ein Versuch mit dem Zonerde-Wolfram-Nickel-Kontakt 7846 v 250 -  
8376 ist geplant.

gez. Günther

21/10/45

Ausgang auf dem Bericht 191051 Gth 9, 18. 1941.

Über die Temperaturabhängigkeit der Hydrierreaktion von  
Schmelzener Steinkohleverflüssigungsmitteln über Kontakt  
7846.

- 1.) Bei der Vorhydrierung von Steinkohle mit Kontakt 7846 (Mo) die gewöhnlich bei 22,5 MV = 434°C durchgeführt wird, wurde die Temperatur zwischen 7,5 MV = 175°C und 27,5 MV = 518°C variiert und die Ergebnisse kurvenmäßig dargestellt.
- 2.) Bei 300°C = ca 15 MV beginnt der Kontakt Hydrierwirkung zu zeigen sowie Phenole und N-Verbindungen zu reduzieren.
- 3.) Bei 23 MV = 442°C liegt das Maximum der Hydrierwirkung. Die Phenolreduktion ist schon oberhalb 19,5 MV = 382°C sehr gut, die N-Raffination erst oberhalb 21,5 MV = 417°C.
- 4.) Unterhalb 22,5 MV = 434°C findet praktisch keine Spaltung von C-O-Bindungen statt, die Vergasung ist entsprechend klein. Oberhalb 434°C steigen Spaltung und Vergasung rasch an. Die Benzinsbildung unterhalb 434°C beruht im wesentlichen auf Phenolreduktion.
- 5.) Unterhalb 434°C arbeitet der Kontakt in Bezug auf Temperaturänderungen völlig reversibel. Bei Temperaturen um 500°C (Aromatisierungs-Gebiet) wird der Kontakt geschädigt. Er kann aber durch Abbrennen mit Luft und erneute Schwefelung völlig regeneriert werden, sodaß er zur Vorhydrierung wieder ebenso brauchbar ist wie Frischkontakt.



24. 5. 1949. D.V.Pr.

Herstellung des 6454

A) Zusammensetzung:

Der einbaufertige Kontakt besteht aus fluorwasserstoffbehandelter Terrana A extra mit einem Gehalt von 10  $\text{WS}_2$ .

B) Technische Herstellung:

- 1.) Bereitung des Gemisches von fluorsäurebehandelter Terrana und Gelbsalz,
- 2.) Zersetzung des Gelbsalzes zwecks Überführung desselben in  $\text{WS}_2$ ,
- 3.) Herstellung der Preßmasse und ihre Verformung,
- 4.) Trocknen der Formlinge und Nachbehandlung derselben.

1.) 300 kg Terrana A extra werden in einer indirekt mit Dampf beheizbaren, verschlossenen Rührpfanne mit etwa 300-320 Ltr. 8 % Fluorsäure vermischt und gerührt. Nach einer Einwirkungszeit von 25-30 Min. werden sodann 500 Ltr. einer schwefelsäurehaltigen Lösung von Ammoniumsulfidzinnat mit einem Gehalt von 17 % festem  $\text{WO}_3$  zugegeben. Für die Bereitung der Gelbsalzlösung ben. ist nach die Mutterlauge, die bei der Gelbsalzerstellung beim Abstrichieren des Gelbsalzes-Kristallbreies anfällt. Sie enthält etwa 1-1 1/2 % Festes als  $\text{WO}_3$ , 11-12 %  $\text{NH}_3$  und 10 % Gesamt-N $_2$ . Sie wird unter Berücksichtigung des Festgehaltes mit Gelbsalz auf 8 %  $\text{WO}_3$  aufgesetzt. Nach dem Zusatz der Gelbsalzlösung zur Terrana wird der Heißdampf eingestellt. Der Pfanneninhalt der zunächst flüssig, später breiartig wird und schließlich in trockenem Zustand granuliert anfällt, erfordert eine Trocknungszeit von ca. 8 Std. Das aus der Pfanne beim Hindampfen entweichende Gemisch von Schwefelsäuredampf und Wasserdampf geht in eine geschlossene Absorption, die mit der eigenen gekühlten Schwefelsäurelösung im Kreislauf befahren wird.

Das Trockengut ist in warmem Zustand oxidationsempfindlich, weshalb die Pfanne mit dem Trockengut vor dem Entleeren indirekt mit Wasser bis auf Raumtemperatur gekühlt werden muß. Das Rührpfannenprodukt ist grau.

1). Bezogen von dem Süddeutsche, Werk Deggendorf, Bayern.

21/49

2.) Zweck Überführung des Gelbessenteiles in das wirksame WS.  
 Das BHRPfennerprodukt auf ca. 21-22 m/408-425° erhitzt werden.  
 Zu diesem Zweck wird das Granulat zunächst grob vorgeschrotet und  
 sodann durch ein geschlossenes horizontal angeordnetes System von  
 elektrisch außenbeheizten Ofensystemen mittels Bandschnecken hin-  
 durchbewegt. In die Ofen wird an entsprechenden Stellen H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S  
 als Spülgas eingeblasen, sodas nach die Zersetzung des Gelbesses  
 in reduzierender Atmosphäre nach folgender Gleichung vollzieht



Das über eine Kühlstrecke stetig ausgetragene Produkt wird in einer  
 Faserverlage vor Lichtzutritt geschichtet gesammelt und sodann in einer  
 Schlagkreuzmühle durch 3 mm Siebmaschen gemahlen. Das auf diese  
 Weise erhaltene 4434-Schwarspulver ist von tief grauschwarzer Farbe.

3.) Um das Mahlgut mit der Füllpresse verformen zu können, wird  
 es zunächst mit ca. 30 Gewichtsteilen Wasser durchgerührt. Dies  
 beim Befeuchten des Mahlgutes beobachtet man infolge Wasseraufnahme  
 durch die bei 408-425° getrocknete Terra Auftreten von Hydrati-  
 sierungswärme. Da bei übermäßiger Erwärmung für das feinverteilte WS  
 Oxydationsgefahr besteht, muss dafür gesorgt werden, das das Anfeuch-  
 ten des Produktes in kleinen Partien zu etwa 25-30 kg vorgenommen  
 wird und das das Feuchtprodukt durch Lagerung in dünner Schicht  
 keiner erheblichen Selbstwärmerung unterliegt. Ebenso ist darauf zu  
 achten, das nur gut gekühltes Feuchtprodukt zur Verpressung in die  
 Füllpresse kommt, andernfalls der Hydratisierungsprozess durch die  
 Füllwärme ebenfalls ausgelöst, zu einer für die Füllen ungünstigen  
 werden, sodann in einer rotierenden Siebtrommel entgraut. Die Füllen  
 schließend erfolgt das Trocknen der Füllen bei etwa 7m/170°, wobei  
 sie etwas schrumpfen und sich verfestigen. Das Trocknen geschieht in  
 einem senkrechten, elektrisch außenbeheizten Rühröfen, durch den  
 die Füllen im Stickstoff-Spülgasstrom durchgeschleust werden. Die  
 getrockneten Füllen sind taubengrau.

Anschließend werden die Füllen abermals in einem gleichgebauten  
 Ofen bei 21-22 m/408-425° in einem Spülgasstrom von Schwefelwasser-  
 stoff, dem etwas H<sub>2</sub> beigemischt ist, nachbehandelt. Die aus diesem  
 Ofen ausgetragenen, gut gekühlten Füllen werden gesiebt und ergeben  
 den einverfertigen Benzinsierungskontakt. Für 10 mm Zylinderfüllen er-  
 mittelt man ein durchschnittliches Schüttgewicht von 9900-9920 kg/  
 Liter.

gen. Buzian

37

Adsorption von Wasserstoff an Wolframoxid.1) Herstellung von WS<sub>2</sub>.

Das für die Adsorptionsversuche benutzte WS<sub>2</sub> wurde durch Reduktion mit Wasserstoff aus Ammoniumwolframat bei 250°C hergestellt unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff. Der Bombenwasserstoff wurde über Platinkontakt von O<sub>2</sub> befreit, mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und getrocknet. Die Reduktion dauerte bei der angegebenen Temperatur etwa 400 Stunden. Auch nach dieser Zeit entstehen noch geringe Spuren von H<sub>2</sub>S. Im Reduktionsgefäß herrscht dauernd ein Wasserstoffüberdruck von ca. 150 mm Hg.

2) Adsorption bei ca. 25°C.

Die Adsorption nimmt bis 48 Stunden noch merklich zu. Der Endwert ist bis zu Drucken von unter 100 mm ziemlich konstant und beträgt rund 1000 cm H<sub>2</sub> pro 1 g WS<sub>2</sub>. Unter 100 mm Druck sinkt die adsorbierte Menge und beträgt bei 15 mm Hg nur noch 0,45 cm H<sub>2</sub>, bei allerdings kürzerer Versuchsdauer.

Enddruck	cm H <sub>2</sub> /g WS <sub>2</sub>	Beobachtungszeit
466 mm	1,05	16 Stunden
211,6"	1,16	48 "
109,5"	0,96	16 "
45,3"	0,74	20 "
15,2"	0,45	4 "

Gelangen auch nur Spuren von Außenluft an den Kontakt, so nimmt die Adsorptionsfähigkeit sofort sehr stark ab (auf weniger als die Hälfte). Die mit vergiftetem WS<sub>2</sub> erhaltenen Werte streuen dem ziemlich stark. Es gelang nicht, durch erneute Reduktion mit H<sub>2</sub> bei der zuerst angegebenen Temperatur die alte Aktivität wiederherzustellen. Ob diese Vergiftung auf O<sub>2</sub>-Aufnahme zurückzuführen ist, bleibt noch unsicher. Die Versuche wurden gemeinsam mit Dr. von Mirfling durchgeführt.

gez. Meier

2/17/43

Versuchsprotokolle

19. 9. 1945. BvA/St.

2/ FN. Dr. Hering  
Kowalla

Ausklavenversuche zur hydrisierenden Spaltung von Paraffinen an Wolframsulfid.

135 7

Zusammenfassung:

Statisch und unter einem Wasserstoffdruck von 200 bis 250 atm mit K 9059 durchgeführte Versuche haben folgende Ergebnisse:

Die Geschwindigkeit der Spaltung hängt sehr stark von der Kettenlänge ab. Während Athan bei 24 mV noch vollkommen beständig ist, zerfällt Propan bei dieser Temperatur bereits mit einer Halbwertszeit von 20 bis 40 Stunden. Bei 22 mV ist Propan ebenfalls noch beständig, während Butan mit einer Halbwertszeit von 5-10 Stunden zerfällt und n-Heptan innerhalb von 1 Stunde bereits in durchschnittlich 2, Octan in durchschnittlich 4 Bruchstücke gespalten ist (Halbwertszeiten siehe Kurvenblatt 3).

Verzweigte Paraffine werden erheblich schneller gespalten als Normalparaffine, Isooktan z. Bsp. etwa 20 mal schneller als n-Heptan bei gleicher Temperatur. Aus Isooktan entsteht dabei zunächst fast reines Isobutan, während n-Heptan bei niedriger Temperatur hauptsächlich Butan mit einem Isogehalt von rund 50 % und Propan bei höheren Temperaturen in zunehmendem Maße Athan und schließlich Methan liefert (s. Kurvenblatt 4).

Die scheinbare Aktivierungsenergie für die Spaltung der Paraffine dürfte in der Größenordnung von 20 kcal liegen.

Für den Mechanismus der hydrisierenden Spaltung von Paraffinkohlenwasserstoffen an Halbzamulfit (und wahrscheinlich auch an anderen isomerisierenden Kontakten) ergibt sich folgendes wahrscheinliche Bild:

Isoparaffine können direkt gespalten werden, wobei die Spaltung am wasserstoffarmsten C-Atom einsetzt, d.h. beim Vorliegen eines wasserstofffreien C-Atoms wie im Isooktan an diesem. In der Regel wird dabei die längste Kette an dem betreffenden C-Atom abgespalten. Bei hohen Temperaturen wird aber auch die Abspaltung sogar von Methan merklich.

Der Spaltung von Normalparaffinen, vielleicht mit Ausnahme des n-Butans, geht ihre Isomerisierung voraus, wobei vermutlich in der Regel eine Methylgruppe in 2-Stellung, seltener in 3-Stellung (oder einer anderen Stellung) entsteht. Diese Isomerisierung erfordert eine höhere Temperatur als die Spaltung des entstandenen Isoparaffins; die nach den obigen Regeln erfolgt, woraus sich die Erfahrungsgesetze ergeben, das Normalparaffine gegen die Spaltung beständiger sind als Isoparaffine und daß eine Isomerisierung der höheren Paraffine ohne gleichzeitige merkliche Spaltung nicht möglich ist. Längere Ketten werden durch eine Aufeinanderfolge von Isomerisierungen und Spaltreaktionen abgebaut.

19/3/45

Als Folge der Isomerisierung vor der Spaltung kann das bei der Spaltung entstandene Butan einen höheren Isolgehalt aufweisen, als nach der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen n- und iso-Butan bei der Spalttemperatur zu erwarten wäre.

#### Ausführung der Versuche.

Die vorliegenden Versuche zur hydrisierenden Spaltung reiner Paraffinkohlenwasserstoffe an K 5059 unter einem Wasserstoffdruck von etwa 200 bis 250 atm wurden statisch durchgeführt. Der verwendete Autoklav 415 hatte bei den ersten 4 Versuchen ein Volumen von 2,86 Ltr.; bei den folgenden Versuchen ein Volumen von 5,54 Ltr., da ein anfangs vorhandenes Aluminiumfutter entfernt wurde. Der Autoklav enthielt in einer Hülse aus Vp4-Drahtnetz 1 Ltr. Kontakt 5059 (Zus 2112 - 51, 10 mm Füllen, 2520 g), mit der gleichen Kontaktfüllung wurden jeweils mehrere Versuche durchgeführt, mit frischem Kontakt wurden nur die Versuche 1, 5 und 10 (vgl. Übersicht über die Versuche weiter unten) gefahren. Es wurden jeweils 100 g Kohlenwasserstoff verwendet und zwar bei den höheren Kohlenwasserstoffen direkt in flüssiger Form, während das Propan gasförmig aus einer auf etwa 50° geheizten Flasche entsprechend einem Druck von etwa 15 atm in den auf etwa 80° geheizten Autoklav eingefüllt wurde. Der Autoklav wurde dann mit etwa 124 atm Wasserstoff aufgefüllt und hochgeheizt, wobei die Schmelzevorrichtung solange betätigt wurde, bis mit Sicherheit keine flüssigen Anteile mehr vorliegen. Die Aufheizgeschwindigkeiten in dem Gebiet vor Erreichung der Solltemperatur (s. Versuchsübersicht) waren teilweise recht langsam, sodass eine genaue zeitliche Festlegung des Reaktionsbeginnes nicht möglich ist. In verschiedenen Zeitabständen nach Erreichen der Solltemperatur bis zur Beendigung des Versuchs nach 24 oder bisweilen 32 Stunden wurden Gasproben entnommen, von denen technische Analysen und meist auch Pd-Analysen ausgeführt wurden. Bei einem Teil der Versuche wurden außerdem auch bei Erreichen der Solltemperatur Analysen genommen. Nach Beendigung der Versuche wurde der Autoklavinhalt bei einer Temperatur von 60 bis 120° (je nach dem Ausgangsstoff) langsam über 2 hinter-einandergehaltete Tiefkühler entspannt und der Tiefkühleranfall ebenfalls analysiert.

## Übersicht über die durchgeführten Versuche

Nr.	Datum	Produkt	Vers.-Temp. eratur (Aufheißge- schwindigkeit der letzten Stunde)	Erreichter Maxialdruck und End- druck	Tiefkühler- anfall in beim Ent- spannen	Bemer- kung
1	16/17.4.43	Propan	22 mV (1,5mV)	308 at/210 at	ohne r.k.	frischer Kontakt
2	22/23.4.	n-Heptan	" (1,0")	250/140	---	
3	26/28.4.	Propan	24 " (2,0")	305/148	---	
4	29/30.4.	"	---	Autoklav undicht	---	Versuch unbrauchbar
5	1/2.5.	n-Heptan	22 " (4,0mV in 1/2Std)	885/246	(35 g H <sub>2</sub> O aus Kont.)	
6	4/5.5.	"	24 " (0,8)	276/242	(6g " "	
7	5/6.5.	"	22 " (1,0)	250/198	21	
8	7/8.5.	Octan	22 " (2,0)	242/62 (etwas undicht)	10	
9	8/9.5.	n-Heptan	(22)	Autoklav undicht	---	Versuch unbrauchbar
10	13/14.5.	"	22 " (3,0 in 1/2Std.)	245/212	24	frischer Kontakt mit 20 unter Druck
11	16/17.5.	Propan	24 (2,8)	300/252	12	3 Std bei 22 mV reduziert
12	19/20.5.	n-Heptan	20 (0,5)	242/200	89	
13	21/22.5.	"	18 (2,5)	215/162	15	
14	23/24.5.	"	21 (1,6)	236/214	85	
15	26/27.5.	Propan	20 (3,2)	278/240	(10, nicht untersucht)	
16	28/29.5.	"	24 (3,4)	300/255	(7, " "	
17	30.5./1.6.	Isooctan	20 (3,0)	170/165	66	

- 4 -

Versuche mit Propan

741

1) 20 mV = 391°C (Vers.Nr. 15).

Innerhalb von 24 Stunden findet offenbar noch kein merklicher Umsatz statt, denn bei der technischen Gasanalyse ergab sich das mittlere O von der 1. bis 24. Stunde konstant zu 2,9. (Die Ergebnisse der Podbielanalysen weichen allerdings hiervon ab: Hier wurden nämlich nach der 1. Stunde neben  $O_2, H_2$  noch 22 %  $O, H_2$  gefunden, dagegen bei den späteren Analysen nach der 4., 8. und 24. Stunde 25 - 30 %  $O_2, H_2$  und nur noch 2,5 %  $O, H_2$  neben  $O_2, H_2$ . Dabei fällt aber auf, daß die  $O_2, H_2$ -Menge von der 1. bis zur 24. Stunde praktisch gleich bleibt und jedenfalls keinen Gang zeigt. Unter Berücksichtigung des oben mitgeteilten Ergebnisses der technischen Analyse dürfte es sich daher um Fehler bei der Podbielanalyse handeln.)

2) 22 mV = 425°C (Vers.Nr. 1).

Zum Unterschied von den übrigen Propanversuchen wurde dieser Versuch mit frischem Kontakt durchgeführt. Innerhalb von 16 Stunden zeigte sich auch bei dieser Temperatur noch kein merkbarer Umsatz. Die Podbielanalyse ergab  $O_2$  und  $O_2$  nicht nachweisbar  $O_2 + O_2$  in nicht meßbaren Spuren, sonst alles  $O_2$ . Die technische Analyse ergab zwar für das mittlere O etwas niedrigere Werte als 3, nämlich nach der 1., 2., 4. und 16. Stunde die Werte 2,4, 2,7, 2,6-2,5-2,5, jedenfalls aber ebenfalls keine Änderung des mittleren O innerhalb der Versuchszeit.

3) 24 mV = 459°C (s. Tabelle 1 und Kurvenblatt 1, Versuche Nr. 3, 11, 16).

Bei dieser Temperatur ist die Spaltung des Propanns bereits deutlich. Aus dem 24-Stunden-Wert läßt sich die Halbwertszeit für den Zerfall unter den vorliegenden Versuchsbedingungen auf etwa 40 Stunden extrapolieren. Der Zerfall dürfte nach  $O_2, H_2 + H_2 = O, H_2 + CH_4$  erfolgen, wenn auch bei der Untersuchung der Iw-Zusammensetzung die  $CH_4$ -Menge molarisig anfangs stärker, später weniger hinter der  $O_2, H_2$ -Menge zurückbleibt. Jedenfalls liegt kein Anzeichen dafür vor, daß das primär gebildete  $CH_4$  unter den vorliegenden Bedingungen bereits weiter zu  $CH_4$  zerfällt, da in diesem Falle die Anzahl der Mole  $CH_4$  größer sein müßte. Die bei der Podbielanalyse gefundenen geringen Mengen an  $O, H_2$  und höheren Kohlenwasserstoffen dürften nicht reell sein, da bei dem vorliegenden hohen  $H_2$ -Partialdruck eine merkliche Polymerisation der primären Spaltstücke sehr unwahrscheinlich ist. Nach dem Ergebnis der Podbielanalyse nach der 4. Stunde scheint die Spaltung bei dem Versuch 3 mit dem höheren Produktpartialdruck bereits weiter fortgeschritten zu sein, als bei den Versuchen 11 und 16. Ob diese Partialdruckabhängigkeit allerdings reell ist, muß dahingestellt bleiben.

- 5 -

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

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

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

Die Zahlen der obigen Tabelle zeigen, daß der Zerfall primär am quartären C-Atom einsetzt und nach  $1 - C_8H_{18} + H_2 \rightarrow 2 \cdot 1 - C_4H_{10}$  erfolgt und nach 1 Stunde schon praktisch beendet. Die Halbwertszeit sei für diesen Primärschritt dürfte in der Größenordnung von 1/4 Stunde liegen. Das Butan bestand bei der nach 24 Stunden genommenen Probe zu 86 % aus Isobutan. Da das verwendete Isoktan ziemlich rein gewesen sein dürfte, zeigt der geringe n-Butangehalt, daß entweder bei der Spaltung selbst oder nachträglich eine gewisse Umwandlung von Iso- und n-Butan erfolgt, die aber nicht die thermodynamischen Gleichgewichtswerte erreicht, der bei 391°C 52 % Isobutan = 67 % vom n-Butan beträgt. Dies ist insofern auffallend, als bei niedrigerem H<sub>2</sub>-Druck eine Isomerisierung von n-Butan zu Isobutan an K 5058 ohne gleichzeitige Spaltung möglich ist. Zur Erklärung könnte angenommen werden, daß die Erhöhung des H<sub>2</sub>-Druckes die Spaltung so stark beschleunigt, während sie die Geschwindigkeit der Isomerisierung nicht beeinflussen kann, daß die Geschwindigkeiten beider Reaktionen bei den hier angewendeten H<sub>2</sub>-Drucken mindestens vergleichbar werden. Es bleibt dann aber immer noch die Unstimmigkeit, daß die oben erwähnte Isomerisierung von n-Butan an K 5058 bereits bei niedrigerer

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



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

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

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

#### Versuche mit n-Heptan.

Bei der Auswertung der Gassanalysen mußte bei diesen Versuchen teilweise eine gewisse Korrektur eingebracht werden. Der Dampfdruck von n-Heptan beträgt nämlich bei 20° etwa 40 mm gegenüber einem errechneten Partialdruck nach der Entspannung der Bombe von 56 mm, falls kein Heptan umgesetzt ist. In den Fällen eines geringen Umsatzes muß daher ein Teil des Heptans sich auf dem Wasser der Analysenflüsschen kondensieren und sich dadurch der Analyse entziehen. Dies äußert sich in einem starken Ansteigen des Wertes von Kohlenwasserstoff + Zunahme von derjauliten bis zur 24. Stunde bei den bei tieferer Temperatur durchgeführten Versuchen, während ohne Eintreten einer Kondensation dieser Wert konstant bleiben müßte (wie dies bei den Propan- und Isooktanversuchen auch tatsächlich beobachtet wurde), da ja die Reaktion  $C_7H_{16} + 2 H_2 = C_2H_6 + 2 C_2H_4 + 2 C_2H_2$  ohne Volumänderung erfolgt. Aus dem errechneten Endwert von Kohlenwasserstoff + Zunahme einerseits oder aus der bekannten Ausgangsmenge an Heptan und dem Versuchsdruck andererseits ließen sich aber die jeweils kondensierten Heptanmengen abschätzen und in Rechnung setzen. Die folgenden Tabellen enthalten die so korrigierten Werte.

1) 18 mV = 357°C (Vers.-Nr. 13).

Bis zur 6. Stunde war bei dieser Temperatur nach dem Ergebnis der technischen Gasanalyse noch kein merklicher Umsatz festzustellen (mittleres  $O_2$  nach  $O_2$  1,4, 6 Stunden 7,4 - 7,9 - 6,5 - 6,8). Nach 24 Stunden ist die Spaltung aber bereits deutlich (mittleres  $O_2$  = 4,4). Eine Untersuchung des beim Entspannen des Autoklaven erhaltenen Tiefkühleranfalls zeigt ebenfalls, daß Spaltung eingetreten ist, es wurden nämlich 1 Gew.-%  $C_{12}H_{26}$  und 27 Gew.-%  $C_{10}H_{18}$  gefunden. Von den niedrigeren Kohlenwasserstoffen ist beim Entspannen offenbar ein großer Teil verloren gegangen, da man eine der  $O_2$ -Menge mindestens äquivalente  $O_2$ -Menge erwarten sollte. (Der Maximaldruck des Autoklaven hatte 215 atm betragen, der Druck nach 24 Stunden 162 atm) von den eingebauten 100 g Heptan hätten demnach noch insgesamt 75 g Kohlenwasserstoffe vorhanden sein müssen. Es wurden aber nur 30 g Kondensat erhalten.

Bemerkenswert ist die starke Isomerisierung des Butans. Im Butan des Kondensates wurden nämlich 65,5 % Isobutan gefunden, während nach der Lage des thermodynamischen Gleichgewichtes nur 27 % Isobutan zu erwarten wären. Teilweise Butanverluste beim Entspannen können wegen des tiegeren Siedepunktes des Isobutans den gefundenen Isogehalt höchstens herabsetzen. Man muß daher wohl annehmen, daß sich das Heptan selbst an dem Kontakt zunächst isomerisiert (hierfür liegt das Gleichgewicht stärker auf der Iso-Seite als für Butan) und daß dann erst die Spaltung einsetzt. Die isomerisierende Wirkung des K 5056 ist ja bekannt. Ferner werden Isoparaffine leichter gespalten als Normalparaffine (vgl. die Bemerkung am Schluß des Abschnittes über den Isoketonversuch).

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

Bei dieser Temperatur ist bereits in weniger als 6 Stunden das Heptan zu 50 % gespalten. Genaue Angaben über die Halbwertszeiten lassen sich bei den Heptanversuchen nicht machen, da die höheren Kohlenwasserstoffe über  $O_2$  nicht getrennt werden. Die in ihnen enthaltenen  $O_2$ - und  $C_2$ -Mengen sind aber offenbar anfangs nur gering, da im Anfangsteil der Reaktion nur wenig  $O_2$  und  $C_2$  auftritt. Die Spaltung erfolgt anscheinend im wesentlichen in der Mitte der Kette. Am Ende des Versuches bestanden die höheren Kohlenwasserstoffe allerdings hauptsächlich aus  $C_8$ . Im einzelnen sind die Ergebnisse nicht ganz widerspruchsfrei, z.B. ist nach den Versuchen mit Propan bei 20 mV noch kein Zerfall des Propanes, also noch keine Abnahme der Propanmenge mit fortschreitender Spaltung des Heptans zu erwarten; ferner dürfte der Iso-Gehalt des Butans mit nur 33 % zu niedrig gefunden sein, da bei den höheren Temperaturen (s.o.) wieder höhere Isobutangehalte

gefunden werden<sup>1)</sup>.

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

In diesem Falle macht sich schon deutlich eine Reaktion während der Anheizperiode bemerkbar. Die Halbwertszeit der Heptan-spaltung dürfte bei etwa 3 Stunden oder etwas darunter liegen. Eine merkliche Spaltung des primär entstehenden Butans scheint innerhalb von 24 Stunden noch nicht einzutreten. Auch in diesem Falle ergeben sich einige Widersprüche (geringe Abnahme der O<sub>2</sub>-Menge; Fehlen von O<sub>1</sub>). Die hohe O<sub>2</sub>-Menge erklärt sich wahrscheinlich aus einer Reaktionsfolge: C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> + H<sub>2</sub> -> C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> + H<sub>2</sub> -> C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

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

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



Bei Versuch 7 + 10 ist zu Anfang vielleicht noch eine Andeutung des C<sub>5</sub>-Zerfalls zu erkennen. Das primär entstehende C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> zerfällt danach jedenfalls leichter als C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, wobei über den Isomerisierungsgrad des C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> allerdings nichts ausgesagt werden kann. Aus der Analyse der Spaltprodukte ist der Zerfall von n-Butan und Isobutan nicht voneinander zu trennen. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Isomeren scheint nicht so groß zu sein, wie bei n-Heptan und Isoktan mit seinem quartären β-Atom. Es ist auch darauf hinzuweisen, dass nach dem bei der

1) Bei gleichzeitigen Versuchen zur Benzinierung von Brauchseiler-Gasöl mit K 3058 (verschiedene Füllengrößen) wurden stark schwankende Isobutananteile gefunden. Da hierbei die Resultat-Schwankungen nur gering sein dürfen, können die betreffenden Werte ein Maß für die Unsicherheit der Isobutanbestimmungen zu dem damaligen Zeitpunkt abgeben:

Ofen-Temp.	Ofengas	44-74% Iso im O <sub>1</sub>	Schwankung
18 mV	Produktgas	53-75	± 15 %
	Getöstes Gas	30-72	± 20 %
	Ofengas	51-89	± 29 %
	Produktgas	54-79	± 12 %
19,5 mV	Getöstes Gas	51-78,5	± 24 %

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

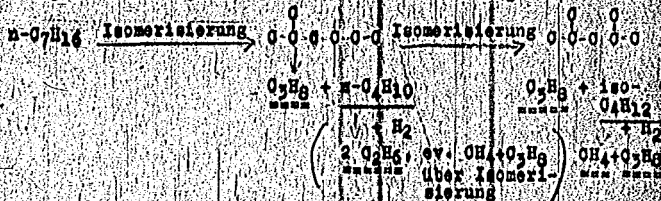
Isotopenspaltung Gelegentlich unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Geschwindigkeiten von Isomerisierung und Spaltung möglicherweise von gleicher Größenordnung sind, wodurch sich der Unterschied in der Spaltgeschwindigkeit der beiden Isomeren veralischen müßte. Die Halbwertszeit des  $C_4$ -Zerfalls dürfte zwischen 5 und 10 Stunden liegen.

5) 24 mV = 4,900 (vgl. Tabelle 4 und Kurvenblätter 3 u. 4, Vers. 6).

Bei Erreichung der Versuchstemperatur, wobei allerdings die Anheißgeschwindigkeit besonders gering war, ist sogar das Butan schon völlig verschunden; im folgenden beobachtet man nur noch den Zerfall des Propanes. Da nach dem Ergebnis der Propanversuche bei 24 mV noch kein Zerfall des Athans zu erwarten ist, dürfte das Ansteigen der  $OH_4$ -Menge über die  $C_2H_6$ -Mengen nicht reell sein. Möglicherweise ist der  $OH_4$ -Wert der 1. Stunde zu niedrig. Die hohen  $OH_4$ -Mengen scheinen darauf hinzuweisen, daß bei der hohen Temperatur die Abspaltung von endständigen C-Atomen gegenüber der Spaltung in der Mitte der Kette stärker in den Vordergrund tritt (s.B.  $C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$ ,  $C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_6$ ,  $n-C_4H_{10} \rightarrow CH_4 + C_3H_8$ ). Die Beobachtungen bei den verschiedenen Temperaturen stimmen jedenfalls mit der allgemeinen Erfahrung der Hydrierung überein, daß sich mit steigender Kontakttemperatur die Zusammensetzung der Vergasung immer mehr in Richtung auf die Methanbildung verschiebt.

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

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



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



Bevorzugt wird hierbei wahrscheinlich die Abspaltung der längsten

Kette am tertiären C-Atom, d.h. die Abspaltung in  $C_2H_5$  +  $n-C_4H_9$ . Die Spaltung des Butans (in Kammer) tritt erst bei Temperaturen über 21 mV stärker in Erscheinung.

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

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

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

Gemeinsam mit  
Dr. Donath, Dr. Nonnenmacher,  
Dr. Rotter, Dr. Meier.

ges. Reitz



**Tabelle 2) Spaltung von n-Heptan bei 20 und 21 mV**

**20 mV (391°C)**

**Ausnahme der Kohlenwasserstoffe von der 1. bis 24. Stunde von**

Versuchsdauer-Stdn.	3	4	8
<b>Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe</b>			
CH <sub>4</sub> Vol. % (Mol. % <sup>3)</sup> )			2,7 Mol. % (0,7 Mol. %)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			5,2 (2,6)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			37,5 (29,8)
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			27,3 (27,4)
höhere Kohlenwasserstoffe			27,3 (41,1)
<b>Summe</b>			100,0 100,0
<b>Mittleres O nach technischer Analyse</b>	~ 6	~ 4,3	
<b>Podbielanalyse</b>			2,3 2,7
<b>21 mV (408°C) Ausnahme der KW. von der 0. bis 24. Stunde von 15 bis 22 Vol. %</b>			
Versuchsdauer Stunden	0,7		1
<b>Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe</b>			
Vol. % CH <sub>4</sub>	--		--
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	--		17,9
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	38		24,3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,5		11,2
höhere KW.	50,3		45,6
<b>Mittleres O nach technischer Analyse</b>	~ 3		~ 3
<b>nach Podbielanalyse</b>	4,8		4,3
<b>O-Bilanz: % O von</b>			
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	--		8,3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	23,8		16,8
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8,9		10,4
in höheren KW.	75,3		64,5
<b>Aus 100 Mol. % Ausgangsheptan werden erhalten</b>			
Mol. % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	--		29,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	55,3		39,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5,1		18,2
höhere KW.	35,3		75,2
<b>Summe Mol. % KW.</b>	146		161,5

1) 12,0 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 5,3 % höhere KW. 2) 35,0 % Isobutan im Ethan 3)

4) enthält aber die Anheisperiode 5) 44,5 % Isobutan im Ethan 6)

bei 20 und 21 mV

749

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

4	8	24	Kondensat
2,7 Mol.-% (0,7 % O / 4,9 Mol.-%)	--	16,6 Vol.-% (9,2 % O / 32,2 Mol.-%)	--
3,2 (2,6 " / 9,1 " )	--	25,1 " (20,9 " / 48,8 " )	29,3 Gew.-%
37,5 (28,2 " / 69,8 " )	--	48,6 " (37,2 " / 94,8 " )	53,4 (2)
37,5 (37,4 " / 47,9 " )	--	9,5 " (12,7 " / 18,3 " )	17,5 (1)
37,5 (41,1 " / 47,9 " )	--	100,0	100,0
100,0	100,0	100,0	100,0
3,2	3,2	3,2	

bis 24 Vol.-%

1	4	8	24	Kondensat
--	--	--	--	--
17,9	20,8	25,0	45,6	
24,5	32,6	34,6	25,6	
11,2	23,5	25,9	26,2	
46,6	25,1	14,4	6,6	
5	4,7	3,5	2,6	
4,5	3,7	3,4	3,0	
8,5	11,2	14,6	28,8	
16,8	26,5	30,2	23,4	35,6
10,4	25,3	30,1	34,6	52,2 (3)
64,5	37,2	29,1	17,2	12,8 (6)
39,0	39,2	31,2	100,8	
39,2	61,2	70,5	34,6	
18,2	44,5	52,6	60,8	
7,2	43,4	29,5	35,4	
161,5	189	205,8	231	

in Baven

5) die aus 100 Mol.-% Ausgangsheptan erhalten werden

6) 10,85 % O<sub>2</sub> 12-1, 1,55 % höhere

749



Tabelle 1: Spaltung von n-Heptan bei 22 kV (= 4250g)

Versuch 2) : Annahme der Kohlenwasserstoffe von der C<sub>1</sub> bis zur C<sub>10</sub>

Versuchsdauer Stdn.	0	2	5	7	20	2	2	2	4
Versuch-Nr.	2	2	5	7	20	2	2	2	4
<b>Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe</b>									
Volum-% CH <sub>4</sub>			--	4,7	6,3				--
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			46,7	25,5	25,6				48,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			33,4	45,5	39,5				29,1
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			15,9	19,0	15,9				21,1
höhere KW.			4,0	8,1	14,6				8,9
Mittleres C nach technischer Analyse	3,4	3,0	3,05	3,23	3,3	3,0	2,9		2,1
Fodbianalyse	--	--	2,8	3,4					2,1
<b>O - Bilanz</b>									
% O in CH <sub>4</sub>					1,6				
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			33,2		8,6				33,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			35,6		37,0				32,1
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			22,7		22,9				21,1
in höheren KW 2)			8,5		20,5				0,1
Aus 100 Mol-% Ausgangs- heptan werden erhalten									
Mol-% CH <sub>4</sub>					11,2				
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			116,2		70,1				12,1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			82,9		86,2				7,5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>			39,7		21,8				5,5
höhere KW.			9,9		23,7				0
Summe Mol-% KW.			249,7		203,0				25,6

1) 53,5 % Isobutan im Butan

2) Das mittlere C der höheren KW. wurde hierbei = 6 angenommen.

750

(00)

max 32. Stunde von 20,6 bis 31,4 Vol. %

24	"	14,2	"	20,4	"
24	"	15,2	"	23,6	"
24	"	15,2	"	25,2	"

	1				2				3				4				Kondensat	
	10	2	2	4	2	5	7	10	2	5	7	10	2	5	7	10	7	10
1	6,3			12,9							18,5					20,1	21,2	19,1
2	15,8			46,5							22,0					42,7	39,2	36,7
3	39,3			29,4							44,6					37,9	31,4	37,8
4	35,9			31,4							17,7					---	10,0	6,7
5	24,6			Spektr	6,9						3,4					---	8,2	8,2
25	5,3	7,0	2,9	2,85	2,8	2,85	2,65	2,6	2,6	2,65	2,5	8,1	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
34				2,7	3,15						2,8					8,2	2,35	
37				33,6	4,1						4,4					9,3	8,5	(21 g)
38				52,5	11,3						15,6					39,8	30,5	(24 g)
39				31,5	48,6						47,5					51,5	43,8	43,6
40				0,6	13,0						7,9					---	14,8	48,5
11					28,7						30,8					65,1	59,5	
30				124,9	39,5						54,7					137,2	106,7	
36				73,7	53,6						110,7					120,0	102,1	
31				55,1	85,0						44,1					---	24,8	
27				0,5	15,2						8,5					---	3,5	
33				255,8	222,0						248,8					322,5	296,6	

750

normen.

**Tabelle 4. Spaltung von n-Heptan bei 24 mV und von Octan bei 22 mV  
Heptan bei 24 mV (459°)**

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

Versuchsdauer Stunden	1	4	8	24	Kondensat
<b>Zusammensetzung der KW.</b>					
Vol.-% $C_7H_{16}$	14,7	37,0	35,3	49,5	
$C_8H_{18}$	23,1	30,5	51,4	37,5	
$C_9H_{20}$	62,5	32,5	13,3	13,0	
höhere KW.	--	--	--	--	
<b>Mittleres C nach technischer Analyse</b>					
Yodbestimmung	2,4	2,1	1,9	1,6	
Yodbestimmung	2,5	2,0	2,0	1,6	
<b>C-Bilanz</b>					
% C in $C_7H_{16}$	5,8	18,9	17,8	30,3	
$C_8H_{18}$	18,5	31,2	31,8	45,8	
$C_9H_{20}$	73,7	49,9	50,4	23,9	
<b>Aus 100 Mol.-% Ausgangs- heptan werden erhalten</b>					
Mol.-% $C_7H_{16}$	40,6	132,3	124,6	212,1	
$C_8H_{18}$	64,7	109,2	111,3	160,6	
$C_9H_{20}$	176,6	116,5	117,6	37,8	
Summe Mol.-% KW.	281,9	357,0	353,5	410,5	

**Octan bei 22 mV (425°)**

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

Versuchsdauer Stunden	1	4	8	24	Konden- sat
<b>Zusammensetzung der KW.</b>					
Vol.-% $C_8H_{18}$	12,5	6,5	14	--	--
$C_9H_{20}$	11,5	20	17		
$C_{10}H_{22}$	26	34	43		67,5
$C_{11}H_{24}$	28	26	21		29
höhere KW 1)	22	13,5	5		3,5
<b>Mittleres C nach technischer Analyse</b>					
Yodbestimmung	~4,2	~3,9	2,7	2,0	
Yodbestimmung	4,2	3,9	2,7	2,0	
<b>C-Bilanz: % C in <math>C_8H_{18}</math></b>					
$C_8H_{18}$	5	4	4,5	--	--
$C_9H_{20}$	5	10	11		
$C_{10}H_{22}$	17	26	41,5		59,5
$C_{11}H_{24}$	25	27	27		34,8
in höheren KW	~20	~25	~16		2,9
<b>Aus 100 Mol.-% Octan werden er- halten Mol.-% <math>C_8H_{18}</math></b>					
$C_8H_{18}$	48	32	72		
$C_9H_{20}$	40	80	88		
$C_{10}H_{22}$	91	139	222		
$C_{11}H_{24}$	100	108	108		
höhere KW	~80	~56	~25		
Summe Mol.-% KW.	~360	~415	~515		

1) mittleres C = 10 angenommen

2) 54,5 % Isobutan im Octan

Hochdruckversuche  
Lu 558

28. Mai 1943 Gm/Es

75  
Zum Polfranz-Vortrag

②  
Fr. Dr. Hering

Die Spaltaktivität verschiedener Kontakte

Über verschiedenen Kontakten wurde dynamisch bei 250 atm Druck und Temperaturen zwischen 19 und 22,5 MV (= 373 bis 434°) Brocksalter Gasöl bei Durchsatz 1,5 und 2,5 atm Gas/Kg Öl gespalten. Rechnet man die jeweils bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Benzolkonzentrationen mit Faktor 1,2 für jedes halbe MV auf 19,5 MV um, so sind die erhaltenen Zahlen ein Maß für die Aktivität der Kontakte. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Kontakt		Spaltaktivität		Bemerkung
No.	Zusammensetzung	absolut	in % derjenigen des WB	
5059	WS <sub>2</sub>	28	100	
2408	WO <sub>3</sub>	70(20)	195(55)	abgeklingen (n.B. Tg)
5059	WS <sub>2</sub> aus doppelt gefolierter WO <sub>3</sub>	ca 60	ca 122	Anfangswert
9090	WO <sub>3</sub> + WS <sub>2</sub> 1:1	ca 70	ca 180	Anfangswert
5192	WOB	ca 20	ca 53	Anfangswert
5073	Gelberde	ca 25	ca 92	Anfangswert
--	WS <sub>2</sub> /100% geglätt	gesch. 4	gesch. 10	kein Versuch
9829	W-Metallwolle HNO <sub>3</sub> -geätzt	1	3	--
5434	Tetranä+10% WS <sub>2</sub>	65	171	--
5810	Zn-Mg-Mo	gesch. 15	gesch. 40	kein Versuch
5496	MoO <sub>3</sub>	22	50	--
1865	MoS <sub>2</sub> aus Piperidin	22	59	--
--	FeS	gesch. 4	gesch. 11	kein Versuch
--	CoS	gesch. 6	gesch. 15	kein Versuch
8767	Porzellan-Kugeln	0	0	--

gez. Günther

27/5/43

Daten zur Kontaktentwicklung.

- ab 10.12.1924 Versuche zur Reduktion von Rohkresol mit sulfidischen Kontakten.
- 23.-26.12.1924 Kresolversuch mit Molybdänsulfid als Katalysator (hergestellt durch Behandlung von Ammonmolybdät mit  $H_2S$  bei 1 atm).
- 14.1.1925 Hydrierung von Braunkohlegeneratorsteer zu Benzin mit Molybdänsäurehydrat.
- 16.1.1925 Verwendung von Wolframsäurehydrat.
- 25.2.1925 Molybdänsäurehydrat + Zinkoxyd (molekular) Kontakt Nr. 1724.
- 9.3.1925 Mischungen von Molybdänsulfid mit  $FeS$ ,  $CoS$ ,  $ZnS$ .
- 16.10.1925 Wolframsulfid (gefällt mit Schwefelammon aus salz. Natriumwolframatlösung).
13. 4.1926 Molybdänsäurehydrat +  $ZnO$  +  $MgO$  (Kontakt Nr. 2365)
28. 5.1926 Molybdänsäurehydrat + 10 %  $Cr_2O_3$  (Kontakt Nr. 2473)
29. 5.1926 Wolframsulfid (hergestellt durch Behandlung von Wolframsäurehydrat mit  $H_2S$  bei  $600^\circ$  bei atmosph. Druck).
12. 6.1926  $80 WO_3$  +  $20 MgO$  (Kontakt Nr. 2500).
- 1.10.1926 Molybdänwolle mit verd. Salpetersäure behandelt.
24. 1.1927 Molybdänsulfid, enthaltend 30,44 % Gesamtschwefel und 6,74 % freien Schwefel (hergestellt durch Glühen von  $MoS_3$  und element. Schwefel).
7. 1927 Behandlung von Molybdänsäurehydrat mit  $CO_2$ .
20. 8. 1927 3510 ( $MoO_3$ -Anhydrid +  $ZnO$  +  $MgO$ ).
17. 3. 1928 3884 ( $MoO_3$ -Anhydrid +  $Cr_2O_3$  + Kaolin + Al).
29. 6. 1929  $WS_2$  +  $ZnS$ , durch Behandlung von  $80 WO_3$  +  $20 ZnO$  mit  $CS_2$  unter 200 atm  $H_2$ -Druck.

W. H. Höring

107

- 21. 7. 1929 Am-Sulfomolybdat + 20 % ZnS } (Dr. Kunze)
- Am-Sulfowolframat<sup>x</sup> + 20 % ZnS }
- 15. 8. 1929 WS<sub>2</sub> aus Sulfowolframat<sup>x</sup> } (hergestellt von Dr. Kunze
- wahrscheinlich durch Säurezersetzung)
- 7. 9. 1929 Am-Sulfowolframat<sup>x</sup> } (Dr. Kunze)
- 20. 9. 1929 WS<sub>2</sub> aus Sulfowolframatlösung<sup>x</sup> + ZnS
- 27. 11. 1930 80 WS<sub>2</sub> + 20 ZnS (WS<sub>2</sub> hergestellt wie 5058)
- 4. 12. 1930 MoS<sub>2</sub> aus Sulfosalz durch trockene Zersetzung
- (Kat. Nr. 5055)
- 10. 12. 1930 WS<sub>2</sub> aus Sulfosalz durch trockene Zersetzung
- (Kat. Nr. 5058)
- Febr. - März 1931 WS<sub>2</sub> hergestellt durch Schwefelung von W-Metall,
- WO<sub>3</sub> und krist. Am-Wolframat mit komprimierten
- (5 - 10 atm) H<sub>2</sub>S bei 400-450°
- Juni } 1932 Mischungen von Metallsulfiden + MoS<sub>2</sub> bzw. WS<sub>2</sub>,
- Julii } hergestellt aus Metallsalzen der Sulfomolybdän-
- August } bzw. Sulfowolframatüre
- 24. 8. 1932 MoS<sub>2</sub> Herstellung nach Standard-Vorschrift durch
- Säurezersetzung von Am-Sulfo-Molybdat (Kat. Nr. 5676)
- 7. 12. 1934 verdünnter Kontakt (Terrans HP beh. + 10 % WS<sub>2</sub>,
- Kat. No. 6104; 12. 12. 35 etwas abgeänderte Herstel-
- lung Kat. No. 5434)
- 21. 10. 1935 90 FeS + 10 WS<sub>2</sub> (Nr. 6523) } Toluiol bzw.
- 28. 1. 1937 80 A-Kohle + 18 FeS + 6 WS<sub>2</sub> (Nr. 6561) } Aromatis.
- Kontakte

x) Herstellung von Am-Sulfo-Wolframat: 7,69 ltr. NH<sub>3</sub> (25%ig) auf 12 ltr. verdünnt, darin 1 kg WO<sub>3</sub> gelöst, filtriert in der Kälte H<sub>2</sub>S eingeleitet, bis sich Kristalle bilden. (Heute wird konzentriertere Lösung angewendet und in der Wärme unter Druck H<sub>2</sub>S eingeleitet)

23. 12. 1937 75 FeS + 22 W<sub>3</sub> + 3 NiS (Kat. Nr. 6719)  
(Vorhydrierungskontakt)
19. 10. 1938 100 A-Kohlz + 15 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Kat. Nr. 7019)  
(Aromatisierungskontakt)
1. 6. 1939 akt. Tonerde + MoO<sub>3</sub> (55 g pro Ltr.) (Kat. Nr. 7360)  
(DHD-Kontakt)
1. 9. 1940 akt. Tonerde + MoO<sub>3</sub> (100 g pro Ltr.) + Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
(30 g pro Ltr.) geschwefelt (Kat. Nr. 7846)  
(Vorhydrierungskontakt)
8. 8. 1941 akt. Tonerde + WO<sub>3</sub> (250 g pro Ltr.)  
+ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 g pro Ltr.) geschwefelt  
(Kat. Nr. 8376 W)  
(Vorhydrierungskontakt)

Hochdruckversuche  
Lu 358

19. Mai 1947 Vr/Tu

Betr. Vortrag Frankfurt.

(10)  
Fr. Dr. Horlig  
759

W<sub>2</sub> bei der drucklosen Spaltung.

(s. Ber. 411 v. 3,5.43 und 214301 v. 8,5.43 Fr.)

Zusammenfassung

Paraffinische Kohlenwasserstoffe (Reinsubstanzen, Erdölfraktionen) spalten im Temperaturbereich 400 - 460° über W<sub>2</sub> (Lu 358) bei drucklosem Fahren im Porzellanrohr unter Aromatisierung des b-Mittelöls weitgehend zu H<sub>2</sub> und fest an Katalysator haftenden Produkten (wahrscheinlich aromatischer Natur) auf. Die Spaltung zu Benzin oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist gegenüber dieser Reaktion ganz unbedeutend. Die Siedegrenzen der Ausgangsble sind für diesen Reaktionsablauf ohne Bedeutung.

Gen. Free

Gemeinsam mit: Dr. Meier

*2/1/47*



Zur Ergänzung der in den obenwähnten Berichten mitgeteilten Versuchsergebnisse wurde als Grundversuch die Spaltung von Bruchsaler Gasöl (P 1203) unter vergleichbaren Bedingungen (Dr = 1,2 Vol/Vol/S, Krackdauer 1 Std.)

bei a) 400°C b) 450°C

über 200 ocm Glasringe (Raschringe) durchgeführt. Hierbei wurde das Öl kaum verändert. (s. Tab. 1)

Bei Auswertung der Versuche hat sich herausgestellt, daß die in obigen Berichten vermutete Aufspaltung paraffinischer Öle in  $H_2$  und Olefin nicht oder doch nur in untergeordneter Masse als Endreaktion eintritt. Da bei allen drucklosen Spaltversuchen über  $WS_2$  neben viel abgespaltenem  $H_2$  größere Mengen koksartiger Reaktionsprodukte auftreten, ist eher auf eine Zyklisierung (Aromatisierung), die thermodynamisch begünstigter ist als die Spaltung zu  $H_2$  und Olefin, zu schließen.

Die Möglichkeit einer Aufspaltung zu Koks und  $H_2$  ist weniger wahrscheinlich, da die Reaktionsprodukte, die aus reinem Kohlenwasserstoff erhalten wurden, auf Aromatisierung hindeuten, und der Temperaturverlauf der Versuche nicht auf exotherme Reaktionen schließen ließ.

Spaltvorgang

Tab. 1 gibt die mit verschiedenen Ausgangsölen und Katalysatoren erhaltenen Ausbeuteresultate wieder. (Die Ergebnisse sind teilweise bereits in den oben genannten Berichten enthalten). Man sieht zunächst, daß  $WS_2$  bei allen geprüften Ausgangsölen starke Abspaltung von Trockengas verursacht, während über Glasringen bei 400°C und bei 450°C kaum eine Veränderung am Einspritzöl wahrgenommen werden kann. Der Materialverlust (4 %) ist überwiegend der unvermeidliche Manipulationsverlust und das gemessene Gas stammt größtenteils aus der Apparatur. Die Glasringe zeigten beim Ausbau keinen Koksansatz.

Ein typischer Spaltkatalysator (z. B.  $SiO_2$ , Ferras) führt zwar zu starken Veränderungen des Einspritzöls (Benzin- und Flüssiggasbildung), auf die später zurückzukommen sein wird, spaltet aber im Vergleich zu  $WS_2$  auch nur wenig Trockengas ab. (Vergl. Spalte 4 und 5). Die grundsätzlich verschiedene Gaszusammensetzung bei den beiden Katalysatoren kommt in den abgespaltenen Molen  $H_2$ /Molöl schon zum Ausdruck.

Die gasförmigen Spaltprodukte

Tab. 2 gibt die Zusammensetzung und Menge der gasförmigen Spaltprodukte mit den Ölen und Katalysatoren der Tab. 1 genauer wieder. Die Gasmengen sind in Gew. % auf Einspr. und Mol/Mol angegeben. Die Tabelle enthält nur das Trockengas ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und  $C_3H_8$ ). Das bei der Spaltung über Glasringe aufgefangene Gas wurde nicht analysiert.

Kennzeichnend für K 5058 ist der hohe H<sub>2</sub>-Gehalt des Spalt-Trocken-  
gases. Auf Einspritzung bezogen werden zwischen 0,8 und 1,5 Gew.-%  
H<sub>2</sub> oder 0,8 bis 1,27 Mol/Mol an H<sub>2</sub> abgespalten, bei K 6108 erreicht  
der H<sub>2</sub>-Wert nur 0,03 % bzw. 0,04 Mol. Bei einer Spaltung, die nur  
zu Olefin + H<sub>2</sub> führt, müßte K 5058 ein b-Mittelöl rein olefinischen  
Charakters (Jod-Zahl = 125 Mol.-% = 200) liefern können.  
Wie später gezeigt wird, erreicht man diese Jod-Zahl in keinem  
Versuch auch nur annähernd.

Die flüssigen Spaltprodukte.

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die flüssigen Spaltprodukte, die  
in den einzelnen Fällen erhalten wurden. Außer dem Spaltbenzin ist  
hier auch das Flüssiggas aufgenommen (C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-Fraktion). Für die Be-  
rechnung des Mol-Verhältnisses wurde für das Flüssiggas der Ein-  
fachheit halber die C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Formel benutzt.

Über Glas und K 5058 werden nur sehr geringe Mengen flüssiger Spalt-  
produkte erhalten; der flüssige Anfall besteht hier in wesentlicher  
aus Spalt-b-Mittelöl. Dagegen zeigt Ferrana (6108) starke Auf-  
spaltung zu flüssigen bzw. leicht verdunstbaren Produkten.

Tab. 4 gibt zusammenfassend eine Aufstellung der Gesamtspaltung  
in Gew.-% auf Einspr. und in Mol/Mol Abgangsöl.

Aus der Summe der % Zahlen geht hervor, daß von den Versuchen in  
den Spalten 1, 2 und 7 abgesehen, die nicht über WS<sub>2</sub> gefahren sind,  
ein erheblicher Betrag an 100 % fehlt, der auf Koks + Verlust  
zu setzen ist. Rechnet man einen maximalen Manipulationsverlust  
von 4 % (nach den Versuchen über Glasringe), so betragen die Koks-  
mengen, die beim Fahren über WS<sub>2</sub> entstehen:

- 10,5 % (Spalte 3, P 1203)
- 8,0 % ( " 4, " " )
- 7,3 % ( " 5, Octan)
- 27,1 % ( " 6, n-Heptan)

Über die Natur dieser koksartigen Abscheidungen können bisher noch  
keinerlei experimentell begründete Aussagen gemacht werden. Mög-  
licherweise handelt es sich hierbei um Polymerisate, die aus primär  
entstandenen Olefinen gebildet sind. Die Bildung dieser großen  
Mengen koksartiger Anteile ist aber, ebenso wie die starke H<sub>2</sub>-  
abspaltung, eine Eigentümlichkeit des WS<sub>2</sub> bei druckloser Fahrweise  
in Porzellan-Apparaturen. Das Siedeverhalten der Ausgangsöle spielt  
für den Ablauf dieser Reaktionen keine Rolle, sodaß man zusammen-  
fassend für die drucklose Spaltung folgern kann:

Paraffinische, verdampfbare Kohlenwasserstoffe mit mehr als 6  
C-Atomen werden über K 5058 zu H<sub>2</sub> und fest am Katalysator haftende  
Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukten aufgespalten. Im  
Temperaturbereich der drucklosen Spaltung (400-460°) beträgt die H<sub>2</sub>-  
abspaltung ca. 0,8 bis 1,6 Mol H<sub>2</sub> pro Mol Ausgangsöl. Die Menge  
anderer Spaltprodukte (Benzin, gasförmige Kohlenwasserstoffe) ist  
neben diesen Hauptreaktionsprodukten vernachlässigbar klein.

Eigenschaften der flüssigen Spaltprodukte.

Untersuchungen der im Siedebereich des Benzins liegenden Produkte wurden nicht ausgeführt, da ihre Menge (abgesehen vom Vergleichsversuch über K 6108) zu gering war. Das über K 6108 erhaltene Spaltbenzin aus Octan (19,8 %) hatte Jod-Zahl 152 entsprechend 60 % Monoolfinen.

Die Eigenschaften der verschiedenen b-Mittelöle, die (bis auf Vers. Spalte 7) mit dem flüssigen Anfall identisch sind, enthält Tab. 5. Vers. Spalte 7, der Vergleichsversuch mit K 6108, liefert als einziger ein b-Mittelöl, dessen spez. Gew. niedriger ist als das des Einspritz-Produkts (Octan). Der AP dieses b-Mittelöls ist trotz weitgehender Aufspaltung zu Benzin und Flüssiggas nur um 2,5° gesunken, die Jod-Zahl ist von 0 auf 5,1 gestiegen. Die Daten lassen nicht auf eine Aromatisierung des Octans schließen. Aus Tab. 4 geht hervor, daß bei der Octanspaltung über K 6108 nur vergleichsweise wenig Koks gebildet wird (1,03 % Koks + Verlust).

Die b-Mittelöle (flüssiger Anfall), die über Clearings erhalten wurden (Vers. Spalte 1 und 2) zeigen gegenüber dem Einspritzprodukt (P. 1207) nur geringe Änderung der Siedekurve und schwaches Ansteigen der Jod-Zahl, während AP und spez. Gew. nicht verändert sind. In Übereinstimmung mit dem negativen Spaltergebnis läßt sich aus diesen Daten nur auf eben beginnende Viskositätsabrechung des Öles schließen.

Das über WS, aus K 120, erhaltene b-Mittelöl (Vers. Spalte 3 und 4) zeigt zwar auch nur geringe Verschiebung in der Siedekurve gegenüber dem Ausgangöl, aber deutliches Absinken des AP, wachsend mit steigender Spalttemperatur. Hier liegt eindeutig eine Aromatisierung vor, da die Jod-Zahl der b-Mittelöle bei Spalte 3 unter der des Ausgangöls liegt, bei Spalte 4 nur ganz wenig höher und keinesfalls so hoch, daß die im Versuch abgespaltene H.-Menge Olofinbildung verursacht hätte. Das Ansteigen des spez. Gew. (Spalte 4) spricht ebenfalls für eine Aromatisierung.

Die aus Octan und n-Heptan über K 5098 erhaltenen b-Mittelöle (Spalte 5 und 6) zeigen ebenfalls starkes Absinken des AP und Ansteigen des spez. Gew. und des Brechungsindex, also ebenfalls deutliche Aromatisierungserscheinungen.

Tabelle 1

Spaltung über  $W_2$  (K 5058)  
im Porzellanrohr.

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsl.	Bruchst. Gerbst. P. 120) (Mol. Gew. = 200)						
Katalysator	Glasringe $W_2$ (K 5058)						
Temperatur	400°	450°	400°	460°	460°	460°	460°
$W_2$ (V/V/Std.)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0,5	1,2
Dauer	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
$\rho$ -Einsparzung	196	196	196	196	186	102	186
$\rho$ Anfall (flüssig)	188	188	165	166	158	66,5	171
Ger. % Ambeante	96	96	84	84,5	84,7	65,5	92
Liefer-Erockung	0,45	0,45	20,8	11	36	35	2
Mol. $H_2$ / Mol. O <sub>1</sub>	-	-	0,8	1,2	1,6	1,2	0,95

Tabelle 2  
Trockengas der katalytischen Spaltung

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsgas	Bruchs. Gasol (F 1203)						
Katalysator	Glaarlinge $W_2$ (K 5058)						
Temperatur	400°	450°	400°	450°	460°	450°	460°
Dr. V/V/Std.	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Dauer	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
Trockengas, Gew. %			2,0	2,7	3,8	4,9	0,57
Zusammensetzung:							
% $C_2H_6$			1,1	1,0	1,0	1,5	0,25
% $C_3H_8$							0,15
% $CH_4$			0,7	0,5	0,2	0,5	0,24
% $H_2$			0,8	1,2	1,5	2,4	0,03
Mol. $C_2H_6$			0,07	0,07	0,07	0,05	0,02
" $C_3H_8$							0,02
" $CH_4$			0,01	0,06	0,08	0,06	0,04
" $I_2$			0,80	1,20	1,60	1,20	0,03

Tabelle 3  
Flüssige Bräutprodukte

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsl.	Bruchst. Gasöl (P. 1203)						
Katalysator	Glarlinge $\text{WS}_2$ (K. 5058)						
Temperatur	400°	450°	400°	460°	450°	450°	450°
Dn. (V/V/Sr.)	1,2		1,2		1,2	0,5	1,2
Dauer		1 Std.		1 Std.	1 Std.	2,5 Std.	1 Std.
Gew. % Spaltbenzin <sup>3)</sup>	0,0	0,0	3,6	1,5	0,8	3,0	19,8
Gew. % C <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	9,5
Gew. % M <sup>1</sup> 01	96	96	79,6	87,8	84,0	61,0	69,2
Mol. H	0,0	0,0	0,07	0,05	0,02	0,03	0,55
Mol. C <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,02	0,00	0,00	0,00	0,51
Mol. M <sup>1</sup> 01	0,96	0,96	0,80	0,84	0,84	0,61	0,69

3) Spaltbenzin = flüss. Anfall, der bis zum Siedebeginn des Klusps. Prod. übergeht.

Tabella 4  
Gesamtspektung

Spalte	1	2	3	4	5	6	7
Ausgangsgas		Bruchs. Gasl. (P. 1207)			Gas	n-Heptan	Gas
Katalysator		Glasröhre	W2 (K 5058)		K 5058	K 5058	K 5108
Temperatur Dr. (V/V/Std.)	400°	460°	400°	460°	460°	460°	460°
Dauer	1,2 I. Std.	1,2 I. Std.	1,2 I. Std.	1,2 I. Std.	1,2 I. Std.	0,3 2,5 Std.	1,2 I. Std.
Gew. % H <sub>2</sub>	0,0	0,0	3,6	1,2	0,8	7,0	19,8
Gew. % C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	0,0	9,3
Gew. % C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	1,0	0,0	0,0	1,6	0,25
Gew. % C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	—	—	0,0	0,0	1,1	0,0	0,15
Gew. % C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	0,5	0,5	0,3	0,9	0,24
Gew. % H <sub>2</sub>	—	—	0,5	1,2	1,3	2,4	1,3
Gew. % b-Mi-Ol	—	—	73,6	85,8	84,0	61,0	69,2
Summe Gew. %	96,0	96,0	85,7	88,0	88,7	68,9	98,97
% B. a. Gas. Ums.	0	0	17,7	9,5	5,0	7,7	64,0
% B. + Gas (ohne H <sub>2</sub> ) a. Gas. Ums.	0	0	24,0	16,5	20,0	14,1	96,8
Mol. B <sub>1</sub>	0,0	0,0	0,07	0,03	0,08	0,02	0,4
" B <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,07	0,03	0,08	0,00	0,34
" C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	—	0,00	0,00	0,07	0,00	0,02
" C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	0,00	0,00	0,08	—	0,01
" C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	—	—	0,01	0,06	0,04	—	0,04
" C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	0,80	1,20	1,60	1,20	0,61
" b-Mi-Ol	0,96	0,96	0,80	0,84	0,84	0,61	0,99
Summe, Mol	0,96	0,96	1,77	2,20	2,56	1,56	1,56

2) Mit Mol-Gew. Heptan (= 98) berechnet.

Tabelle 5

Eigenschaften der flüssigen Spaltprodukte

Vers. Spalte	Benzol-Gesamt P. 1205		Cetane		n-Heptan		b-Ki. Öl aus P. 1205		d to aus Cetane	d to aus n-Heptan Cetane	d to aus Cetane
	Einspr. Prod.	Einspr. Prod.	Einspr. Prod.	Einspr. Prod.	1	2	3	4			
Spez. Ger.	0,814	0,775	0,663	0,814	0,814	0,814	0,820	0,820	0,790	0,700	0,768
A. Z.	68°	97,5°	70°	68°	69°	55,5°	63,5°	68,5°	88,5°	38,5°	95°
Reinigt.	172°			170°	170°	340°	175°			67°	>180°
- 180°	2			1	1,2	4,5	2			90°-94°	
- 200°	10,5	I.P. 3	I.P.	0	12	11	12			100°-706	
- 225°	51	175°	98,4°	30	30	29	70				
- 250°	49			48	45	46	46				
- 275°	69			70	70	68	68				
- 300°	88			85	82	83	85				
- 325°	98			98	97	97	97				
E	33°			330°	330°	330°	329°			114°	
Jod-Zahl	12,5	0	0	18,0	23,2	9,0	17,3			21,5	
Brech. Index	-	-	1,3940	-	-	-	-			-	1,3955



Spaltung und Isomerisierung von Iso-Butan und Normal-Heptan über

Kat. 6088

Bemerkung zu Vortrag Frankfurt Bild 11  
(Tabelle Reaktionen an  $W_2O_3$  mit Änderung des C-Gerüsts)

Die Spaltung des Normal-Heptans und des Isooctans verläuft bei steigender Temperatur unter gleichzeitiger zunehmender Isomerisierung. Die Neubildung von Verzweigungen gibt sich bei Heptan in einem Ansteigen der Oktanzahl von 0 auf 37 in der C-Fraktion anerkennen, während beim Isooctan die C-Fraktion weniger verzweigt ist als das Binylprodukt, wie das Absinken der O<sub>2</sub> von 89 auf 83 zeigt.

① Auffallenderweise enthält die C-Fraktion der Vergasung sowohl bei Isooctan wie beim Normalheptan mehr Iso-Butan als dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Bei der Spaltung von Isooctan zwischen 17,5, 19,5 und 21,5 MV d.h. 840, 398 und 417°C wurden 77, 77 und 69 % Iso-Butan gefunden. Bei der Spaltung von Normal-Heptan bei 21,5 MV = 417°C wurden 76 % und bei 19,5 = 398 = 50 % Iso-Butan in der C-Fraktion der Vergasung gefunden.

Die Gesamtvergasung war bei Isooctan 10,6 MV 52 % beim Normalheptan bei der gleichen Temperatur 7 %.

Einige charakteristische Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

MV	°C	Normal-Heptan				Iso-Butan					
		% C <sub>6</sub> bis C <sub>7</sub>	% C <sub>8</sub> bis C <sub>9</sub>	% C <sub>10</sub> bis C <sub>11</sub>	% C <sub>12</sub> bis C <sub>13</sub>	% C <sub>6</sub> bis C <sub>7</sub>	% C <sub>8</sub> bis C <sub>9</sub>	% C <sub>10</sub> bis C <sub>11</sub>	% C <sub>12</sub> bis C <sub>13</sub>		
14,5	331					8			96	97,5	
17,5	348					9	69	77	93	94	
19,5	368	5	18	80	88	28	71	77	89	91	
21,5	417	18	84	76	84,5	41	68	69	83,5	83	
22,5	434	27			84,5	57			82		
Bisapp. Produkt		5	-	-	0	0	5	-	-	94,5	90

Die hohen Iso-Butan-Werte in der Vergasung des Normal-Heptan scheinen bei einer Nachprüfung. Es ist aber nicht zu halten werden, weil bei jeder der Analysen jeweils sowohl im Ofengas wie im Produktgas und dem im Produkt gelagerten Iso-Butan-Werte der gleichen Größenordnung gefunden wurden.

gen. Peters  
Prof. Mow

2/1982

Abweichung  
ca. 5%

Reaktionen ohne Änderung des C-Gehalts.

12.5-15.00/14  
Prof. Dr. Hering

Reaktionstyp	Beispiel	Temperat. t <sub>0</sub>	Reaktionsbedingungen		Durchsatz kg/1. Kat. Stde	Ausbeute %
			Druck atm	Katalysat. g/g		
Olefinhydrierung	Diisobutylen Isooktan Robbenzolaufkärnung	216 320	250 40	20 3	2.0 3.25	99 92
Aromatenhydrierung	Benzol Cyclohexan Naphthalin Dekalin	322 336	200 200	3 3	0.1 0.9	98 88
Paraffinhydrierung	m-Kresol Toluol incl. hydr. Toluol	407	200	7	2.0	95.5
Veresterung	Veresterung von Braunkohl- mittel (enthält 18% Phenole 0.4% N, 0.5% S)	300	200	8	1.0	99 96.5
Naphthalenhydrierung	Cyclohexan → Benzol Cyclohexan → Toluol (an Wolfram-Nickeloxid- Kontakt)	485 485	50 50	5 5	0.5 0.5	99 80 90
	Perhydropyren → Pyren	305	200		1.0	weitgehend

1) Bzw. dem Gleichgewicht entsprechend



Hydrierung, Dehydrierung und Spaltung von Coronen mit H<sub>2</sub>

(B. Bomben-Versuch)

(3)

- 1) Die beste Hydriertemperatur des Coronens mit Kontakt 505 ist 14 MV (257°). Aber bereits bei 12-13 MV setzt schon die Erdrückung ein.
- a) Bei niedrigerem Druck (ca. 250 atm) kann man 200 g Coronen in Dekalin-Lösung auf 300 ccm (= 800 g) Kontakt anwenden. Es werden ca. 97 % Coronen perhydriert. Bei größerer Concentration des Coronens (bes. auf Kontakt) wird die Aktivität des Kontaktes herabgesetzt und es bleibt bei Anwendung von größeren Mengen Coronen ein immer größerer Prozentsatz des Coronens unverändert.
- b) Bei hohem Druck (ca. 600-800 atm) kann man höhere Concentration des Coronens (ca. 300 g Coronen auf 300 ccm Kontakt) anwenden, wobei ca. 99 % des Coronens perhydriert werden.
- 2) Bei Temperaturen über 14 MV (267°) tritt wieder teilweise Dehydrierung des Coronens ein. Und zwar
- a) bei niedrigerem Druck (ca. 300 atm) liegt die Dehydrierungstemperatur bei ca. 21 MV (408°). Da Coronen und perhydriertes Coronen in Mischung 1:1 eine relativ stabile Complexverbindung bilden, so wird anscheinend zunächst nur die Hälfte des perhydrierten Coronens dehydriert. Die hierbei entstandene Molekülverbindung wird dann bei höherer Temperatur a. F. weiter dehydriert.
- b) Bei hohem Druck wurde bis zu Temperaturen von etwa 23,5 MV (450°) keine merkliche Dehydrierung des Coronens festgestellt. Dagegen findet, falls der Kontakt nicht durch Coronen geschädigt ist, eher eine Aufspaltung des perhydrierten Coronens statt (siehe Anhang 3 u. 4).

3) Bei der Aktivierung des Coronens wird durch die Besetzung des Kontaktes mit Coronen (und seinen weiteren Kondensationsprodukten) die Spaltaktivität des Kontaktes herabgesetzt.

a) Bei hohem Druck ergeben die Versuche bei der Behandlung von Coronen in Decalinlösung mit H<sub>2</sub> folgende Aufspaltung des Decalins:

Angewandt: 1.000 cm<sup>3</sup> Decalin  
300 " 5058 (800 g)  
ca. 600 - 700 atm  
22 MV (425°)

g Menge Coronen	Aufspaltung des Decalins %	Spalttemperatur für Decalin
0 g	100 %	19 MV 375°
50 g	79 %	21 MV 410°
150 g	35 %	23,5 MV - 450°
200 g	21 %	
300 g	18 %	
600 g	3 %	

b) Bei hohem Druck wird bereits bei ca. 100 g Coronen auf 300 cm<sup>3</sup> 5058 die Spaltaktivität des Kontaktes soweit herabgesetzt, daß bei 425° vielleicht nur noch 10 % des Decalins aufgespalten werden.

c) Geht man für die Versuche, das Coronen aufzuspalten von perhydro- dehertem Coronen aus, so wird die Aktivität des Kontaktes wahrscheinlich nicht so stark herabgesetzt und beim Erhitzen auf 23,5 - 25 MV (450° - 475°) bei 800 atm erzielt man eine Spaltung des Coronens mit ca. 80-90 %, während 10-20 % an Coronen dehydriert werden.

(Es wurde bei diesen Versuchen ohne und mit Decalin als Lösungsmittel gearbeitet. Beim letzteren Versuch wird das Decalin zu 95 % aufgespalten.)

Will man also Coronen hydrieren und spalten, arbeitet man am besten mit niedriger Concentration an Coronen (ca. 2-3 % bas. auf Kontakt) und unter hohem Wasserstoffpartialdruck (ca. 700 atm).

Man kann auch so verfahren, das man in 2 Stufen arbeitet: 1. der 1. Stufe das Coronen aufhydriert (Vorhydrierungs-ofen) und die perhydrierte Coronen in der 2. Stufe spaltet (Spalt-ofen).

- 2) Bei den oben geschilderten Versuchen wurde die Menge organische Substanz bestimmt, die auf dem gebräuchten Kontakt haftet und durch erschöpfende Extraktion mit Benzol und Erhitzen auf 350° bei Luftabschluss nicht mehr entfernt werden konnte.

Diese organische Substanz betrug 5-6 % bei den Coronen-Hydrierungs- und Dehydrierungsversuchen und ca. 1-3 % bei den Versuchen, wenn man perhydriertes Coronen als Ausgangsprodukt nahm. Die O- und H-Bestimmung dieser organischen Substanz auf dem Kontakt ergab auf 100 g C - 4,2 g H. Dies entspricht dem theoretischen Wert der O- und H-Analyse des Coronens.

302. Bchrie

° Dresl

Tabelle zu  
 Hydrierung, Dehydrierung und Spaltung von Coronen mit H<sub>2</sub>.  
 Angegebene Menge Kontakt = 500 gcm (800 Z) 595g

Zahl Korallen	Vers. Nr.	Dochm.	Menge Deca- lin	Temp.		Anzahl Eckchen	Druck	Spaltprodukte des Decalins Sd. bis Sdd. (g)	Ork. Subst. auf der ge- brachten Kontakt	Bemerkungen
				MV	C O					
1	3	30.4.43	1000 Coronen	14 u. 22	287 u. 425	350	760	86,0 150 <sup>0</sup> 170 <sup>0</sup> 180 <sup>0</sup>	0,5	Decalin ganz auf gespalten
2	2	1264	150 g Coronen	14 u. 22	287 u. 425	150	395	—	0,2	Decalin kaum an- gespalten, Coro- nen z. T. dehydr.
3	8	30	150 g Coronen	14 u. 22	287 u. 425	350	600	4,0	15,2	Decalin zu 1/3 aufgespalten. Coronen nicht ge- spalten, kaum dehydriert
4	2	1265	150 g perhyd. Coronen	14 u. 25	287 u. 476	120	400	6,3	13,7	Decalin zur Halb- te aufgespalten, perhyd.-Coronen z. T. dehydriert
5	8	37	150 g perhydr. Coronen	14 u. 25	287 u. 476	300	760	86,1	90,5	Decalin fast ganz gespalten, Coronen stark ge- spalten, kaum e- was dehydriert

Zum Problem hochkondensierter Aromaten, Asphalte und Kontakte

(Zusatz: N<sub>2</sub>-haltige Verbindungen und Kontakte)

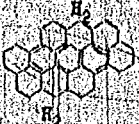
- 1) Durch Auffindung des Coronans in Hydrierkatalysatoren, wodurch das Studium des Coronans in größerem Umfang ermöglicht wurde, haben wir Kenntnis bekommen über die Struktur der Substanzen, die bei der technischen Hydrierung bei hohen Temperaturen statt aufhydriert und aufgespalten eher dehydriert werden und somit den Abbau schwerer zugänglich sind (A); im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen, die aufhydriert und dann leicht aufgespalten werden (B).



- 2) Diese hochkondensierten Kohlenwasserstoffe (A) werden ebenso wie die "Asphalte" von den Kontakten stark adsorbiert.
- 3) Diese relativ stabilen zur Dehydrierung liegenden Substanzen, vom Kontakt stark adsorbiert, erleiden bei hohen Temperaturen eine weitere Dehydrierung und es tritt eine weitere Kondensation ein<sup>x)</sup>.  
Wird z.B. eine 7%ige Lösung von Coronon in Paraffinöl mit 25. bei 24 HV und 600 atm hydrierend behandelt (atastolische Verfahren), so verschwindet das Coronon fast vollständig und zwar haftet es in veränderter Form am Kontakt, weder durch schließendes Extraktion mit Benzol noch durch Erhitzen unter Luftabdruck auf 350° wird die Substanz wieder vom Kontakt gelöst. Der Kontakt nimmt etwas über 5% zu, also der O-Gehalt auf den Kontakt beträgt ca. 5%.
- 4) Durch die Kondensation des Coronans bzw. der hochkondensierten Substanzen von "symmetrischer und kompakter" Struktur können entstehen:
- a) Substanzen mit "unsymmetrischer" Struktur, die der Hydrierung wieder leichter zugänglich werden und im dynamischen Verfahren wieder abgebaut werden<sup>ii)</sup>.
- x) Natürlich handelt es sich bei den hier beschriebenen Substanzen und Reaktionen bei der technischen Hydrierung um Bruchteile von Prozentsätzen, die im Rahmen des allgemeinen Abbaus von hochmolekularen Produkten keine Rolle spielen, die sich aber auf die Dauer schädigend auf den Kontakt auswirken können und zuweilen zum Verstopfen von Rohrleitungen Anlass geben können.
- xi) Im niedermolekularen Gebiet haben wir bei dem DHD-Verfahren auch eine Reaktion von Substanzen, die durch Polymerisation schwierig zu fassen sind, durch Kondensation unschädlich gemacht wird (mit obigem Coronon-Fall allerdings nicht direkt vergleichbar) in Rückstand des Anilinproduktes der Dehydrierung wurde, wie auch früher bei der Aromatisierung zu einer geringen Prozentsatz (in der Größenordnung von ca. 0,005% bezogen auf Gesamt-Anfall)

(Fortsetzung nächste Seite)

b) harzartige und anhaltartige Körper, Versuchs zeigen, daß  
Folgar ein Coronan-kondensiertes Aromaten durch teilweise Hy-  
drisierung harzartige Substanzen bilden können.



6) vielleicht in sehr kleinen Mengen Kohlenwasserstoffe, die  
wieder die Struktur in der Art des Coronens haben und der  
Hydrisierung sehr zugänglich sind. Diese Substanzen wären  
ein Teil der h. stickstoffigen Abfälle, die auf die Dauer den  
Kontakt schädigen.

5) Diese zuletzt genannten Substanzen (A<sub>0</sub>) sind von Koka kava zu  
unterscheiden, da sie z.B. infolge ihrer hohen Kondensation in  
allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, einen C-Gehalt  
von ca. 96 % haben, wahrscheinlich eine tiefdunkle Farbe aufweisen  
uaw.

6) Die obigen Ausführungen gelten ebenso wie für Isoxylen auch  
für Heterocyklen mit N oder O im Kern (z.B. hochkondensierte  
Heterocyklen von Carbazol-Struktur.)

7) Bahn-schädigung des Kontaktes (A<sub>14</sub>) durch N-haltige Verbindungen.

In einem Bericht Hr. Günther 209581 v. 8.11.43 (Über den Einfluß  
des Stickstoffgehaltes von Ölen auf ihre Benzinierbarkeit)  
werden u.a. N-haltige Verbindungen angegeben, in der Reihenfolge,  
wie sie am schädlichsten sich für den Kontakt auswirken und so

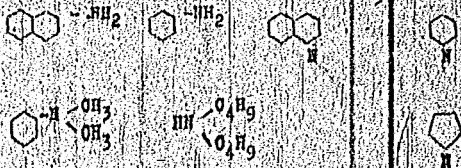
Fortsetz. Seite 2

Oxygen und Methyloxyen gefunden. Im Ausgangsprodukt für die  
Polymerisation (z. Zt. Rioirbraun-Benzol) sind also geringe Spuren  
von Hydriindol (Sdp. = 177 oder Indol (Sdp. = 181), welche zur  
Polymerisation und Harzbildung neigt, vorhanden. Bei Indol  
werden bei dem FAD-Verfahren zu Mol Oxyen kondensiert und  
sonit der Polymerisation entzogen.





wird erwähnt, daß Versuche System in diese Ergebnisse zu bringen, erfolglos waren.



Obige Ausführungen (1-6) lassen eine Erklärung dieser Reihenfolge der N-haltigen Verbindungen zu. Wie man sieht, sind die vorgenannten Verbindungen besonders geeignet für Kondensationsreaktionen zu Substanzen vom Typus des Carbasolsystems. Das wären also Körper, die bei hohen Temperaturen die Tendenz zur Dehydratierung und Weiterkondensation haben und so den Kontakt, wie oben gezeigt wurde, schützigen können.

Im Bericht Dr. Günther (21 2891 vom 25.3.43) wird ferner erwähnt, daß vorhydrierte Braunkohle- und Steinkohlenschwefelgemittel mit höheren Basenzahlen bzw. mit höherem N-Gehalt noch ebenso gut benutzbar sind wie vorhydrierte Steinkohlens- oder Stein- und Braunkohlensulfidgemittel.

Auch diese Tatsache läßt sich durch obige Ausführungen erklären, denn im Schmelztee sind neben den in obiger Reihe genannten ersten Basen wie Anilin auch ebenso alle weiteren Basen wie Chinolin, Pyridin u.ä. vorhanden, während im Verflüchtungsstadi, wie die bisherigen Erfahrungen zeigen, Basen vom Typus Anilin vorherrschen.

gez. Boente

15

WB<sub>2</sub> als Kontakt für die Perhydrierung von mehrkernigen Aromaten.

1) Vergleich WB<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Die Perhydrierung von mehrkernigen Aromaten wie Phenanthren, Anthracen, Pyren, Chrysen usw. wurde bisher, wie Literaturangaben zeigen, hauptsächlich mit H<sub>2</sub> oder NiO als Kontakt durchgeführt. Die Reaktionszeit war z.T. sehr lang und man mußte verschiedenartig, um zur Perhydro-stufe zu gelangen, von teilweise hydrierten Produkten ausgehen, also in 2 Stufen arbeiten.

Dagegen kommt man mit WB<sub>2</sub> als Kontakt in kürzerer Zeit und zwar leicht in einer Stufe zu perhydrierten Substanzen.

2) Isomere

Bei den oben genannten perhydrierten Aromaten sind verschiedene Isomere möglich. Einzelne dieser Isomere wurden bei der Perhydrierung mit H<sub>2</sub>, wie die Literatur zeigt, aufgefunden.

Hiesige Versuche zeigen, daß bei der Perhydrierung mit WB<sub>2</sub> als Kontakt weitere neue Isomere perhydrierte Verbindungen entstehen.

Versuche liegen vor beim Pyren.

a) Hydrierung mit Nickel (2 isomere perhydrierte Verbindungen)

- 1)  $K_{P760} = 290-310^{\circ}$  } Arbeiten von Smaykal und Kaufmann  
Leuna (Ber. v. 17.9.31);  
2)  $F = 88-89^{\circ}$  } und Itup Kagihira (C 1932 I 1359)

b) Hydrierung mit WB<sub>2</sub> (2 neue Isomere perhydrierte Verbindungen)

- 1)  $F = 104^{\circ}$  (Hauptprodukt) } hiesige Versuche;  
2)  $F = 67^{\circ}$  } in der Literatur noch nicht bekannt.

x) Bei den Kristallen, die von der Erprobungsstelle der Luftwaffe Rechlin im Specialdienst Lu 2 isoliert wurden, handelt es sich um dieses perhydrierte Pyren von  $F = 104^{\circ}$  (nicht um Roten).

gez. Hötting

21388

Druckversuchs  
 Nr. 558

779 8. 1943. 51/52.

Vergleich Oxyde - Sulfide.  
 (Versuche 1935)

Frl. Dr. Höring

Versuchsbedingungen: Eingangsprodukt: H<sub>2</sub>O-Gemisch aus Braunk. Teer  
 und Braunk. Hydrierung  
 (295° 320°)

Durchsatz: 0,45 kg/lvr. Kat. u. Std.

Temperatur: 450°

Druck: 200 atm

Erdruß-Partialdruck: 3,5 atm

Ergebnisse nach 40 Betriebsstunden:

Katalysator	Spez. Gew. d. Anf. b. 350°	Sulfid Kp. 200°	Sulfid		Anilinpunkt Benzin M'Ul
			Phenole	Schwefel	
Eigenschaften des Eingangsproduktes:	0,926	0	15,0	0,45	18°
Eisenoxyd	0,895	14,2	4,5	0,19	27°
Eisensulfid	0,865	22,2	1,5	0,07	30°
Nickeloxyd	0,895	13,6	4,5	0,17	23°
Nickelsulfid	0,853	27,4	1,2	0,02	32°
Kobaloxyd	0,881	19,6	4,1	0,04	28°
Kobalsulfid	0,825	37,5	0,7	0,02	38°
Manganoxyd	0,902	12,2	5,6	0,14	19°
Mangansulfid	0,867	16,0	3,9	0,06	27°
Molybdänoxyd ) 1:1 gemischt Molybdänsulfid) mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,874	33,8	0,6	0,006	30°
	0,800	39,5	0,07	0,008	47°
Wolframoxyd ) 1:1 gemischt Wolframsulfid) mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,840	30,4	1,2	0,02	30°
	0,793	41,3	0,05	0,007	47°
Vanadinoxyd	0,866	20,2	0,2	0,03	20°
Vanadinsulfid	0,820	38,6	0,02	0,03	45°
Titanoxyd	0,910	5,1	8,4	0,21	19°
Titansulfid	0,855	26,4	2,1	0,09	32°
Zinkoxyd	0,897	13,1	5,3	0,15	8°
Zinksulfid	0,885	16,6	2,8	0,08	28°
Cadmiumoxyd	0,902	14,3	7,7	0,23	24°
Cadmiumsulfid	0,885	18,2	2,6	0,07	27°
Kupferoxyd	0,900	11,6	7,5	0,13	27°
Kupfersulfid	0,888	26,1	5,9	0,07	36°

gez. Sino

21/4/43



Notiz über die Spaltung von Norm-Heptan und Iso-Okтан  
über 5058 bei 270 atü.

	n - Heptan		Iso - Okтан	
	Millivolt	°C	Millivolt	°C
Beginn der Spaltung	ca. 20	390°	ca. 17	380°
10 % Spaltung (Vorlauf)	" 21,5	420	" 19	375
20 % Spaltung (Vorlauf)	" 22,5	435	" 19,5	385
40 % Spaltung (Vorlauf)	"	"	20,5	400

Aus Feindestillationen der hydrierend gespaltenen Produkte ist auf deutliche Isomerisierung und zwar bei n-Heptan in Richtung wenig (vorwiegend einfach) verzweigter (niedriger siedender) Iso-Heptane, beim Isooktan 2,2,4 Trimethylpentan in Richtung (höher siedender) Trimethylpentan und Dimethylhexan zu schließen.

Die Versuche sind in 50 cm<sup>3</sup> - Ofen mit reinem n - Heptan und technischem Isooktan (BT 110) ausgeführt. Versuche mit reinem Isooktan sind vorbereitet.

Höhere Ergebnisse, insbesondere Klopfwertbestimmungen, stehen noch aus.

gez. Peters  
" Trofimow

5/14/43

*Dr. Gumbel*  
(13)

Zum Vortrag Frankfurt

Versuche zur Hinstellung des Archaen-Naphten-  
Gleichgewichtes am Wolframsulfidkontakt 5058

In einer Zusammenstellung 16 559<sup>1</sup> vom Februar 1940 konnte gezeigt werden, dass am Wolfram-Nickel-Kontakt 6713 bei 50 at und Durchsatz 0,5 das Benzol-Cyklohexan- sowie das Toluol-Methylcyklohexan-Gleichgewicht ziemlich exakt eingestellt wird.

Neue Versuche haben gezeigt, dass der Wolframsulfid-Kontakt 5058 eine Aifhydrisierung von Benzol bzw. Toluol bis zur starken Annäherung an das theoretische Gleichgewicht bei 50 at und Durchsatz 0,5 erst bei Temperaturen über 480° bewirkt. Bei niedrigeren Temperaturen wird das Gleichgewicht auch nicht annähernd eingestellt, wobei Toluol immerhin noch etwas stärker aifhydriert wird als Benzol.

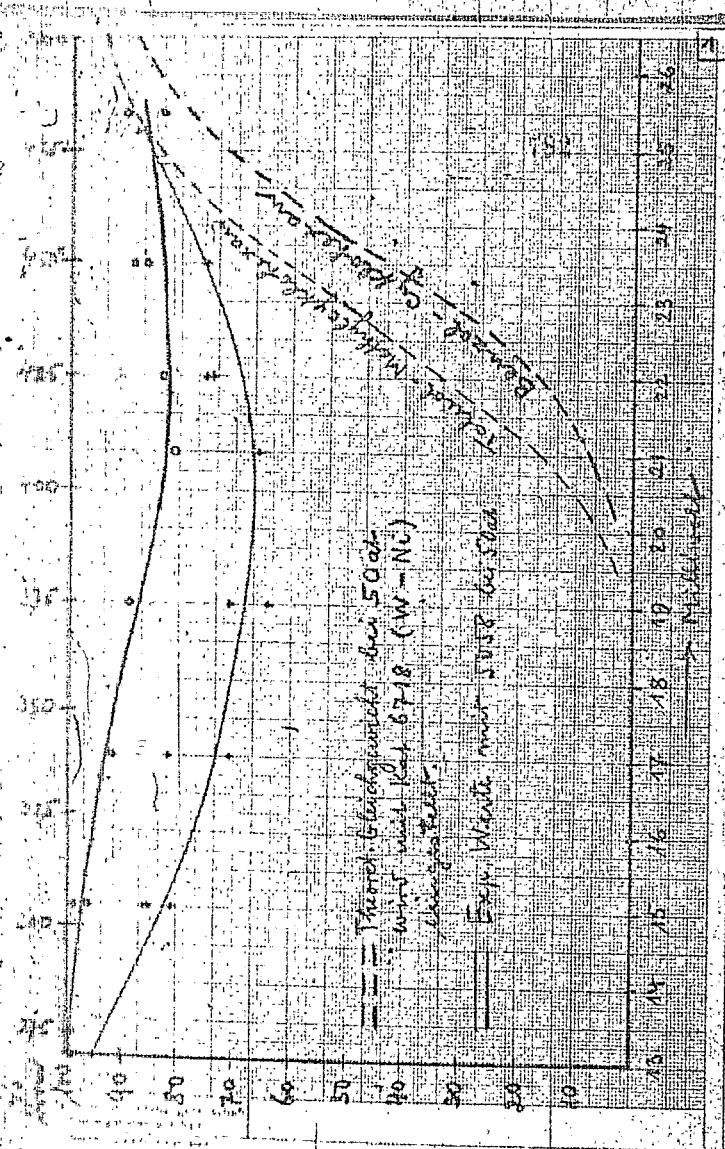
Bei Umstellen eines mehrere Tage bei 50 at betriebenen 5058 auf 250 at zeigt sich, dass der Kontakt auch für den höheren Druck seine Hydrisieraktivität weitgehend eingebüßt hat. Cyclohexan wird von einem solchen 5058 bei 20 at und 485° überhaupt nicht aifhydriert.

In beiliegendem Kurvenblatt sind die Versuchsergebnisse graphisch dargestellt. Die Ergebnisse der älteren Versuche mit dem Nickel-Wolfram-Kontakt sind aus den Bildern 2 und 3 zu ersehen.

geb. Peters  
A. Trofino

3 Kurvenblättr.

215130



Hochdruckversuche  
LH 556

22.8.1943 PBYL

Betrifft Vortrag Frankfurt  
Aromaten - Naphthen - Gleichgewicht

Frl. Dr. Melling

Herr Dr. v. Muffling hat vor einigen Jahren die Gleichgewichte für Benzol-Cyclohexan und Toluol-Methylcyclohexan berechnet und in einem Kurvenblatt (1) ROK 3731-16 graphisch dargestellt.

Das Material ist in den beiliegenden Kurvenblättern 2 und 3 in anderer Form graphisch dargestellt.

a.) in Kurvenblatt 2 um die Abhängigkeit der Aromatenkonzentration vom Wasserstoffpartialdruck in den verschiedenen Temperaturgebieten besser zu veranschaulichen.

b.) in Kurvenblatt 3 um zu verdeutlichen, welche Drücke und Temperaturen einander zuzuordnen sind, um die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung bestimmter Aromatenkonzentrationen zu erzielen.

gez. Peters

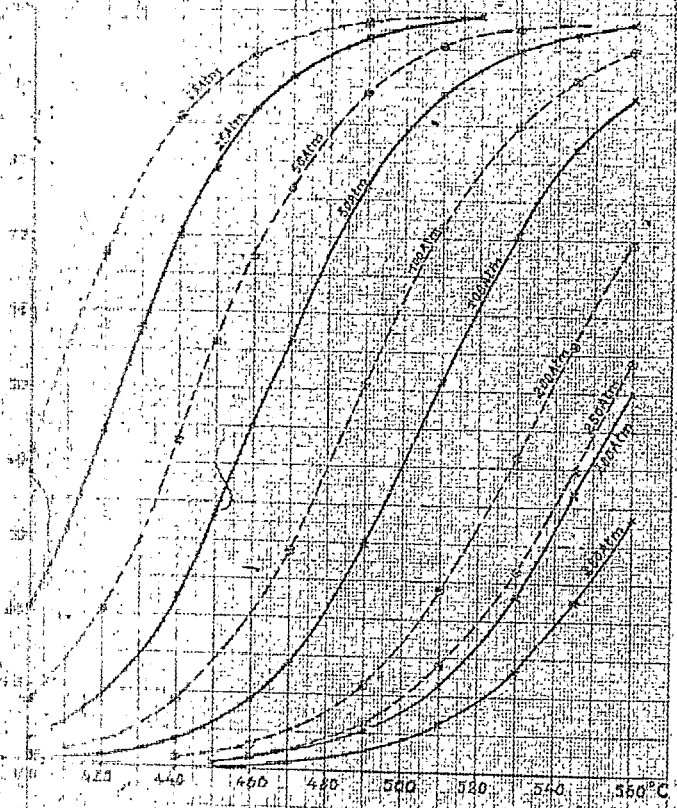
*Original des Originals*

*Original des Originals*

*Original des Originals*

*7.7.40.1*

Nitrobenzol-Naphthalen-Gleichgewicht bei verschiedenen  
 $H_2$  Partialdrücken

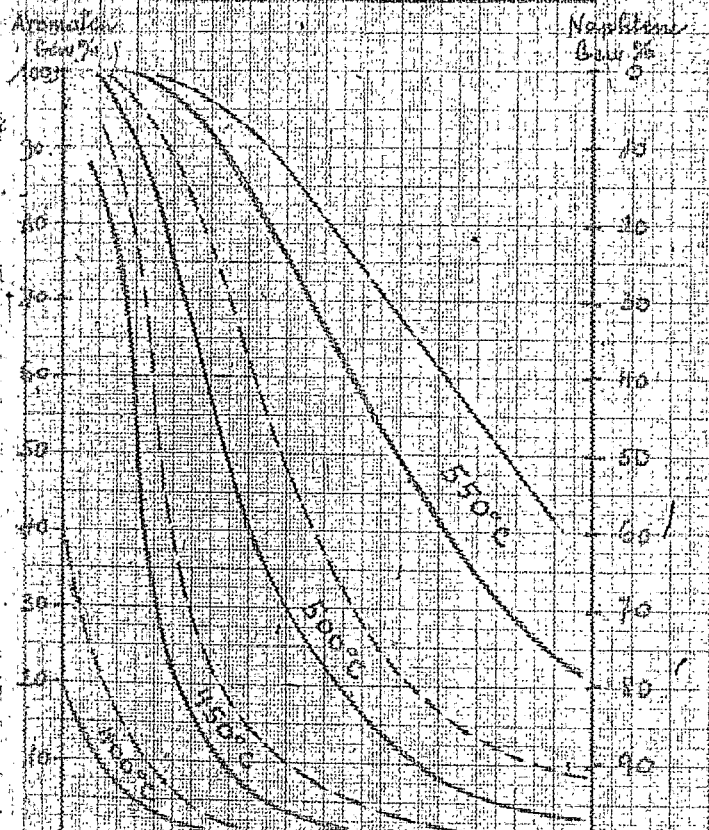


— Gleichgewicht Benzol-Cyclohexan  
 - - - Gleichgewicht Nitrobenzol-Naphthalen

*V. Knapp* Rsk 5731-16

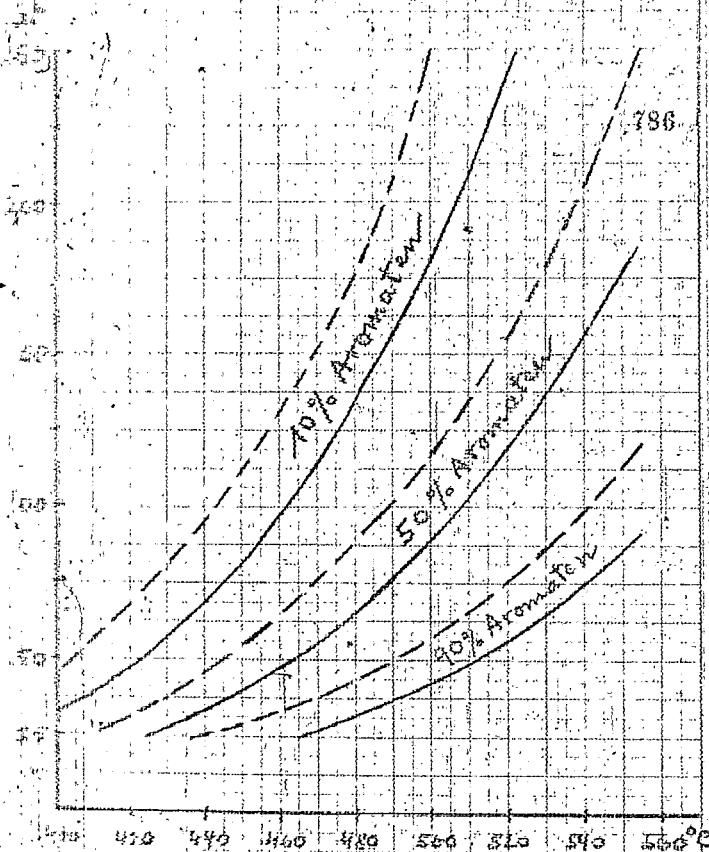


Aromaten-Naphten-Gleichgewicht bei 100 mm Hg  
 verschiedenen Temperaturen



50 100 150 200 250 300 abw.  
 H<sub>2</sub> - Partialdruck  
 Benzol-Cyklonhexan  
 Toluol-Methylcyklonhexan  
 17/5.43 / 1943

Gleichgewichtsbedingungen für  
 verschiedene Aromatenkonzentrationen. 3



==== Benzol-Cyclohexan  
 ===== Toluol-Methylcyclohexan

17.43.43 J. W. M.

Hochdruckversuche  
Lu. 588

19.5.1945  
Fr. Dr. Möring

Spaltversuch von Geschl. P. 1203 über verschleierte Kontakte

Kontakt-Nr.	5058	2486	3496	8855	9089	6434	8537	8781	5767
Zusammensetzung	WS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	360, WS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub> aus Eiprodukt-HNO <sub>3</sub> -Ver- seifung (Polle)	W-Metall HNO <sub>3</sub> -Ver- seifung (Polle)	Ferrana HP + 10% WS <sub>2</sub>	Ferrana HP + 50% WS <sub>2</sub> Über- nitrat	Ferrana HP + 50% WS <sub>2</sub> aus Car- bonat einem Ge- schweidelt	Possada Kugeln (Klein stück)
Dienblatt	4017	5185	5187	1902	5201	4082	3399	4702	5197
Temperatur (Kv)	20,5	19,5	22,0	21,5	21,5	19,5	19,5	19,0	22,5
H-Ionz. 150°	55	70	55	ca. 45	5	85	60	68	0
H <sub>2</sub> -Ionz. 150°	0,75	0,90	0,77	ca. 0,60	0,04	0,90	0,95	0,95	0,00
Spalt im Licht 1)	38	704	22	ca. 22	ca. 1	65	60	60	0
Abkling-Erscheinungen	ohne	3) nach Lager wegen mit- schleichen Abklingen (auf Akt.) 3) Sichtung Kritik auf Akt. 30	bis (6 Tage) ohne	ohne	-	ohne	mäßig	ohne	ohne
Bemerkungen									

1) Die Spaltweite liegt bei 150 bis 190 KV Arbeitsspannung. Versuche bei niedrigerer  
Temperatur mit einem Spalt von 22 für jedes La. bei KV und 16,5 KV ungeschadet.  
Gemeinsam mit Dr. Peters und Mitarbeiter.

Dr. V. Phisig

20

Abchrift / Fu

188

11. 9. 1951

Benzinierung mit 5058 bei verschiedenen Temperaturen

Zweck der Versuchs

Es sollte allgemein das Verhalten von 5058 bei höheren als der normalen Benzinierungstemperatur studiert werden, wobei außerdem auf eine eventuelle Verwendbarkeit von 5058 für Aromatisierungszwecke geschlossen werden sollte.

4/12/51

500000 (190)

Vorbereitung der Anlagenleistungen  
durch Preisnachlass-Verpflichtung

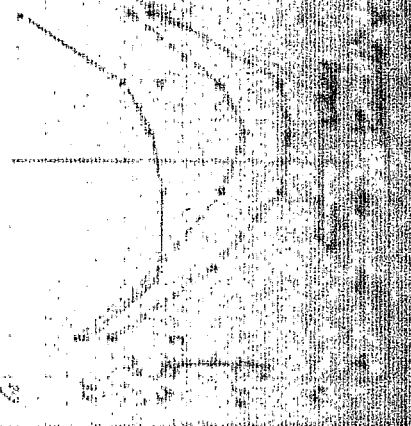
bei 5058

(Stilles Einhalten und Fortbildend)

→ 23 708 (Jan. 190)

→ 25 708 (Jan. 190)

→ 27 708 (Jan. 190)



500000 (190)

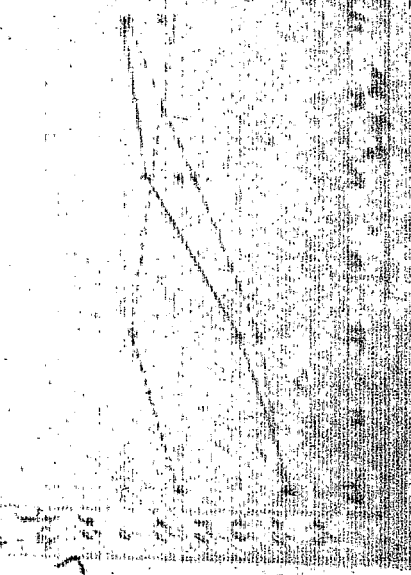
Bearbeitung der Anlagenleistungen  
durch Preisnachlass-Verpflichtung

bei 5058

→ Leistung 100

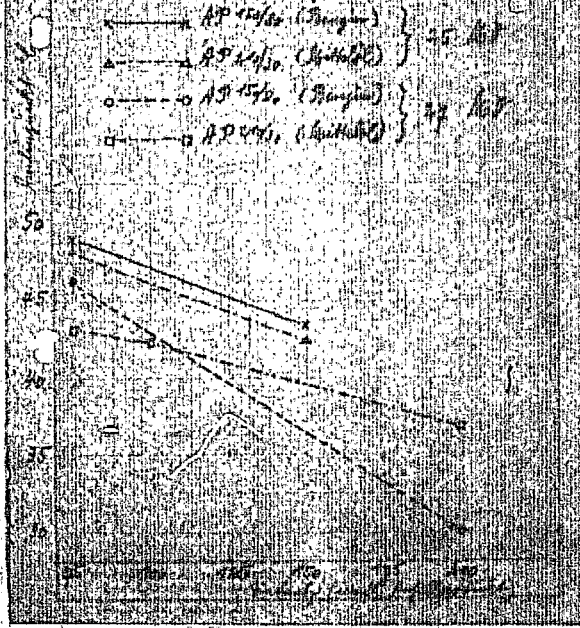
→ Leistung 200

→ Leistung 300



Handwritten notes at the top of the page, partially obscured by a dark strip.

Einfluss des Niveaufortschritts auf  
 die Ausdehnung des Bodens, durch die  
 Grundlast (Barometerstand)



Hochdruckversuche  
LA 558

Abchrift/Kl.

7.1931

L. D. G. Fuchs  
71

712

100 atm Versuch mit Kontakt 5058, gefahren mit

Gaöl bis 25. IV

(Gren 6 vom 21.12.30)

Aktivität des Kontaktes (Mittel aus 180-er Leistung, Tabobenzinleistung und Abstreifenkonzentration): Anfangs 46% derjenigen bei 200 atm, Kontakt klingt ab, nach 6 Tagen ansprechende Zahl nur noch 23%.

Wird bei 100 atm gefahren Kontakt wieder auf 200 atm umgestellt, so beträgt seine Aktivität nur noch 42% eines dauernd bei 200 atm gefahrenen Kontaktes.

	<u>100 atm</u>	<u>200 atm</u>
Anilinpunkt Benzol	49°	60°
Wittfeldl	67°	74°
Klopfwert	0,23	0,29

	<u>200 atm</u>	<u>100 atm</u>	<u>200 atm</u>
$\lambda - 180^\circ$	90	45 → 22	27 → 42
180-er Leistung	1,29	0,69 → 0,59	0,59 → 0,66
tabobenzin-Leistung	2,75	0,95 → 0,47	0,52 → 0,30
$\lambda - 100$ l.B.	64	41 → 40	40 → 36
spez. Gewicht	0,704	0,758 → 0,796	0,790 → 0,770

Abschrift/IC 16.2.1931 Scha/Web

No	10	111	7	11	111	4	11	111
d	10,22	10,22	7,155	7,155	7,155	4,105	4,105	4,11
a	12,02	11,58	7,675	7,535	7,16	3,76	3,66	4,31
y1	986,0549	949,9510	308,5948	302,9657	285,054	49,7627	48,5574	50,8977
01	3,8176	3,7844	1,5945	1,3680	1,2009	0,2066	0,2176	0,2252
1	1067,4626	1067,4626	366,2932	366,2932	366,2932	69,1734	69,1734	69,4265
b	3,87	3,98	4,52	4,52	4,55	4,15	4,48	4,42
d	10,143	10,143	7,09	7,09	7,09	4,07	4,072	4,072
a	11,72	12,075	7,800	7,60	7,18	3,785	3,69	3,62
y2	947,0029	975,6883	307,9483	300,0522	283,4707	49,2898	48,0553	49,7475
2	3,7752	3,7374	1,3682	1,1345	1,0629	0,2032	0,2159	0,2212
3	1043,5168	1043,5168	356,4010	356,4010	356,4010	67,4191	67,5186	67,5186
y2	39,430	425,7373	0,6465	2,9195	1,6037	0,4769	0,5021	1,1402
Verlust	4,01	42,63	-0,21	-0,96	-0,56	-0,96	-1,03	-2,24
G-2	0,0424	0,0470	0,0263	0,0245	0,0280	0,0034	0,0037	0,0040
Verlust	1,11	1,24	-1,88	-1,80	-2,16	-1,69	-1,70	1,78
0,3-5	23,9458	23,9458	9,8922	9,8922	9,8922	1,7543	1,6548	1,9079
Verlust	-2,24	-2,24	-2,69	-2,69	-2,7	-2,54	-2,39	-2,75

103



Abchrift/K1

704

Hochdruckversuche Lu  
Sohn/Lu

20. Februar 31. Wch

Herrn Dr. Plog

Schwindung des Kontakts 5058  
\*\*\*\*\*

Je 3 Kontaktsylinder von 10,7 und 14 mm Größe (bezeichnet 10<sup>I</sup>, 10<sup>II</sup>, usw.) wurden 48 Stunden unter Wasserstoffdruck von 200 atm auf einer Temperatur von 450° gehalten. Die Dimensionen und das Gewicht der Zylinder wurden vor Einbau und nach dem Ausbau genau festgestellt.

Es ergibt sich folgendes:

- 1.) Der Volumenverlust ist durchweg kleiner als der Gewichtsverlust. Zylinder 10<sup>I</sup> und 10<sup>II</sup> fallen aus der Gewichtsmäßigkeit heraus. Grund: Die Deckflächen waren gesprungen, sodass keine einwandfreie Messung der Länge mehr möglich war.  
Folgerungen: Entweder verflüchtigen sich durch die Erhitzung Bestandteile wie Schwefel, Feuchtigkeit, usw. oder aber die geschilderte Außenhaut ist spezifisch schwerer als der Kontaktkern, auch tragen geringe Abbröckelungen zwischen dem ersten und zweiten Wägen zu dieser Differenz bei, die zwar gewichts-, aber nicht volumemäßig erfasst wurden.
- 2.) Während der Durchmesser merklich abnimmt, wächst die Länge des Zylinders. Diese Erscheinung ist durch die Herstellungsart bedingt. Deshalb gibt die Bestimmung des Volumenverlustes aus der Veränderung des Durchmessers allein (letzte Spalten der Tabelle) ein falsches Bild, sie zeigt jedoch, daß auch die Zylinder 10<sup>I</sup> und 10<sup>II</sup> (siehe oben), sich nicht abnormal verhalten.

ges. Schuppert  
Rumpf

Hochdruckversuche  
Lu 498

den 20. Juli 1951 M/Fy

Röntgenuntersuchung von  $WS_2$ -Kontakten.

Es hat sich bisher ergeben:

- 1) Alle  $WS_2$ -Kontakte haben hexagonales Gitter, auch wenn sie optisch mit Ammoniumsulfat (monoklin) pseudomorph sind.
- 2) Die Kristalle spalten nicht nach einer hexagonalen Ebene sondern wipfelig dazu. Dadurch zeigen die Kristalle kugelförmigen Charakter. Diese Eigentümlichkeit steht vielleicht mit dieser Pseudomorphie in Zusammenhang.
- 3) Je größer die Aktivität eines  $WS_2$ -Kontaktes ist, aus um so kleineren Kristalliten ist er zusammengesetzt.
- 4) Die Teilchengröße ist von der Ordnung  $10^{-5}$ .

gez. Meier

Hochdruckversuche Lu  
81/Lu 350

4.11.1931 Wob.

Entwurf.

Herrn Dr. Hochschwender

H. B. Ton Bourge UB.

Nachstehend teilen wir Ihnen Feststellungen und Beobachtungen mit, die wir bezüglich des Verhaltens von Kat 3058 bei der Herstellung und beim Lagern gemacht haben.

Bringt man ein im H<sub>2</sub>-Strom zersetetes und erkaltetes Wolframsulfid an die L.L., so beobachtet man eine Erwärmung des Pulvers. Diese rührt daher, daß der im Pulver absorbierte Wasserstoff an der Luft sich oxydiert. Die absorbierte Menge wurde auf etwa 1,1 ccm Wasserstoff pro Gramm Wolframsulfid bestimmt. Entfernt man den absorbierten Wasserstoff im Hochvakuum bei 350°, so tritt bei Berührung mit Luft keine Wärmeabgabe mehr auf. Daher wird seit einiger Zeit im H<sub>2</sub>-Strom erkälten gelassen, wie später erwähnt wird.

Weiter wurde bei Kontaktproben, die längere Zeit an der Luft lagen, Bildung von Flüssigkeitstropfen beobachtet. Diese erwiesen sich als schwefelsäurehaltig. Die daraufhin vorgenommene Untersuchung einer Probe 4 mm Tabletten, die mehrere Monate ohne besondere Vorsichtsmaßregeln in einer Flasche aufbewahrt wurde, ergab eine wesentliche Veränderung in ihrer analytischen Zusammensetzung. Die Analyse ergab

69 %	Wolfram
22,1 %	Gesamtschwefel
3,9 %	Schwefelsäure
21,9 %	Sulfidschwefel
3,4 %	Wasser

Gegenüber den theoretischen Werten für WS<sub>2</sub>:

74,2 %	Wolfram
25,8 %	Schwefel

Es ist also beim Lagern eine teilweise Oxydation des Sulfids eingetreten. Da diese Oxydation sehr langsam verläuft, ist die Wärmeabgabe äußerlich nicht erkennbar.

Die Untersuchung der Verhältnisse bei neu hergestellten Kontaktpulver zeigte, daß in der kurzen Zeit, in der das Kontaktpulver beim Mahlen und Tabletieren mit Luft in Berührung kommt, eine geringe Oxydation des S bereits eintritt. 10 mm-Tabletten, dem normalen Betrieb entnommen, ergaben einen Gehalt an O<sub>2</sub> = 0,5 % H<sub>2</sub>O, und 0,6 - 0,8 % Wasser. (Wolfram 75 %, Gesamtschwefel 26,2 ± 28,4 %). Den Hauptanteil an dieser Oxydationsercheinung hat dabei die kurze Zeitspanne, in der das Kontaktpulver über die Tabletiermaschine läuft,

offenbar begünstigt durch die bei der Kompression auftretende Temperaturerhöhung um ca. 20° C. Bemerkenswert ist, daß bei der Herstellung der kleinen 4 mm-Tabletten mit den uns zur Verfügung stehenden Maschinen kleinere Leistung, die nicht mit H-Spülung versehen sind, die Oxidation stärker ist. Der Schwefelgehalt der 4 mm-Tabletten ist etwa doppelt so hoch als derjenige der 10 mm-Tabletten (0,85 % H<sub>2</sub>S, 2,5 % H<sub>2</sub>O).

Da man vermuten kann, daß die oben erwähnte Wasserbildung durch Oxidation des adsorbierten Wasserstoffs die nachfolgende langsame Oxidation des Sulfidkohlenstoff beginnt, wurde ein Grobtrieb hinter den eigentlichen Kessel, bestehend aus einem Kessel, in dem das Kontaktpulver im Stickstoffstrom von ca. 400° auf 20-30° abgekühlt wird. Dabei wird der adsorbierte Wasserstoff weitgehend verdrängt, indes kann man die nachfolgende geringfügige Oxidation beim Tablettieren nicht ganz vermeiden. Bei dieser Arbeitsweise beträgt der Schwefelgehalt von 15 mm-Tabletten noch 0,2 %, der Wassergehalt 0,35 %. Auch vollständig im N<sub>2</sub>-Strom hergestellten Wolframdisulfid zeigt die Erscheinung der Nachoxidation des Schwefels an der Luft. Ob eine vollständige Stabilisierung des Kontaktes gegen Luftsaugerstoff möglich ist, wird noch versucht. Vorläufig muß der Kontakt unter Stickstoff, evtl. anderen indifferenten Stoffen aufbewahrt werden. Im Fabrikationsgang wird er so wenig wie möglich an die Luft gebracht, wobei verschiedene Verbesserungen, vor allem bei der Tablettierung, noch vorgesehen sind.

Eine Nachprüfung der katalytischen Aktivität der oben erwähnten, teilweise oxidierten Proben, ergab 55 % der Aktivität eines frisch hergestellten, im Stickstoffstrom erkalteten Kontaktes. Durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff während der Reaktion läßt sich die durch Oxidation verminderte Aktivität wieder auf diejenige frischen Kontakte bringen. Diese erhöhte Aktivität läßt jedoch wieder nach, wenn man mit der Schwefelkohlenstoffgabe aufhört. Die Aktivität wurde bestimmt bei der Benzinerierung von Erdöl- und Steinkohlenterrätsol.

Da die bei der Standard Oil befindliche Kontaktprobe 5058 nicht unter den sich aus diesen Darlegungen ergebenden Vorschriften hergestellt, verschickt und aufbewahrt ist, muß angenommen werden, daß ihre Aktivität nicht derjenigen eines frisch hergestellten Kontaktes entspricht. Wir beantragen den Kontakt 5058 zu senden. Die Sendung wird in stickstoffgefüllten Blechbüchsen erfolgen.

Folgt Beauftragung des Kabels wegen Zoll.

Wir bitten Herrn Dr. Winkler von dem Inhalt dieses Schreibens möglichst umgehend in Kenntnis zu setzen.

Versuche über Oberflächeneinwirkung der  
Kontakte.

Kontakt 5510 (Mo-Zn-Mg).

14 mm Kontaktrohr wurde mit Kontakt ausgegossen bis auf einen freien Kanal in der Mitte, der von Fall zu Fall verschieden groß freigelassen wurde.



Fahrbedingungen: 26 MV, 120 Tropfen/600 Ltr. Gas  
Produkt: P 547 2x1g. Spen.  
Oren 13 - 16: 11:40; - 24. 10. 28

Lfd. Nr.	Kanal Ø	cm Kontakt	Oberfl. Höhe & Kanal	cm Oberfl. Raum	spez. Gew.	4-180°	Brennleistung auf 100 cm <sup>2</sup> Raum
1	2 mm	66	26	1,4	0,786	55	107
2	6 mm	55	83	12,9	0,602	15	75
3	8 mm	46	111	22,1	0,610	30	71
4	10 mm	35	138	24,6	0,608	41	62

Versuche wurden 2 mal wiederholt und ergeben immer das gleiche Bild; Abfallen der Brenninleistung mit dem Abnehmen der Kontaktmasse von Versuch 1 - 3; Versuch 4 fiel jedesmal heraus.

Die Vergasung auf Benzin bezogen ist bei 1 - 3 etwa gleich, bei 4 wesentlich höher.

gez. Sikon

Abzug an  
Dr. Winkler  
Dr. Krönig.

Angenommen

Leistung 1,0

Lebensdauer 350 Tage

10 mm Tabletten

Reinheitsgewicht: 2,5

Gewicht einer Tablette 3,16 g

2,5 kg Ent. geben 24 x 350 = 8.400 kg Benzol

3,16 g = eine 10 mm Tablette x; thm 10 kg Benzol

oder pro kg Benzol ist nötig

1/10 10 mm Tablette

get. Simon

12. 2. 1931

Vergleich der Leistungen von 5038 bei jeweils verschiedener Dichte  
der Kontakte.

1) Kontakt 5058 (Seite 2)

Der am stärksten gepresste Kontakt (Spalte 2,4,5) gibt aus-  
gedrückt in Kilo-Benzin pro Liter Kontakt:

höhere Gesamtleistung bis 180°, höhere Leistung an  
Anteilen unter 100°, keine oder geringere Unterschiede  
in der Leistung der Anteile 100-180°, d.h. die Volumen-  
einheit des dichteren Kontaktes ergibt von allem mehr  
Anteile unter 100°.

Auf die Gewichtseinheit des Kontaktes bezogen (kg pro kg)  
sind die Leistungen allgemein bei dichteren Kontakt geringer.

2) . . . . .

Des, Simon

Vergleich Kontakt 5058 hydr. gepreßt und tablettiert

Produkt	P 1026		P 1026		P 1026	
	hydr. gepreßt 50 ccm = 87 g	fest. 50 ccm = 116 g	hydr. gepreßt 50 ccm = 90 g	4er Tabletten 50 ccm = 134 g	4 mm Tabletten 100 ccm = 253 g	10 mm Tablett (100 - 180 g
Kontaktform						
Vol. + Gewicht						
Temperatur	23 MW	23 MW	23	23	22	22
Belastung	75/600	75/600	100/600	100/600	100/600	100/600
ξ - 180°	65	71	72	75	62	72
ξ - 100°	39	46	50	55	54	51
Leistung W/Std. - 180° gesamt						
bis 100°	0,71	0,77	1,04	1,07	0,46	0,37
100-180°	0,28	0,35	0,52	0,59	0,25	0,19
Leistung W/Std. - 180° gesamt	0,43	0,42	0,52	0,48	0,21	0,18
bis 100°	0,41	0,35	0,58	0,40	0,18	0,21
100-180°	0,16	0,15	0,29	0,22	0,10	0,11
Spez. Gew. Anfall	0,25	0,18	0,29	0,18	0,08	0,10
	0,756	0,746	0,728	0,722	0,742	0,726

12. II. 1937

gez. Simon



Ed. Dr. Paring  
*Handwritten signatures*

Einfluss der Korn- bzw. Füllengröße auf die Spaltaktivität von SO<sub>2</sub>

In 8 25 cm<sup>3</sup> Üfen (10 mm Hochdruckrohr) wurde jeweils die gleiche Gewichtsmenge (49 g) Kav. SO<sub>2</sub> von 20 bis 100 mm Durchmesser eingesetzt und zwar in 5 verschiedenen Füllengrößen und in 5 verschiedenen Korngrößen; die aus 10 mm Füllern durch sechsseitigen und Abstreifen hergestellt waren.

Die Üfen wurden zunächst 8 Tage bei 220 at und 11 bis 18 mV mit einer Benzol-Diisobutylenmischung gefahren. Die Ergebnisse dieser Versuche liegen noch nicht vollständig vor, sie scheinen aber die folgenden Feststellungen zu bestätigen:

Anschließend an die Diisobutylen-Benzol-Versuche wurde die Spaltaktivität der Kontakte bei 20 mV, 232°C bei Durchströmung 3 und 5 g/h mit druckloser Gasöl, dem 0,75 g SO<sub>2</sub> zugesetzt war, geprüft.

Die ersten vorläufigen Ergebnisse dieser Versuche zeigt folgende Tabelle:

Korn- größe	Verhältnis der Kontakt-Üfen Füllhöhe 10 mm Füllern 1:2	spez. Gew. Anzahl	K <sub>21</sub> bis 150°	K <sub>22</sub> bis 180°	Anfangspunkt
					Mittelwert > 150°
0,01 mm	1000	0,810	16	26	66,5
0,1 "	100	0,790	20	33	69,5
1,0 "	10	0,756	36	36	72,5
2-3 "	7	0,746	46	36	72,5
5-6 "	2	0,756	40	36	72
<hr/>					
Füll- er 10 "	5	0,770	31	45	71
8 "	2	0,780	23	39	71
10 "	1	0,784	27	38	70

Die Versuche zeigten:

- Bei dem gekürzten Kontakt SO<sub>2</sub> wurde ein ausgeprägtes Maximum der Spaltaktivität bei der 2 bis 3 mm Korngröße festgestellt. Nach kleineren Korngrößen nimmt die Aktivität sehr stark ab. In Richtung größerer Korngrößen fällt die Aktivität langsam.

*Handwritten note:* 21.5.45

- 2) Pillen sind weniger aktiv als Körner etwa gleicher Grösse. Mit steigender Fällungsgrösse sinkt die Aktivität langsam.
- 3) Auch die Aufschwemmung ist bei Verwendung der reinsten Körnungen geringer als bei den gröberen Körnungen, wie aus den Analysen der B-Werte ersichtlich ist. Auch ist die Aufschwemmung offenbar bei den Pillen ein Kleinquantum geringer als bei den Körnern gleichen Durchmessers.

Zur Deutung der Versuchsergebnisse muss angenommen werden, dass die kleinsten Korngrössen eine gewisse Schädigung erfahren haben, die durch eine Oberflächenreaktion hervorgerufen worden ist. Es kommen dabei 2 Reaktionen in Betracht:

- a) Oxidation des Kontaktes bei der Herstellung der Körnungen aus den Pillen, wobei die stärkere Schädigung der kleinsten Körnergrösse infolge der grösseren oxydierten Oberfläche verständlich wäre.
- b) Da die Kontakte vorher 3 Tage mit Magnobutylbenzol-Mischung betrieben worden sind, ist auch eine Schädigung des Kontaktes durch Kondensationsreaktionen denkbar, die eine Funktion der äusseren Oberfläche sein könnte.

Die geringere Aktivität der Pillen gegenüber der Körnung könnte auch durch den grösseren Widerstand erklärt werden, den die beschriebene glatte und harte Oberfläche der Pillen der Diffusion entgegen setzt. Die abnehmende Spaltaktivität der Körnungen und Pillen von 3 mm  $\bar{d}$  hinwärts deutet darauf hin, dass Diffusionsvorgänge vom Wolframsulfid die Geschwindigkeit der katalytischen Spaltreaktion deutlich beeinflussen.

geg. Peters  
geg. Profimow.

7. 4. 1931

Einfluss der Korngröße von WS-Kontakten bei der Zehnlieferung.Zweck der Versuche.

Die früheren Versuche<sup>1)</sup> in dieser Richtung hatten gezeigt, daß bezogen auf gleiches Schütt-Volumen die 10 mm-Tabletten nur 85 % der Leistung der 4 mm-Tabletten (K 5050 (WS)) haben. Es sollte nun festgestellt werden, ob bei 15 mm-Tabletten ein weiterer Leistungsabfall eintritt.

Versuchsordnung.

Die Maximal-Kontakt-Füllung betrug 207 g, um damit das Kontaktrohr nicht auf seiner ganzen Länge ungefüllt, so wurden Anfang und Ende des Kontaktrohrs so mit V.A-Siebel ausgefüllt, das Mitte Kontakt a. Weise Nullgas 200 Atm, 1200 Liter, Lsg. rd. halbe Zeit = 22 MV (Mtl. = 235 MV), P 1026 (Rhenania Gasöl), 200 ccm/h (22 MV (Mtl. = 25 MV)). Die Leistungen wurden jeweils auf 100 ccm Kontakt berechnet, geben also unmittelbare Vergleichszahlen.

Versuchsresultate

Vers.-Nr.	1	2	3	4
Kont.-Art	4 mm Tabl.	4 x 6 mm Stücke aus 15er Tabl.	15er Tabl.	15er Störne
180er Leistg.	1,15	1,05	0,60	0,85
Leistg. in % der auf 4x6 mm ge- kürzten 15er Tabl.	108	100	57	81

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Versuchen in Kilo-Ofen, bei welchen beim Fahren bei 22,5 MV mit P 515 Gas (Braunkohlenteer-B-Mittelöl Me) + B-Mittelöl des eignen Ofens

1) Zusammenstellung Dr. Krönig-Schmitt-Dipl. Ing. Schappert v. 5.3.31

folgende Zahlen erhalten wurden: 1)

Kontakt-Art	4x6 mm Körnung	7 mm Tabl.	15 mm Tabl.
1800r Leistg.	0,63	0,55	0,4
Leistg. in % der 4x6 mm Körnung	100	83	65

Die aufgeführten Versuche in den kleinen Ofen weisen zunächst einmal, daß die verkleinerten 15er Tabletten (Vers. 2) vollkommen normal arbeiten (Vergleich mit Vers. 1).

Die Herstellung der 15er Tabletten bringt also an sich keine Schädigung der Kontakt-Substanz. Die Werte der verkleinerten 15er Tabletten können also als Fremdwerte dienen. 2)

Eine Gesamtübersicht über die Versuche in 25er Ofen und Kilo-Ofen ergibt also folgendes Bild: Diese Zahlen können als Bezugswerte für die Leistungen der verschiedenen Korngrößen betrachtet werden.

Korngröße	4 mm Tbl. (gleich 4 x 6 mm Körnung)	7er Tabl.	10er Tabl.	15er Tabl.	15er Sterne
Leistung in % der 4er Tabl.	100	84 <sup>2)</sup>	85	61	81 <sup>2)</sup>

Macht man die Annahme, daß bei jedem Körper nur 2 mm Eindringtiefe wirksam sind, so ergeben sich für die einzelnen Formen folgende wirksame Volumina in % der Gesamtvolumina:

Korngröße	4 mm Tbl.	7 mm Tbl.	10 mm Tbl.	15 mm Tbl.	15 mm Sterne
Wirksames Vol. in % des Ges. Vol.	100	92	78	61	87 <sup>4)</sup>

- 1) Versuche werden später zusammengestellt.
- 2) Die etwas höheren Werte von Vers. 1) gegenüber Vers. 2) erklären sich durch eine etwas andere aktive Charge; die Differenzen können aber vernachlässigt werden.
- 3) Die Zahl für die 7er Tabletten ist sicher etwas zu niedrig, da die engen 25er Rohre keine ausreichende Füllung zuließen.
- 4) Berechnung siehe anliegende Zeichnung.
- 5) Der etwas niedrige Wert erklärt sich durch die geringere Gewichtszufüllung des Kontaktrohres: 180 g Kont. gegenüber 207 g bei den Vergleichsversuchen.

Die Übereinstimmung dieser Zahlen mit der der vorhergehenden Tabelle ist so befriedigend, daß durchaus folgender Schluß gerechtfertigt erscheint:

Bei tablettiertem Kontakt 5058 ist nur das Volumen an der Aktivität beteiligt, welches nicht mehr als ca. 2 mm von der Oberfläche der Kontaktstübe entfernt ist.

gez. Krübig

5. 5. 1931.

Einfluß der Korngröße eines Kontaktes auf die Sinterung.Zweck der Versuche.

An der Diskussion über die günstigste Korngröße bei K 5058 (wg) für Ho trat die Frage auf, ob die Leistung des Kontaktes durch die Korngröße, also das Verhältnis Masse / Oberfläche beeinflusst wird. Der Klärung dieser Frage dienten die folgenden Versuche.

Versuchsordnung.

Verglichen wurden Zylinder 4 x 4 bzw. 10 x 10 mm. Diese wurden eingebaut in 25er Druckrohre (ohne Kont.-Rohr), 1500 lang, ohne Schlange Körne vor und hinter dem Kontakt. Die Einsätze wurden auf gleiches Gewicht eingestellt, nämlich auf das Gewicht von 100 com 4er Tabletten, gemessen in einem 100 com Maßzylinder von 25 mm lichter Weite gleich Ofen 2 - 253 g. Die Raumerfüllung der gleichen Gewichtsmenge 10er Tabletten, im gleichen Rohr gemessen war 140 com, doch kann diese Zahl nicht den Berechnungen zugrunde gelegt werden, da die Rohrweite für die Ermittlung des Schüttgewichtes von 10er Tabletten zu klein ist. Eine weit richtigere Zahl für das Schüttgewicht der 10er Tabletten erhält man, so, daß man ausgehend von dem richtig bestimmten Schüttgewicht der 4er Tabletten, umrechnet nach dem scheinbaren spez. Gewicht der beiden Tablettenarten. Aus Wägungen und Messungen der Tabletten ergeben sich folgende scheinbare spez. Gewichte: 4er Tabletten 14,72; 10er Tabletten 13,6. Da das Schüttgewicht der 4er Tabletten 2,25 ist, ist demnach das der 10er Tabletten 1,92. Die angewandten 253 g Kontakt, die bei 4er Tabletten 100 com Raum einnehmen, nehmen also bei 10er Tabletten 132 com ein. Da der angewandten Art der Versuchsung ist man deshalb berechtigt, weil nach den Untersuchungen von Schappert (Zusammenstellung vom 15.1.31) bei gleichen scheinbaren spez. Gewicht die Schüttgewichte auch bei weit auseinander liegenden Korngrößen praktisch gleich sind, sofern das zur Messung verwendete Maßgefäß im Vergleich zur Körnung genügend groß ist.

Reduktion langsam, halbe Zeit bis 22 MV, Nullgas 200 Atm 600 Ltr, dann Einspritzung; P 1026 (Rhenania Gasöl) 100 com/h. Kontakt; 5058 Partic 3.

Ofen 4 von 27.-30.1.31. 4er Tabletten. Ausbau; norm. fest; Verlust 3,1 % Ofen sauber.

Ofen 5 von 28.-31.1.31. 10er Tabletten. Ausbau; fest; Verlust 0,7 % Ofen sauber.

Versuchsergebnisse.

Bezogen auf die verschiedenen Grundlagen wurden folgende Werte erhalten:

3917

Tabelle I

Leistungen bezogen auf 1 kg Kontakt  
(kg/kg Kontakt)

Tablettenart	% - 180° i. Anfall	% - 100° i. Benz.	Leistungen		
			- 100°	100-180°	-180° ges.
4er	65	54	0,1027	0,0875	0,19
10er	74	52	0,111	0,103	0,214
10er in % von 4er Tabletten	114	104	108	118	115

Tabelle II

Leistungen bezogen auf 1 Ltr Kontakt  
(kg/Ltr Kontakt)

Tablettenart	% - 180° i. Anfall	% - 100° i. Benz.	Leistungen		
			- 100°	100-180°	-180° ges.
4er	65	54	0,259	0,221	0,48
10er	74	52	0,232	0,197	0,409
10er in % von 4er Tabletten	114	104	82	89	85

Tabelle III

Leistungen bezogen auf 1 dm<sup>2</sup> Oberfläche  
(kg/dm<sup>2</sup>)

Tablettenart	% - 180° i. Anfall	% - 100° i. Benz.	Leistungen		
			- 100°	100-180°	-180° ges.
4er	65	54	0,0354	0,0302	0,0656
10er	74	52	0,0683	0,0635	0,132
10er in % von 4ern	114	104	193	211	200

Rechnungsgrundlagen für Tabelle VII

Tabl. art	Gew. einer Tabl. g	Gew. d. Ofan-Tüllg. g	Tabl.-Anzahl	Oberfläche einer Tabl. in cm <sup>2</sup>	Gesamtoberfläche der Füllung in cm <sup>2</sup>
4er	0,26	253	975	73	2,5
10er	2,8	7	87	172	1,1

Zusammenfassung

- 1) Bezogen auf gleiches Gewicht ergeben die 10er Tabletten, also die weniger stark gepressten ( $\rho = 3,6 \text{ g/cm}^3$ ) eine um 12% höhere Leistung als die 4er Tabletten ( $\rho = 4,75$ ). In Übereinstimmung mit den Versuchen von Dr. Biron (Zusammensetzung von 12,2, 31) und Dr. Donath-Schmitt (Zusammensetzung von 14,2, 31) wird durch stärkere Pressung die Leistung - 100% mehr erhöht als die Leistung 100-180%.
- 2) Bezogen auf gleiches Schüttvolumen geben die 4er Tabletten eine um 11% höhere Leistung als die 10er Tabletten. Da aber die 4er Tabletten ein um 32% höheres Gewicht haben, erreichen sie nur 69% der Leistung, die sie erreichen müßten. Mitin ist durch die stärkere Pressung ein Aktivitätsverlust von 11% eingetreten.
- 3) Die äußere Oberfläche des Kontaktes ist belanglos für die Leistung.

gez. Krönig

⑤  
⑤



20

15. April 1943

Frl. Dr. Spring

Wolframsulfid als Isomerisierungskatalysator für Butan

Nach Merseburger Arbeiten, berichtet in der Kohlenwasserstoffkommission am 14.12.1939 in Leuna (vgl. Besprechungsbericht Peters 156631) und am 24.6.1940 in Oppau (vgl. Besprechungsbericht Peters 170081),

<u>Mitteilung von</u>	<u>Dr. Herold und H. Faltern</u>	<u>Dr. Bähr</u>
Ofengröße	100 cm	
Gesamtdruck	200 at	
Wasserstoffpartialdruck	40 at	
Temperatur	400-410°	110-150°
n-Butan-Durchsatz	0,5	0,1 - 0,2
n-Butan-Umsatz	30-40 %	30 %
Ausbeute an Isobutan	85-90 %	80-90 %
Vergasung	12 %	

Bei geringem Wasserstoffpartialdruck von nur wenigen Atmosphären findet starkes Kontaktabklingen statt. Der Umsatz fällt in 60 Tagen von 40 auf 10 %, die Selektivität (Ausbeute) von 90 auf 70 %.

Hoher Wasserstoffpartialdruck ist zur Vermeidung von C-Abscheidung auf dem Kontakt, die Abklingen bewirkt, erforderlich.

WS<sub>2</sub> (5058) ist allen untersuchten Kontakten absolut überlegen.

Molybdänsulfid ist wesentlich schlechter als Wolframsulfid.

WS<sub>2</sub> auf HF-behandelter Bleicherde (5534) isomerisiert - im Gegensatz zu reinem WS<sub>2</sub> (5058) überhaupt nicht.

Die besten Kontakte nach WS<sub>2</sub> waren WO<sub>3</sub> und WO<sub>3</sub>·0,1.

Höherer Druck als 200 at ist schlechter, wie Versuchs bei 700 at gezeigt haben.

Dagegen wurden bei 50 at mit 50 % Wasserstoffpartialdruck so günstige Ergebnisse erzielt, dass auch diese Arbeitsweise als technisch aussichtsreich bezeichnet wurde.

Pentan-Isomerisierung ist nach Leuna-Erfahrungen wesentlich schwieriger als die Butan-Isomerisierung, weil bei Pentan starke Spaltung eintritt, die stört.

gez. Peters

2137

(27)

ANNEK aus Bericht 104084/Dr. Hahn/17.7.48.

Über die katalyt. Isomerisierung aliphater Kohlenwasserstoffe.

n-Hexan, n-Heptan und Methylheptan wurden bei Drücken zwischen 100 und 600 atü, Temperaturen um 400° und H<sub>2</sub>-Partialdrücken zwischen 5 und 40 % im statischen Versuch (H-Bombe) mit Kontakten behandelt. Als Kontakte wurden verwendet:

- 1) Wg<sub>2</sub>
- 2) akt. Al + VCl<sub>4</sub>
- 3) FeS
- 4) MoS<sub>2</sub>.

Es wurde durchweg neben Spaltung Isomerisierung des nicht gespaltenen (mit der gleichen C-Zahl zurückbleibenden) Produktes erreicht. Dieses war bei Wolframsulfid weitaus am stärksten und bewirkte z.B. bei n-Heptan Oktanzahlverbesserungen im nichtgespaltenen Produkt von bis zu 30 Punkten.

gez. Günther

GH

214/46

(28)

Prof. Vorstand Frankfurt

Prof. Dr. Hering

Methylcyclopentan aus Benzol bzw. Cyclohexan.

(Vgl. Zusammenstellung 130121 v. 27. 2. 41. Do. No)

Die Herstellung von Methylcyclopentan wurden Benzol, Cyclohexan und Mischungen beider über 1 Liter  $\times$  5000 bar, 250 atm H<sub>2</sub>-Druck bei 390 - 408°C geföhrt. Der Druck war 2 kg/Quadratzentimeter die Columnen 5,9 cm/Ag. Es wurden 0,5 g Ag zugesetzt.

Die Berechnung des Gleichgewichts ergibt, wie die Abb. 1 zeigt, mit zunehmender Temperatur zwar eine zunehmende Methylcyclopentanbildung, die aber in dem Arbeitsbereich des 2000 noch nicht vollständig ist. Um reines Methylcyclopentan zu erhalten, muss also eine Trennung auch dann erfolgen, wenn das Gleichgewicht sich schon völlig eingestellt hat. Das Anfallprodukt wurde daher kontinuierlich in einer 4 m Raschringkolonne im Vorlauf und Methylcyclopentan 5,9. v. Ag und Cyclohexan 8,3. 80° verlegt.

Die erhaltenen Versuchsergebnisse enthält die Anlage, die wichtigsten Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Ausgangsmaterial	Cyclohexan	Benzol
Temperatur °C	408	408
Durchsatz kg/Stdg.	1,10	1,10
Gesamtdruck Atm.	250	250
Produktpartialdruck	27	27
Verweilzeit Sek.	140	140
Zusammensetzung des Endproduktes <sup>1)</sup>		
Spaltprodukte C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	10,6	8
Hexane	50,8	69,8
Methylcyclopentan	38,6	21,2
Cyclohexan	1,1	1,1
Wasser		
Selektivität der Isomerisierung		
Methylcyclopentan auf umgewandelten Sechsering	79	61
Isomerisierungsgrad		
Methylcyclopentan auf Methylcyclopentan + Cyclohexan	84	80
dies berechnet <sup>2)</sup>	68 ± 7	61 ± 7

1) Nach Glascock u. Lovell, J. Amer. Chem. Soc. 71, 277-20, 1959 und Moore u. Parks ebenda S. 2861, 1959; die Berechnung wurde größtenteils von H. Dr. V. Muffling durchgeführt.

2) Hinsichtlich der Rückführung.

3) Kat. Isomerisierung von Cyclohexan an Kol. vgl. auch Hering, Ange. Chem. 1934, 7.

20/20/1

Man sieht aus diesen Zahlen, dass unter den gewählten Bedingungen sich das Cyclohexan - Methylcyclohexan-Gleichgewicht praktisch einstellt, sowohl wenn man vom Cyclohexan als auch vom Benzol ausgeht. Ausserdem entstehen je etwa 10 % Hexan- und niedr. ger. Kohlenwasserstoffe.

Durch diese isomerisierende Behandlung über Z SO<sub>3</sub> wird das Überlagerungsverhalten des Cyclohexans verbessert. Es liegen folgende Werte aus der Überlagerkurve (vgl. Z. F. v. B. 1030 Vers. NO. 146-149) an:

	$\rho_{\text{max}}$ in atm bei $C = 5,5$ w. 150° Lufttemp.	$\lambda$ in %
Cyclohexan	17,5	9,5
Isomerisierungsprodukt	19,0	11,5
Zus. Vergleich $C_6$	18,9	11,0

Das Isomerisierungsprodukt hat also, obwohl es aromatenfrei ist, mindestens die gleiche Überlagerkurve wie  $C_6$ , seine Ozonanzahl ist nach Kov. Meth. 76 und mit 0,12 Fb 94.

Aus Xylol wird unter den gleichen Bedingungen ein Isomerisierungsprodukt erhalten, das etwa gleiche Teile Dimethylcyclohexane und Methylcyclohexan (oder Äthylcyclohexan) enthält. Die Ringverengung ist hier gleichzeitig mit der Abspaltung einer Methylgruppe verknüpft. Ob sich diese Abspaltung unter milderen Bedingungen vermeiden lässt, müsste nachgeprüft werden. Das erwähnte Isomerisierungsprodukt hat die Oz. Kov. Meth. 71,5 und mit 0,12 Fb 87,9.

Ketralin wird schon bei 350° in hohem Masse umgesetzt, je nach waren die Reaktionsprodukte sehr vielfältig. Genähere Angaben über den Anteil einzelner Kohlenwasserstoffe am Endprodukt können nicht gemacht werden, ausser der Ketralin, dass praktisch alle Aromaten aufgefressen sind. Bei 400° ist die Spaltung aber schon so stark, dass etwa 25 % Anteil  $C_{10}$  entstehen. Das Heuain -170° (mit 50 % -100°) hat die zur 9286 weicht gute Oz. von 71,5 Kov. Meth. bzw. 69,5 Kov. Meth. und 52 Kov. Meth. 0,12 Fb.

Gemeinsam mit  
H. Lajus  
Hofmannacher.

Gen. Dörr  
Gen. Reitz.





817

29

Abchrift / P

14. 3. 1931

Versuche zur Hydrierung von Rohacetalin mit 5050

Ergebnisse

Verf. Nr.	Batt. Zeit h	Temp. °C	Kp. Lit. Kont. g.	Anfall		Zusammensetzung des Anfalls		
				D <sub>15</sub>	n <sub>D</sub>	Vorlauf	Dekalin	Nachlauf
1h	0-20	319	0,89	0,894	1,4372	0	54	16
1h	20-92	336	0,88	0,877	1,4760	45	3	12

Die stärkere Hydrierwirkung des K 5050 gegenüber 3510 zeigt sich vor allem in dem Auftreten von Dekalin, was beim 3510 nicht beobachtet werden konnte.

Die als "Vorlauf" bezeichnete Fraktion ist nur wenig unterhalb des Kp. des reinen Dekalins und ist auch in n<sub>D</sub> nicht wesentlich verschieden.

(n<sub>D</sub> der Fraktion 1,4670) n von reinem Dekalin (Literatur) 1,4730, D<sub>15</sub> 0,895). Nussere Konstitution nicht ermittelt.

Die oberhalb des Dekalin-Fraktion hat D<sub>15</sub> 0,830 und n<sub>D</sub> 1,4800, die Konstanten sind also praktisch identisch mit den Angaben der Literatur.

Die Konstanten des Gesamtanfalls (18 kV), die Bindungskurve und die Farblosigkeit sprechen dafür, daß das Gesamtprodukt für alle Verwendungszwecke des reinen Dekalins direkt benützt werden kann.

*M. G. G.*

1931

818

30

Abschrift // W

16. 10. 1951

Hydrierung von Benzol über 5058Zweck der Versuche.

Es war früher gezeigt worden, daß Naphthalin über 5058 in glatter Reaktion vornehmlich zu Dekalin hydriert wird. Es sollte nun festgestellt werden, in welcher Weise diese Hydrierung beim Benzol verläuft.

Versuchsergebnisse.

Vers. Nr.	Ofen- Temp. MV	Leistg. Anfall/ h	D	AP	Anfall in	Zusammensetzung		
						Arom.	Cyclo- hexan	Par.
1	15	0,10	0,812	-	-	-	65	4
2	16	"	0,786	22,0	1,4352	10,0	85,0	5,0
3	17	"	0,772	29,3	1,4230	1	98,5	0,5
4a	"	0,19	0,776	25,5	1,4267	6,0	93,0	1,0
4b	"	"	"	25,7	1,4262	6,6	91,0	2,4
5	17,5	"	0,770	29,0	1,4212	2,0	96,0	2,0
6	"	0,29	0,782	-	1,4320	12,7	86,0	1,3

Die Versuche zeigen, daß Benzol über 5058 bei 17 MV in ein Produkt übergeführt werden kann (Vers. 3), das praktisch reines Cyclohexan darstellt.

Die Ergebnisse entsprechen also der Hydrierung von Naphthalin zu Dekalin über 5058. Indessen sind die Leistungen bei der Benzolhydrierung nur etwa 10 - 15 % (ca. 0,1) der bei der Naphthalinhydrierung. Auch durch Temperatur-Erhöhung (Vers. 5) kann eine wesentliche Leistungssteigerung nicht erzielt werden, wenn man nicht einen geringen Gehalt des Cyclohexans an Benzol in Kauf nehmen will.

gez. Kronig



814

(81)

Abachrifi. / 74

25. 3. 1931

Reduktion von m-Kresol mit  $\text{H}_2\text{S}_2$

2) Das Abklingen des  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Kontaktes bei der Phenolreduktion läßt sich aufheben, wenn man eine stündliche Konzentration von ca. 0,3 %  $\text{H}_2\text{S}_2$  im Gas erreicht erhält. (siehe Kurvenblatt)  
 Reduktion der OH-Gruppe und Hydrierung bleiben während der ganzen Betriebszeit auf gleicher Höhe. Außerdem ist auch die absolute Höhe der Hydrierwirkung durch den  $\text{H}_2\text{S}_2$ -Zusatz gehoben worden.

In Kurvenblatt sind die Versuchsergebnisse in Abhängigkeit von der Betriebsdauer aufgetragen. Die erreichte Endwerte waren folgende:

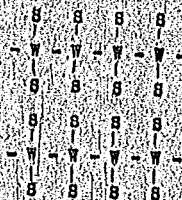
	5058	5058 + 0,3 % $\text{H}_2\text{S}_2$ im Gas
Anfallprod. % Neutralabl.	90	99
% Phenole	10	0,5
Neutralabl. spez. Gew.	0,80	0,748
Anilin-P.	- 13°	+ 45°
Siodekurve		
- 110°	95	96
- 120°	97	98,9
Schluss	133°/99,2	120°/98,9
		33 % - 100° im Benzol
		Klopffwert: 0,08

gez. Simon



Zum Vortrag: Frankfurt.

WS<sub>2</sub> ist ein Eindstoffkatalysator. Die meisten Herstellungsweisen führen zu einem wenig aktiven Kontakt. Seine Herstellung über eine Esoudomorphose ergibt einen hochaktiven Kontakt. WS<sub>2</sub> das auf einem Schichtengitter beruht:



entsteht, dabei in sperriger Form, wobei die Schichtgitterebene wie Seiten eines Buches aufblättern (Gitterstörungen und Fehlstellen) und so die große Oberfläche schaffen.

Die Schwefelung des WO<sub>2</sub> zu WS<sub>2</sub> führt nicht zu so guten Ergebnissen.

beim Verpressen zu Pillen bleibt die Sperrigkeit erhalten. Die Pillegröße hat bis zu 1 cm Durchmesser wenig Einfluss auf die Leistung.

Sowas es O zu hydrieren gilt, ist WS<sub>2</sub> der Prototyp der Hydrierkontakte. Das verwandte MoS<sub>2</sub> wirkt schwächer. Für beide ist typisch, dass sie wahrscheinlich den Hydrierwasserstoff an S gebunden halten. Gegenteils hierzu sind die Hydrierkontakte der S<sub>2</sub> Gruppe, Ni, Co, Pd, Pt, die schon von Spuren von S vergiftet werden. Umgekehrt werden WS<sub>2</sub> und MoS<sub>2</sub> durch Sauerstoff geschädigt und zwar WS<sub>2</sub> mehr als MoS<sub>2</sub>. 10 at Partialdruck von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> s.B. führt den größten Teil des wirksamen WS<sub>2</sub> selbst bei 200 at H<sub>2</sub>-Druck rasch in WOS über, das inaktiv ist!



WOS lässt sich durch Schwefelung nicht mehr in ein voll wirksames WS<sub>2</sub> zurückführen.

WS<sub>2</sub> gibt in den ersten beiden Tagen seiner Wirksamkeit in Gasphase eine Leistungsspitze, die wieder verschwindet und dann einer etwas kleineren, aber gleichbleibenden Aktivität Platz macht. Man kann die Spitze als einen Aktivitätsbezirk 1, Ordnung 0 an, der klein an Umfang, hochwirksam und sehr empfindlich ist, während der Bezirk 2, Ordnung weniger aktiv, weniger empfindlich ist und bleibt, wobei er die eigentliche Nutzarbeit verrichtet.

x) CO<sub>2</sub> wirkt viel schwächer als H<sub>2</sub>O. Die hohe Empfindlichkeit gegen H<sub>2</sub>O teilt WS<sub>2</sub> mit anderen hochaktiven Katalysatoren, wie AlO<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>.

20884

bringt man den Kontakt in sauerstoffhaltigen, z. B. asphalthaltigen Sumpf, so werden auch die Aktivitätsbesirke 2. Ordnung in kurzer Zeit (z. B. 1/4 Stunde) zerstört und übrig bleibt nur mehr eine geringe Aktivität (Besirk 3. Ordnung).

Die Aktivität 1. Ordnung zeigt sich in Verbögen, bestimmte Reaktionen schon bei gewöhnlicher Temperatur auszulösen, z. B. die Verbrennung von  $H_2$ . Sie wird durch den Kontakt erst leicht bewirkt, hört aber bald auf, weil das gebildete Wasser die Kontakt-oberfläche blockiert und außerdem  $H_2$  teilweise in  $HOH$  überführt. Der Kontakt vermag aber dann noch in anderer Weise weiterzuwirken, indem er in feuchter Luft den Schwefelaluminium zu  $H_2SO_4$  oxydiert. Das tut er beim Lagern immer dann, wenn feuchte Luft Zutritt hat.

Die hohe Aktivität des Kontakts führt in anderer Hinsicht wieder zu Einschränkungen in seiner Verwendung, so dehydriert er unter geeigneten Bedingungen so scharf und weitgehend, daß die adsorbierten Kohlenwasserstoffe rasch zu kondensierten Ringsystemen zusammenwachsen und auf dem Kontakt unverdampft verbleiben. Diese irreversiblen Kondensationen vermehren sich soweit, daß eine merkliche Gewichtszunahme des Kontakts festzustellen ist. Sie lassen sich auch durch hohen  $H_2$ -Druck nicht mehr rückgängig machen. Der Kontakt ist inaktiv geworden. Diese Erscheinung zeigt sich sehr deutlich bei Verwendung in einem unreinen Sumpf.

Die dehydrierende und kondensierende Wirkung läßt sich sehr leicht beobachten, wenn man eine Kontaktprobe, die an einer Federwaage hängt, bei  $300^\circ$  dem Dampf von z. B. Hexan aussetzt, wobei man die Gewichtszunahme laufend verfolgen kann. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in Minuten ein. Dann folgt eine weitere langsame Gewichtszunahme, die sich über Tage hinzieht. Durch scharfes Abpumpen läßt sich die Gewichtszunahme nicht mehr entfernen. Es sind durch Dehydrierung zu Stoffen höherer Ungesättigtheit irreversible Kondensationen entstanden, die die Katalysatoroberfläche bedecken und blockieren.

(Näher auszuführen wäre die Kontakttherstellung und die verschiedenen Verwendungsarten in der Technik).

gez. Michael

Hochdruckversuche  
La 358.

33

Prof. Dr. Harlag  
15. Mai 1949. Gth/La.

822

Vorschrift zur Reduktion von Kontakten  
in der Kleinapparatur.

Mit dem Reaktionsdruck  $H_2$  und der Reaktionsströmungsge-  
schwindigkeit wird

- 1.) in 4 Stunden auf 11 MV =  $256^{\circ}C$  aufgeheizt.
- 2.) 12 Stunden bei 11 MV =  $256^{\circ}C$  gehalten.
- 3.) in weiteren 0 Stunden auf Reaktionstemp. aufgeheizt.
- 4.) unmittelbar nach Erreichen der Reaktionstemp. Produkt eingespritzt.

Zeit mindestens 3 Jahren wird bei allen Kontakten u.a. 5056,  
6474, 8376 (mit Ausnahme konzentrierter oxydischer Kontakte  
u.B. vom Typ. des 3510) die halbe Zeit wie oben angegeben  
reduziert.

geh. Günther

2/11/49

Hochdruckversuche  
La 558

25. Mai 1943 Ia/Ii

Zur Adsorption von Methylenblau an verschiedene Kontakt-  
beim Kontaktträger.

34

fr. 10000000

Methoden: 0,1 g der zu prüfenden Substanz 2,7 g feiner Körnergröße wird mit steinbrunnenblauer 0,1%iger wässriger Methylenblaulösung bis zum begrenzenden Punkt durchgeschüttelt und geschleudert.

Ergebnisse:

Tabelle.

Kontakt- träger	Körnung K 5038	K 6634	K 5510	K 8500	art. Fein- erde	K 8576	Kiesel- gel A	Kiesel- gel B	Kiesel- stein	Kim- 5
1 g Substanz entfärben	6,0 cm	6-6,5 cm	3-4 cm	0 cm	0 cm	40 cm	0 cm	1 cm	2 cm	680 cm

Setzt man die für Musstein ermittelte Menge Methylenblau gleich 1, so ergibt sich für 5038 die Zahl 3, für 5 Kohle 320, für Kieselgel 0-0,5. Vergleicht man die aus der Adsorption mit Argon bestimmte Oberfläch dieser Katalysatoren, so stimmen die Werte für Aktivkohle und KS praktisch überein. Dagegen fällt der Wert für Kieselgel völlig heraus. Diese Erscheinung kann vollständig durch erklärt werden, daß Kieselgel ausgeprochen hydrophil ist und ähnlich wie bei aktiver Tonerde dadurch die große Oberfläche nicht in Wirkung treten kann. Um diese Erklärung zu beweisen, wurden noch zusätzliche Messungen mit 6-ignaten verschiedenen Lösungsmitteln angestellt.

gez. Lemme

*Lemme*

823

Zur Theorie der Adsorption und Katalyse, Nr. 5058  
(ausgeführt im Herbstjahr 1932).

35

Die Adsorption von Argon

Die Theorie der Adsorption, wie sie namentlich in dem Buche  
"Adsorption und Kapillarkondensation" von E. Muelker abhandelt,  
geführt ist, liefert für den Zusammenhang zwischen adsorbierter  
Menge, Adsorptionwärme und Oberfläche der Adsorbentien folgenden  
Ausdruck:

$$\ln \frac{q}{q_0} = \frac{Q}{RT} + \ln \phi_0$$

- Dabei ist  $q$  die pro 1 gr adsorbierter Menge Gas  
 $p$  der Gleichgewichtsdruck des Gases  
 $Q$  die Adsorptionwärme  
 $\phi_0$  die adsorbierende Oberfläche und  
 $q_0$  die Sättigung der Adsorbentien.

Ermittelte man also für mehrere Temperaturen den Wert von  $q$   
in jenem Gebiet der Adsorptionsthermen, in dem die Adsorption  
ist, d.h. im Anfangsgebiet bei niedrigen Drucken, so lässt sich  
aus dieser Gleichung  $Q$  berechnen, das ist der Adsorptionswärme,  
die bei Annahme eines bestimmten Wertes für die Sättigung  
der Adsorbentien  $q_0$  erhält man auf diese Weise einen Wert  
für die bei der Adsorption in Wirklichkeit, nämlich Oberfläche.  
Dieser Ansatz wurde unserer Untersuchung über die Adsorption  
Oberflächen von Adsorbentien und Kontaktgasen zugrunde  
gelegt, nachdem er durch Messungen an Kontaktgasen von Göttinger  
Grössen, Metallfolien, nachgeprüft war. Auf diese Weise ergab  
sich die in dem Vorbericht von 17. 4. 32 Seite 2 mitgeteilte  
Tabelle, die Adsorptionsthermen für Argon an 1. 5058 eine in  
der Kurventafel 1, getrennt die Abhängigkeit von  $\ln \phi_0$  von  
geht aus Kurventafel 2 hervor. Man sieht aus der Tabelle, dass  
1. 5058 die Adsorptionsthermen für Argon an 1. 5058 eine in  
lung von der Temperatur der Adsorption ist.

2.) Die Adsorption von Wasserstoff an ...

1909 wurde für alle Adsorptionsergebnisse in Form der metallischen ...

Der Kontakt wurde zunächst durch Erhitzen im Vakuum auf 300 ...

Die Adsorption des Wasserstoffs verläuft in 2 Stufen ...

Tabelle 1

Adsorption von Wasserstoff an K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (reduziert).

I	II	III	IV	V	VI
1	0°	1 305	36,9 44,5	1,01 2,4	0,05 0,18
2	30°	1 215	50,0 55,6	2,95 7,7	0,10 0,30
3	50°	1 260	122,6 91,0	4,82 10,4	0,16 0,35
4	100°	1 100	125,8 10,9	5,21 10,50	0,31 0,52
5	160°	1 140	42,7 1,3	7,51 14,6	0,29 0,49

Spalte I Versuchsnummer  
 II Temperatur  
 III Zeitdauer d. Beobachtung  
 IV Druck in mm Hg  
 V adsorbierte Menge in cm  
 VI adsorbierte Menge in cm pro 1 g

Die adsorbierte Menge Wasserstoff nimmt innerhalb des Temperaturbereiches von 0 - 160° mit steigender Temperatur ab und zwar sowohl die durch die Reaktion, als auch die durch die kinetische Adsorption aufgenommen. Die in einer Minute adsorbierte Menge ist bei 160° fünfmal so groß wie bei 0°. Bei Erzielung der Temperatur ist also nicht nur die /g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adsorbierte Menge Wasserstoff erhöht, sondern es wird auch die Adsorptionsschwindigkeit erhöht, wie aus dem Kurvenblatt hervorgeht, das den Verlauf der Abnahme des Wasserstoffdruckes über K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Adsorptionsapparat bei verschiedenen Temperaturen zeigt. Die Versuche 1 und 4 der Tabelle 1 sind mit der doppelten Menge Wasserstoff (30 cm statt 15 cm) gemacht.



1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt die ...

Die ...

Die ...

standene Paraffin ist durch Abregeln quantitative Gasabsorption  
bei Verlauf der Hydratierung bei verschiedenen Temperaturen  
in der Kurvenblatt 6 gezeigt für Äthyl-, in dem Kurvenblatt  
für n-Butyl-, Äthyl- wird in diesem Abschnitt unter gleichen  
Bedingungen etwas langsamer hydratisiert als Butyl- (Abb. 10)  
in Gegensatz zu früheren Versuchen an Stickstoffhydrat, bei  
denen mit Steigerung der Molekulargewichte des Gases eine  
Abnahme der Geschwindigkeit der Hydratierung an Kontakt festge-  
stellt worden waren (siehe Zeitschrift für Elektrochemie  
21. 78 S. 817 (1952)).

Aus dem Diagramm in den Zehn-Termin vom 17. 6. 1959 auf S. 7  
sieht man, dass die Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme  
bei Gegenwart von adsorbierten Äthylen bei 0° und 20° unbedeutend  
erhöht ist, gegenüber der Geschwindigkeit an olefinfreiem Kon-  
takt. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang kann also in  
diesem Falle nicht die Adsorptionsschwindigkeit der Wasserstoff-  
teilnehmer sein, vielmehr wird an Kontakt der Wasserstoff von  
dem adsorbierten Olefin schneller verbraucht, als an einem mit  
Absorption an olefinfreiem Kontakt nachgeliefert würde.  
Aus dem Kurvenbild hervorgeht, dass die Adsorptionssch-  
windigkeit des Wasserstoffs an Kontakt bei 20° etwas ge-  
mäßigt bei Temperaturen über 100° die Geschwindigkeitbestimmende  
Vorgang die Adsorptionsschwindigkeit des Wasserstoffs ist.

Vergleich zwischen Adsorptionsschwindigkeit und Kontakt

1958, durch längeren Gebrauch in einer Hydrogenation, wurde  
gewonnen (bezeichnet als 50531), zeigt bei den Adsorptionssch-  
windigkeit von dem frischen Kontakt stark abnehmenden Ver-  
halten. Die Adsorptionsschwindigkeit für Kohlenwasserstoffe an Kontakt  
Äthyl- und n-Butyl- hat sich verändert, wie das aus dem  
Seite 8 (Zeitschrift vom 17. 6. 1959 auf S. 7) hervorgeht, die  
dieser Beziehung hervorgeht, es hat sich die



Dr. Ludwigshafen  
Hauptlaboratorium

Datum: Br. Sch. Nr. 100/100/100

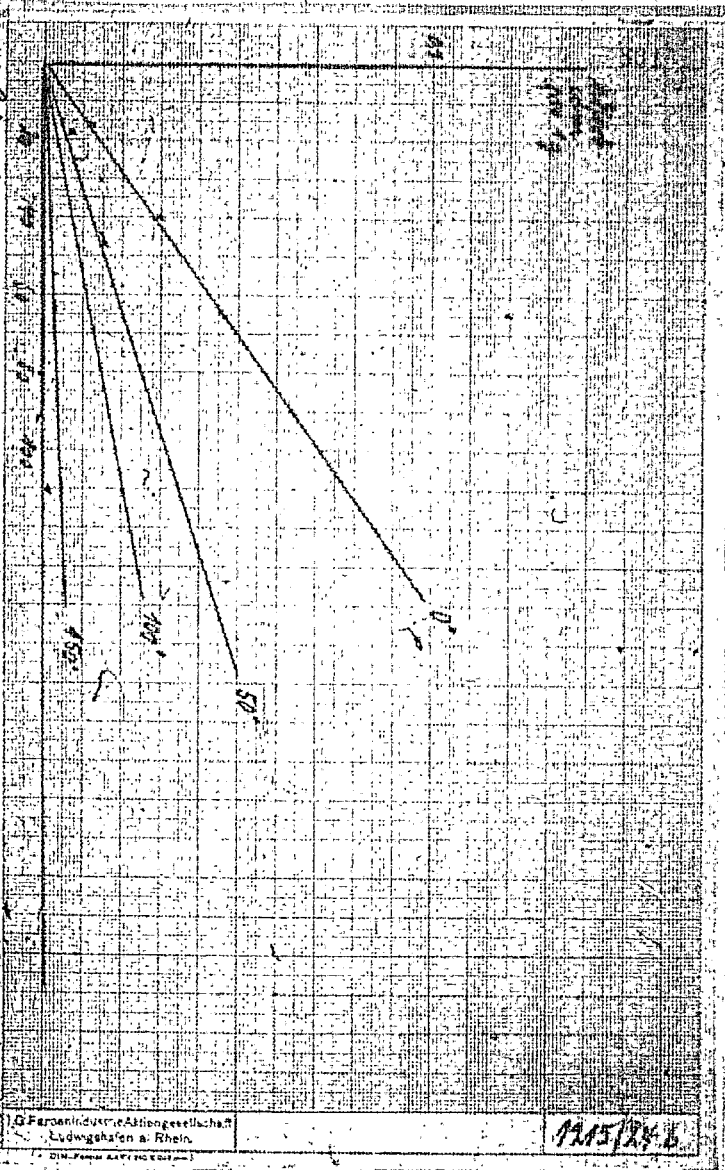
In der letzten Spalte der Tabelle sind zum Vergleich noch Werte bei 100° und 60° mm angeführt.

*Ludwigshafen*

N

M

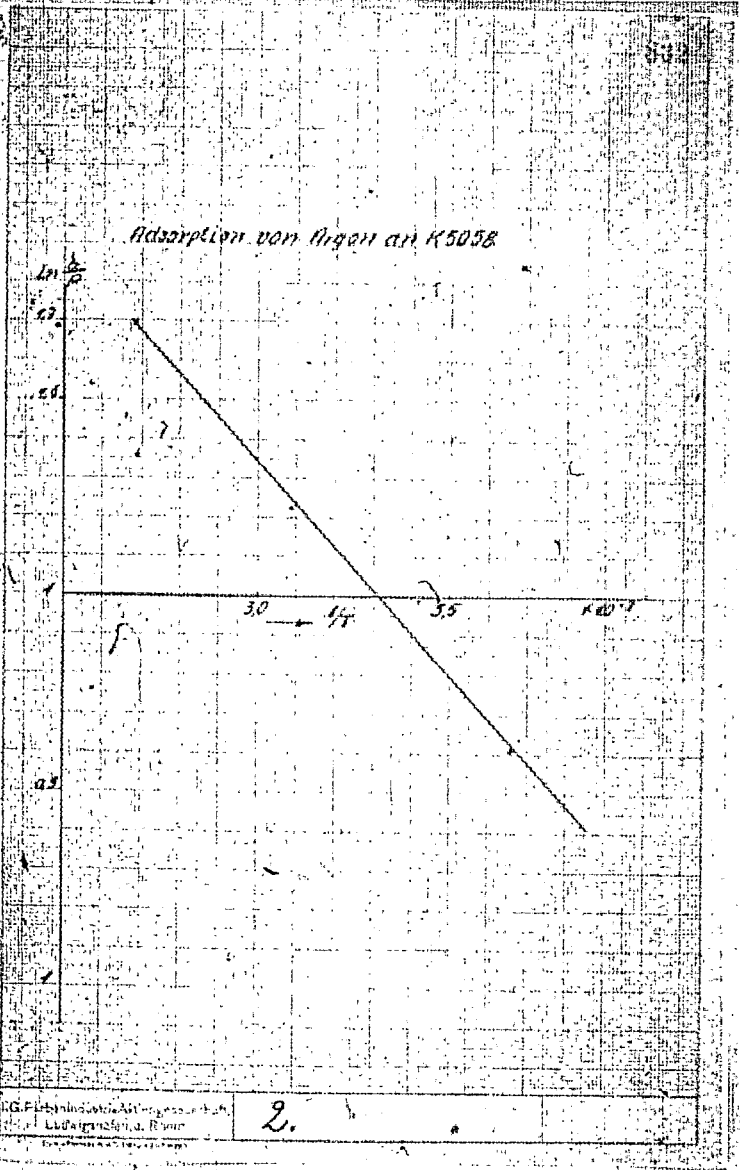
Abweichung von Bogen an R 319



Q-Ferroindustrie-Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.

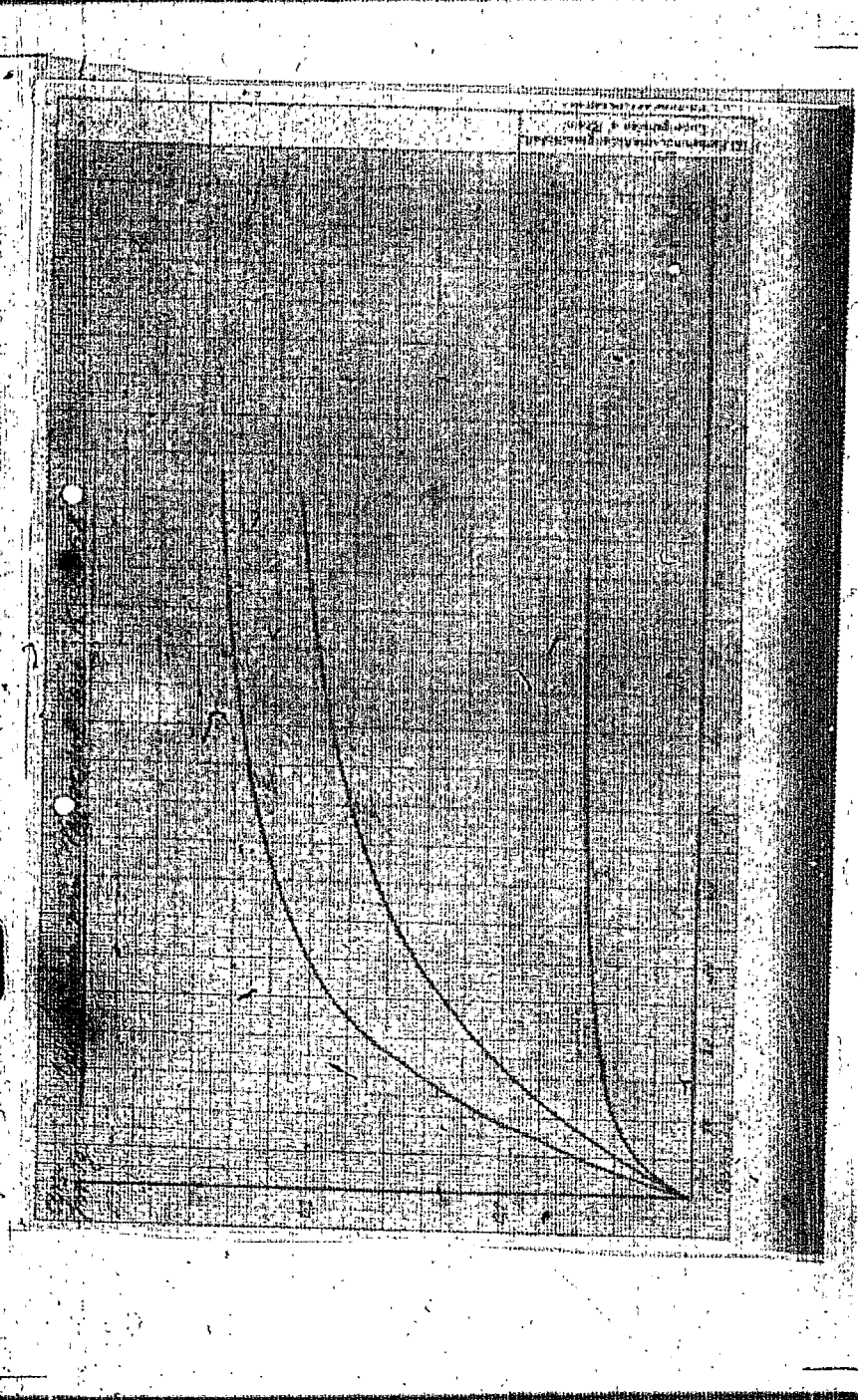
1115/24.6

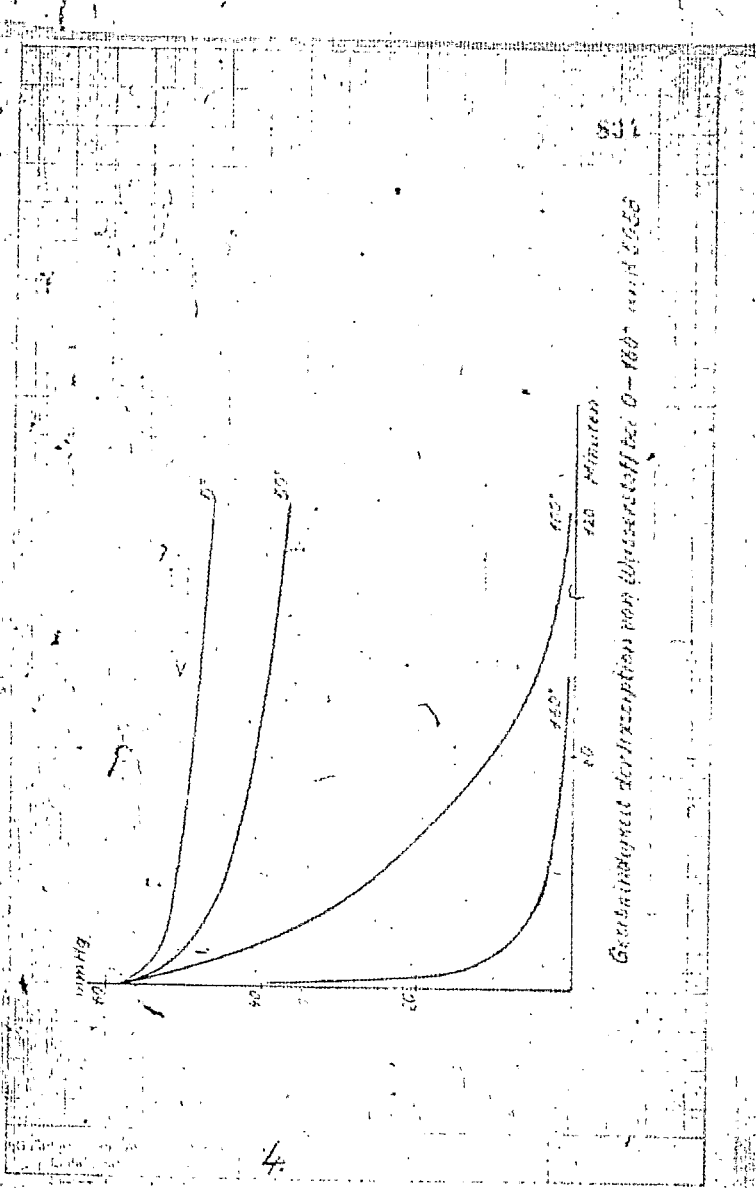
Adsorption von Argon an K5058



RG. P. ...  
L. ...

2.

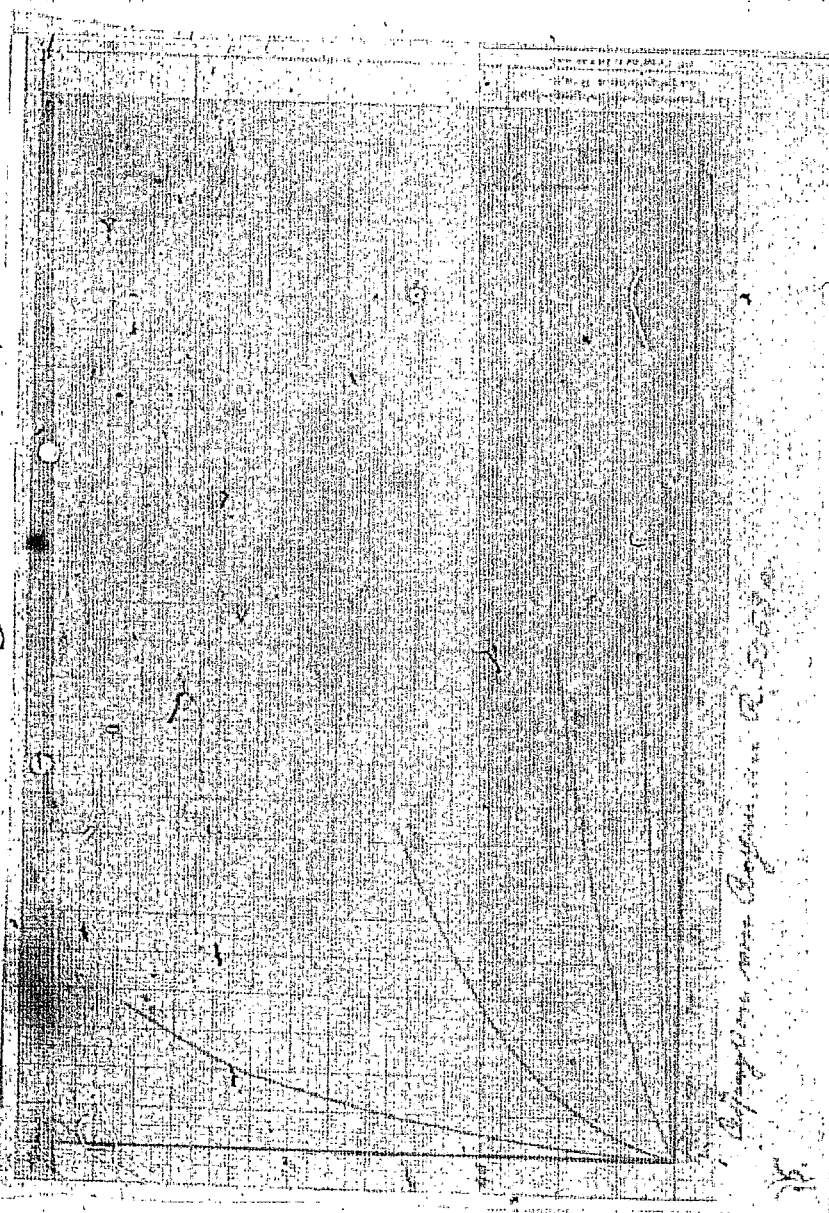




92

Gleichzeitige Katalyse von Wasserstoff bei 0-100° mit Cu



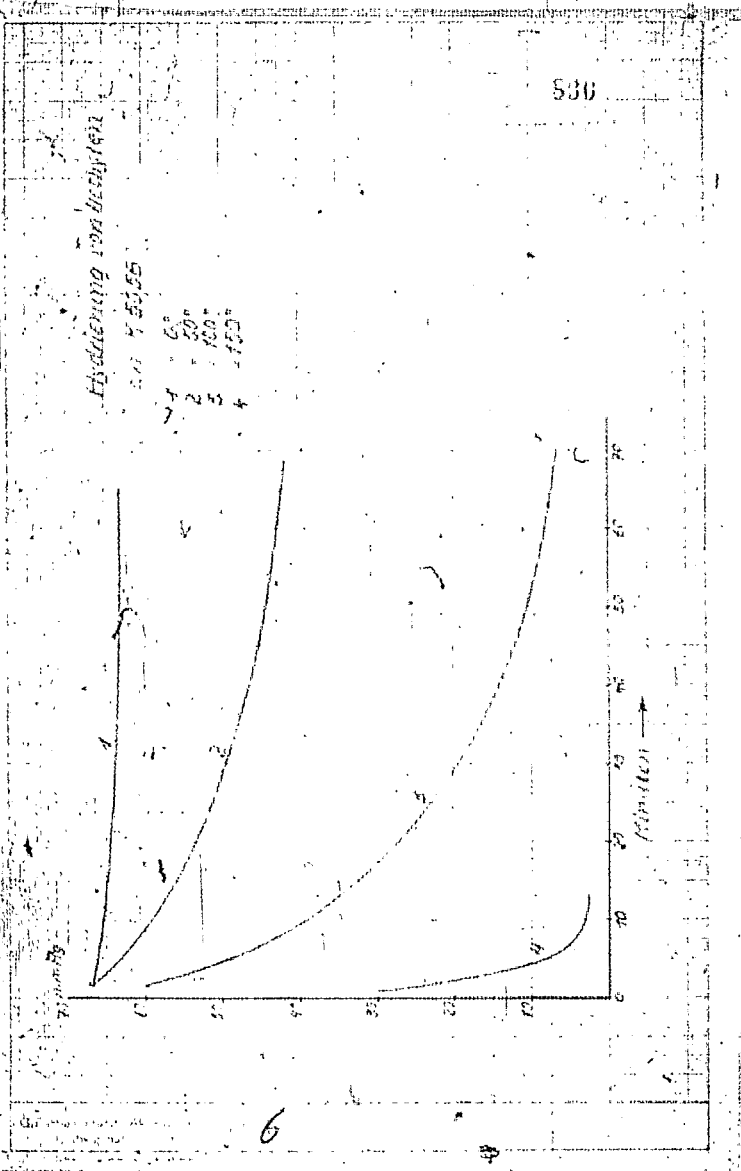


*Explosion in Region A. 503*

A

A

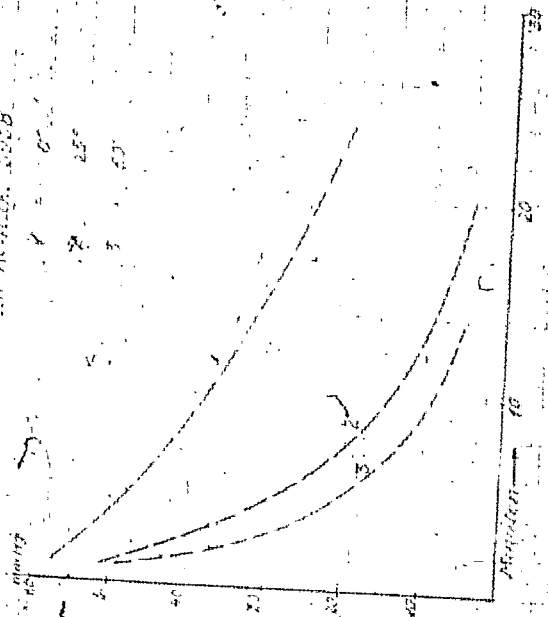
FRANKFURT



6

Fischer'sche Windigkeit von Euklyen  
im Herbst 1928

1 = 0°  
2 = 25°  
3 = 50°

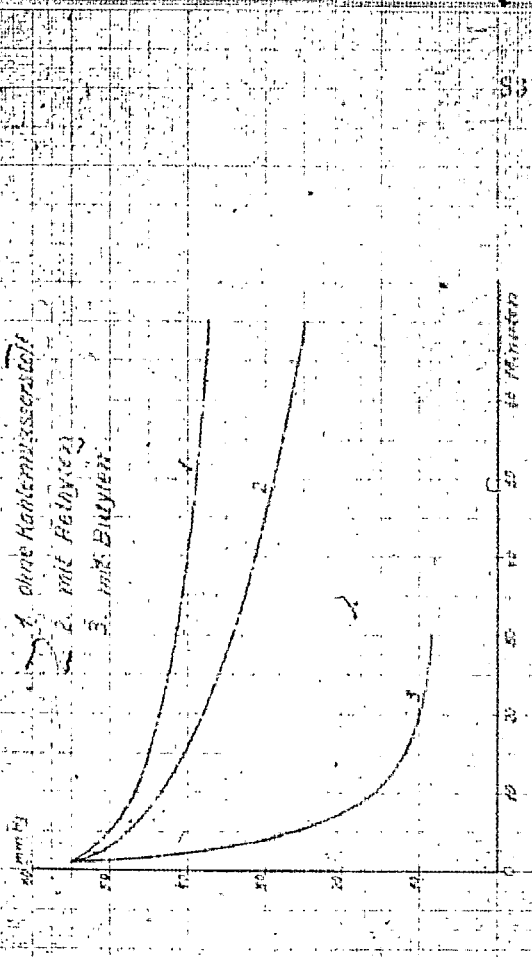


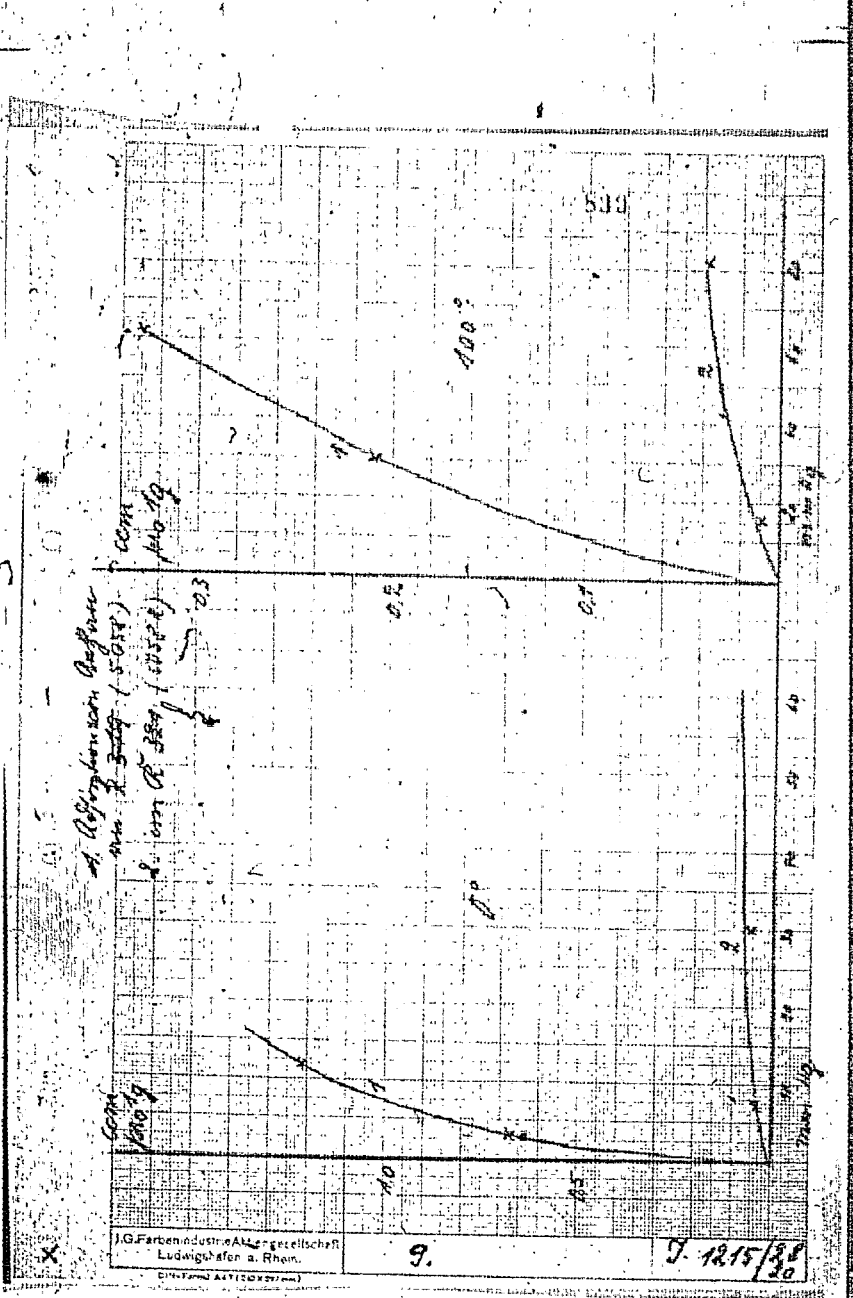
537

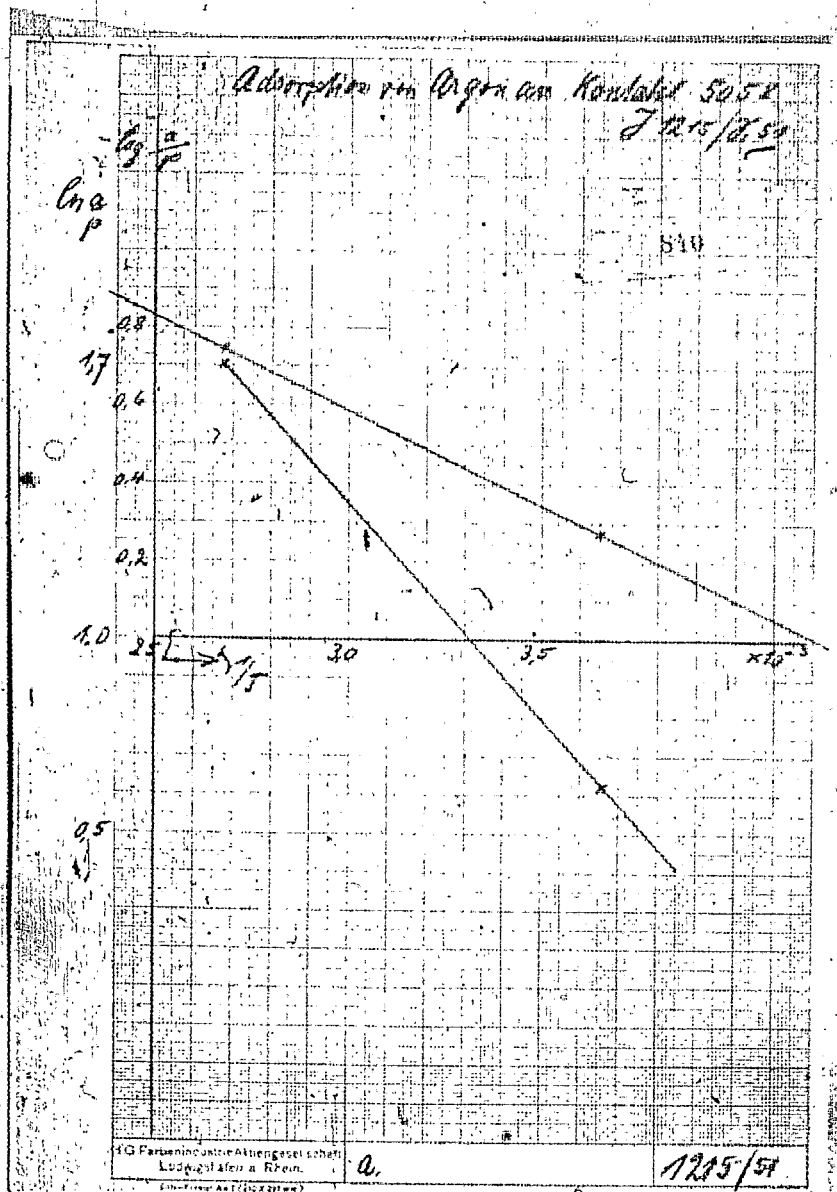
Dr. Fischer'sche Windigkeit  
von Euklyen  
im Herbst 1928

Geschwindigkeit der Kaserstoffaufnahme bei 50°

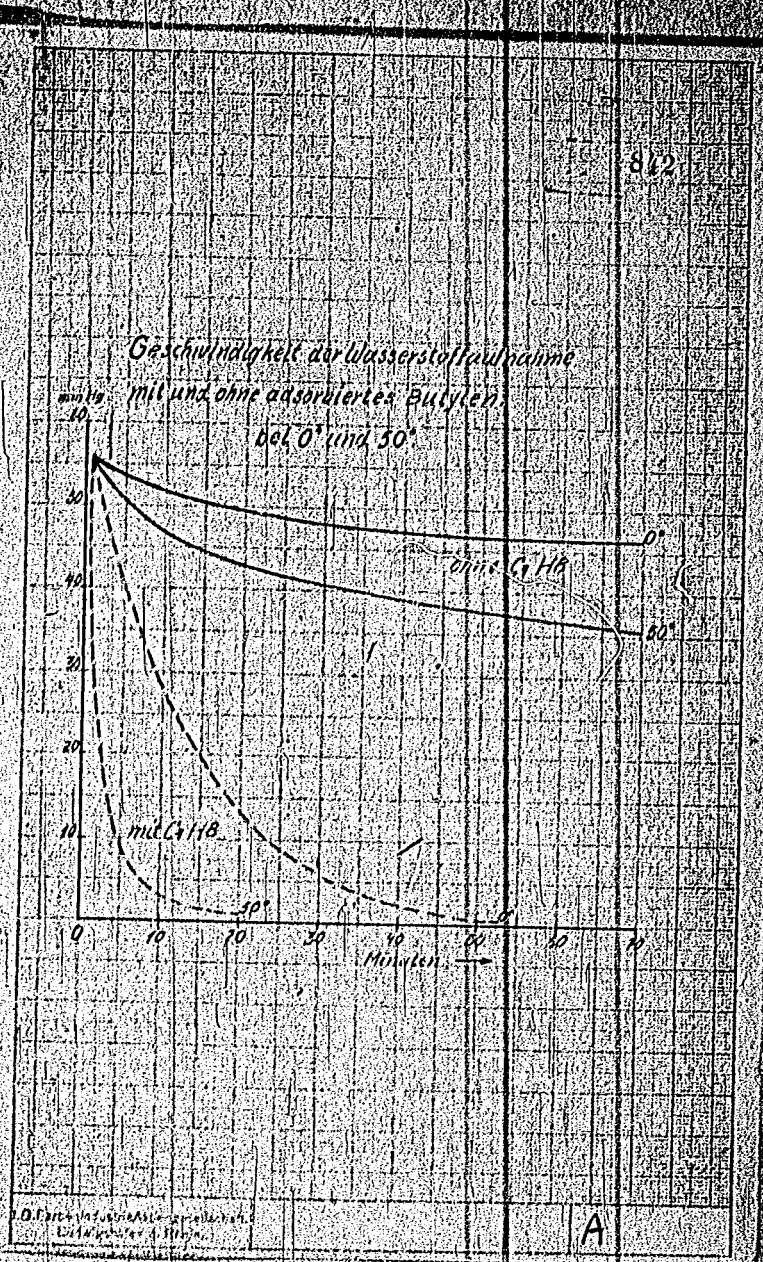
- 1. ohne Kalkwasserlösung
- 2. mit Feilspitz
- 3. mit Bienen







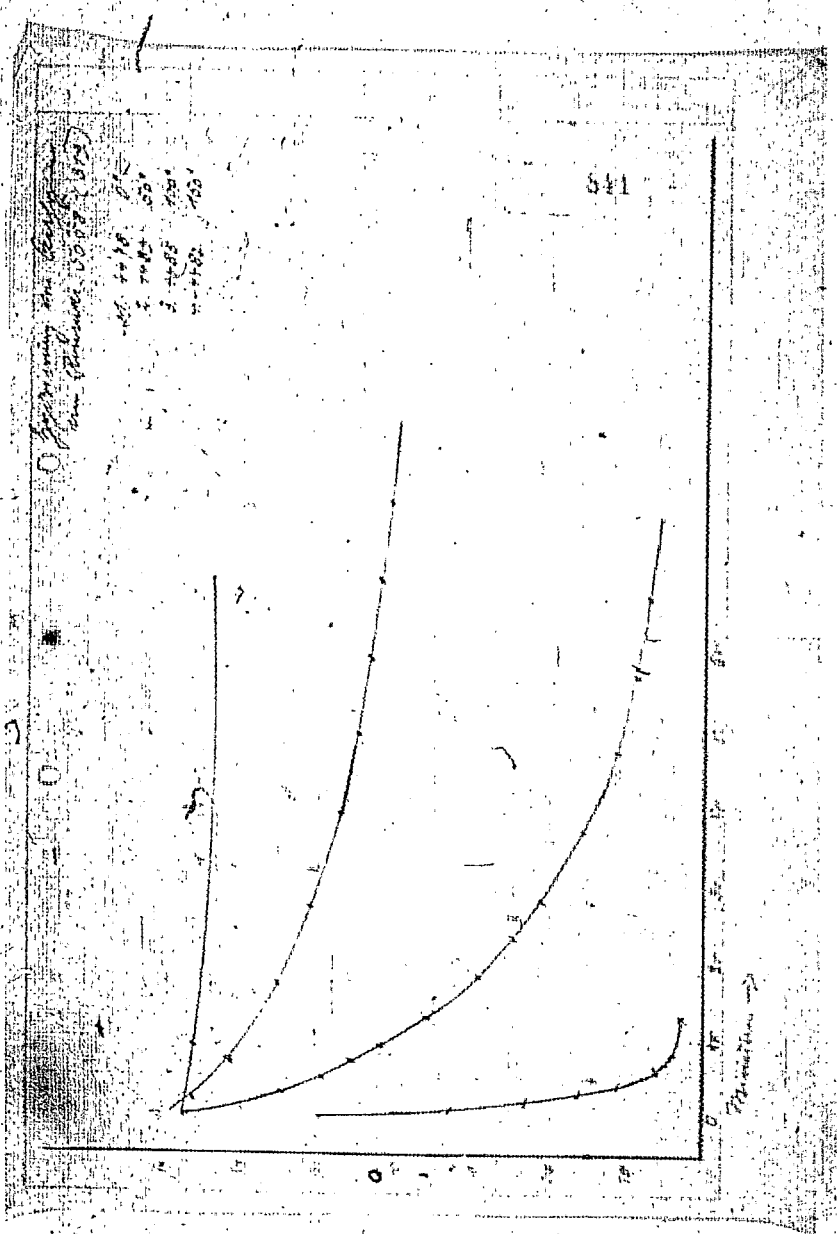


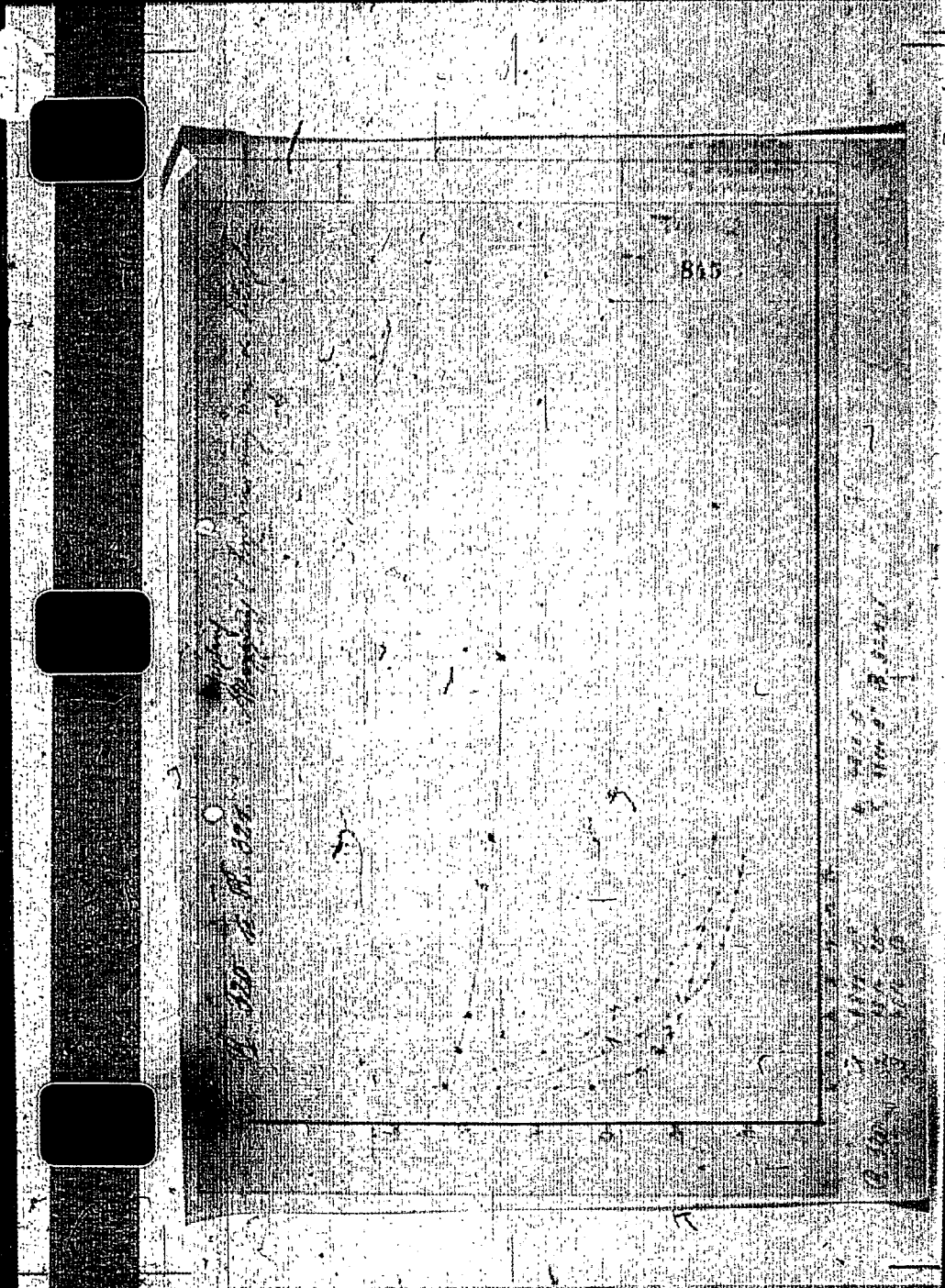






K  
O  
D  
X





865

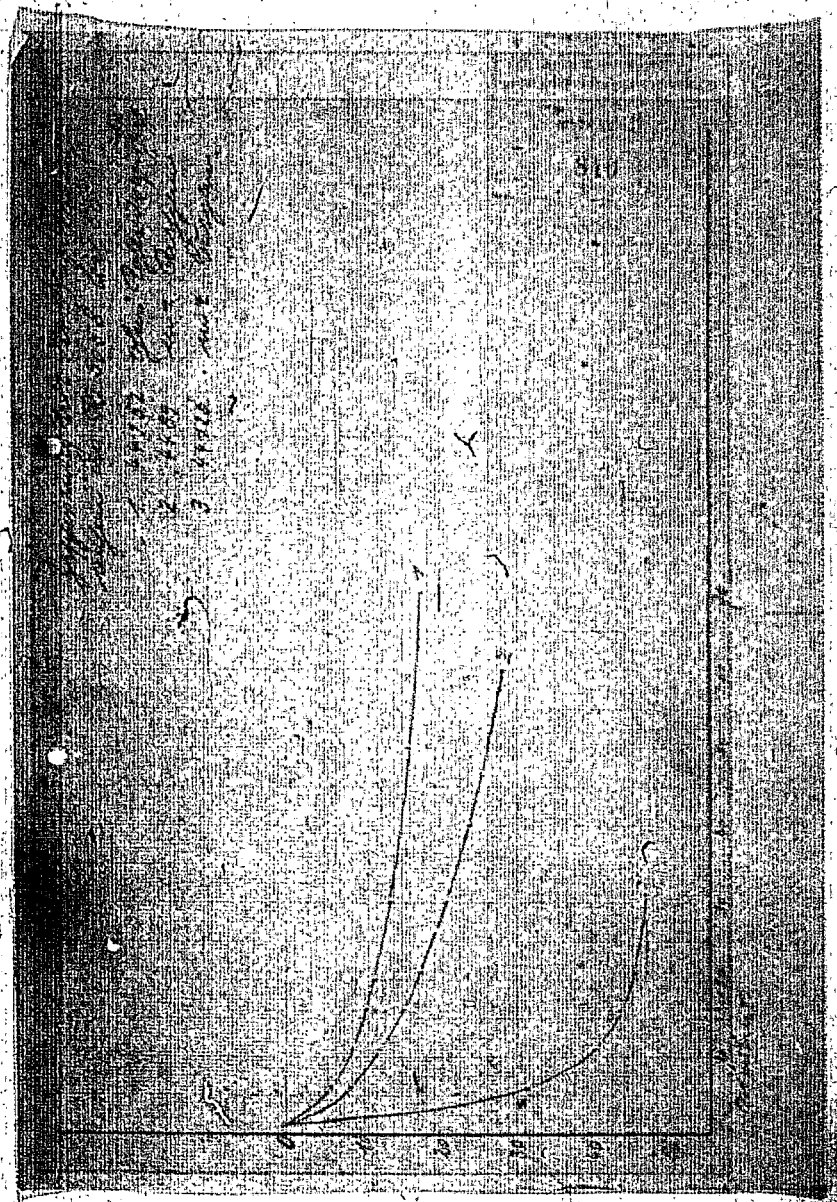
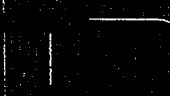
Handwritten notes on the left side of the frame, possibly including a date or reference number.

Handwritten notes on the right side of the frame, possibly including a name or title.

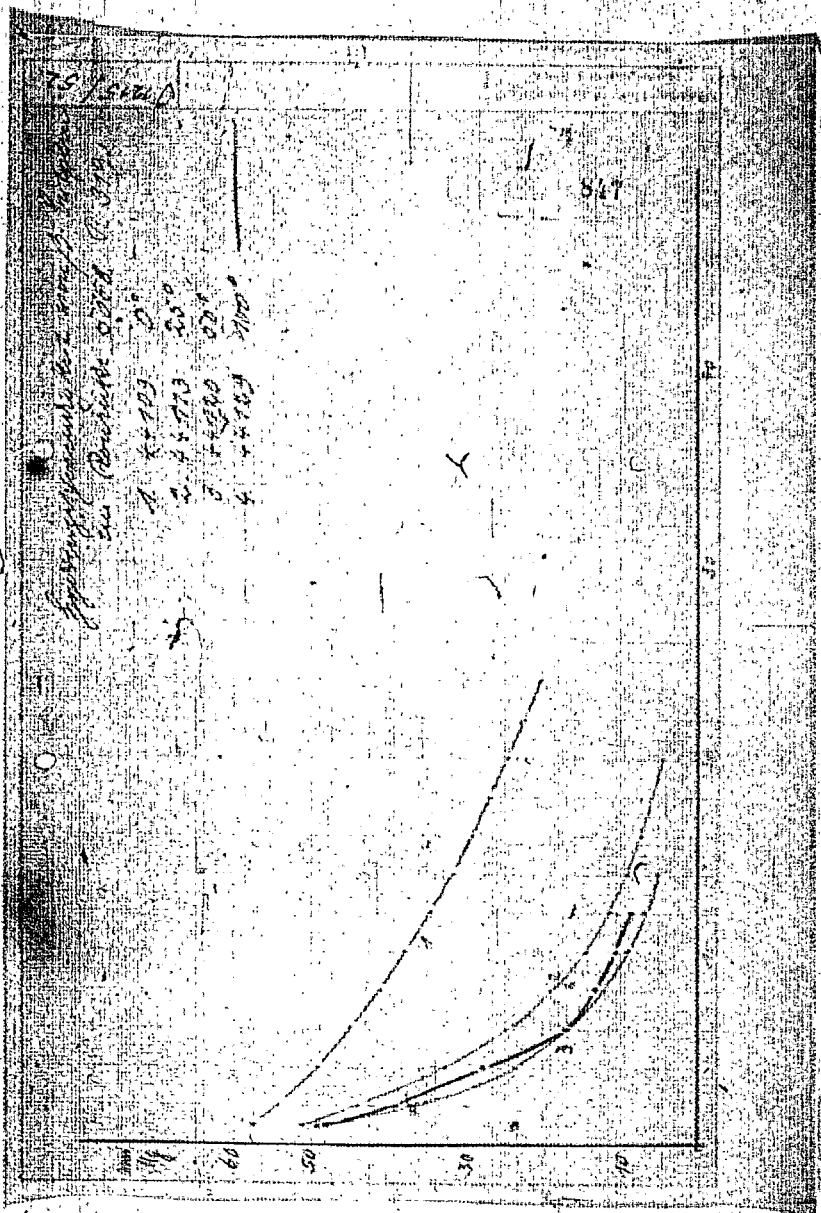
27



W



SAFETY FILM



86/charb.  
Approximate Curve in 1925  
to 1930 - 1930 - 1930  
P. 304 - 1930 - 1930  
• 1930 - 1930 - 1930

W-3

X-10

515



Betreff: Über die Adsorption von Gasen an Kontaktorganismen  
materialien und an einem Hydratkontakt.

Bericht des Herrn Dr. Schuster, Hauptlabor 2A  
vom 17. April 1939.

(30)

B  
2

849

91 957 ✓

φ Me

Abschrift

I.G. Farbenindustrie A.G.  
Hauptlaboratorium

850

Ladungshafen N. Nr. 17. April 19  
Drischn/H.

Über die Adsorption von Gasen an Kontaktträgermaterialien und an  
ihren Hydrierkontakte.

Die allgemeine Erfahrung und Ansicht der katalytisch Arbeitenden geht dahin, dass die Oberflächeneigenschaften eines Katalysators und die Adsorption am Kontakt bei den Vorgängen der heterogenen Gaskatalyse von der grössten Bedeutung sind.

Vor einiger Zeit wurden im Hauptlaboratorium, ähnlich wie auch im Anioninlaboratorium Oppau, Methoden ausgearbeitet, die es ermöglichen sollten, über diese mehr qualitativen Erfahrungen hinaus Einblick in die Wirkungsweise von Katalysatoren und Kontaktträgern zu erhalten durch quantitative Bestimmungen, also durch Messungen

- 1.) der Oberflächen von Kontakten und Kontaktträgern
- 2.) der Adsorption der an den Reaktionen beteiligten Gase an diesen Oberflächen, um schliesslich
- 3.) auf diese Weise vorzudringen zu der Messung des eigentlichen katalytischen Vorgangs, der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der in der Oberfläche adsorbierten Gase.

Diese Untersuchungen bezogen sich zunächst in der Hauptsache auf die gebräuchlichen Kontaktträger, ferner auf wasserabspaltende und auf die gewöhnlichen Hydrierungskatalysatoren, sie wurden später auch ausgedehnt auf einige Kontakte, die in der Hochdruckhydrierung angewandt werden und obwohl die Arbeit in dieser Richtung nicht viel mehr als einen Anfang darstellt

-/-



und ihre Ausführung schon einige Zeit zurückliegt, sollen in folgenden ein Teil ihrer Ergebnisse kurz mitgeteilt werden, da nur keine Möglichkeit besteht sie fortzusetzen, da aber andererseits die Ergebnisse vielleicht doch von einigen Interesse sind.

Dabei muss ich mich darauf beschränken, als Belege jeweils nur einige charakteristische Kurven und Zahlen zu bringen.

"Möglichst feine Verteilung des Kontaktmaterials ist seiner Wirkung günstig oder bedingt sie praktisch manchmal" dies ist eine Erfahrungstatsache, die jedem auf diesem Gebiet Tätigen geläufig ist. Um dieser Erfahrung zahlenmäßige Begründung hinzuzufügen, haben wir versucht, den Grad der feinen Verteilung, die Porosität, oder die Größe der Oberfläche von Kontakten zu bestimmen. Die Ergebnisse solcher Bestimmungen, ausgeführt an einer Reihe von Stoffen, die allgemein bekannt sind, sind in Tabelle 1 in Vergleich gesetzt mit der Oberfläche eines wichtigen technisch angewandten Katalysators, des Kontaktes 5050 der Hochdruckhydrierung. Er besteht aus Uhnvermetallgulfiden und liegt in Form von metallisch glänzenden Tabletten vor.

Tabelle 1

	GR. M <sup>2</sup> /g
Medizinalkohol	600 · 10 <sup>3</sup>
Phosphorsäure A-schie	400 · 10 <sup>3</sup>
Aktives Aluminiumgel	300 · 10 <sup>3</sup>
Ziessäuregel	110 · 10 <sup>3</sup>
Zinkoxyd	60 · 10 <sup>3</sup>
K. 5050	20 · 10 <sup>3</sup>
Bauxit	10 · 10 <sup>3</sup>
Bimsstein	1 · 10 <sup>3</sup>

Die Methode, nach der alle diese Oberflächen bestimmt worden sind, besteht darin, dass die Adsorption eines chemisch indiffe-

renten Gases, d.h. von Argon, an dem Material bei Drücken bis etwa 100 mm Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird. Nach einem Verfahren, über das in einem früheren Bericht näheres ausgeführt worden ist, lässt sich aus den durch die Messungen erhaltenen Adsorptionsisothermen die Größe der Oberfläche und die Adsorptionwärme berechnen.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass der Sulfoxontakt 5038 mit einer Oberfläche von 20 cm<sup>2</sup> pro 1 g in der Tat poröse Struktur besitzt, er gehört mit aktiven Zinkoxyd und Kaunit in die zweite Klasse der Stoffe mit grosser Oberfläche, während die aktiven Kohlen und Gels als die erste Klasse derselben zu betrachten sind, deren Oberflächen pro 1 g rund eine Mehrerpotenz grösser sind. In allen diesen Fällen liegen die Adsorptionswärmen des Argons bei 2500-3500 cal., ein Zeichen dafür, dass, wie es bei Argon ja auch nicht anders zu erwarten, keine anderen Kräfte als die einer ganz lockeren adsorptiven Bindung wirksam sind und dass damit die adsorbierten Mengen wirklich ein Mass für die Oberfläche liefern.

Adsorbiert man aber statt des chemisch indifferenten Argons weniger indifferente Gase, z.B. Kohlenwasserstoffe, so tritt der auswählende Charakter der Adsorption in Erscheinung. Während im allgemeinen die unter gleichen Bedingungen adsorbierten Mengen verschiedener Gase ungefähr mit den Siedepunkten der Gase ansteigen, gibt es auch Oberflächen, die eine spezifisch auswählende Wirkung für einzelne Gase haben, so dass an solchen Oberflächen die Reihenfolge der von 1 g adsorbierten Mengen verschiedener Gase nicht mehr die der Siedepunkte derselben ist.

Tabelle 2 zeigt einige wenige Zahlen, die, aus einer Reihe von Adsorptionsisothermen herausgegriffen, dies verdeutlichen sollen.

Tabelle 2.

Anzahl der ccn Gas, die bei 0° und 3 mm Gleichgewichtsdruck von 1 g adsorbiert sind:

	Argon	$C_2H_4$	$C_2H_6$
A.H.F.-Kohle	0,05	7,2	7,0
$SiO_2$ -Gel	0,01	0,23	0,20
5058 a	0,005	3,0	0,65

Nach der Reihenfolge der adsorbierten Mengen ordnen sich die drei Adsorbentien folgendermaßen:

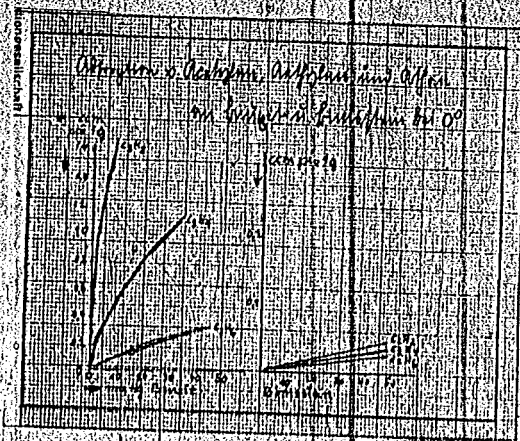
für Argon: Kohle,  
 $SiO_2$ -Gel  
5058,

für Äthylen ist sie aber: Kohle,  
5058,  
 $SiO_2$ -Gel.

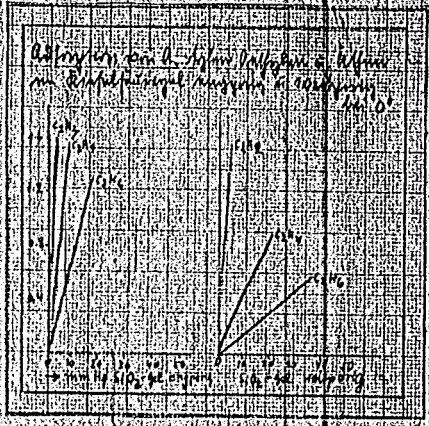
ebenso für Äthan,  $SiO_2$ -Gel nimmt bei gleichem Druck und gleicher Temperatur 20mal soviel Äthan auf als Argon und 35mal soviel Äthylen; Kohle nimmt 140mal soviel Äthan auf und ungefähr etwa-  
viel Äthylen, 5058 aber nimmt 160mal soviel Äthan auf und  
600mal soviel Äthylen, d.h. die Kohle hat zwar ein erhebliches  
spezifisches Adsorptionsvermögen für Kohlenwasserstoffe, aber  
kein Unterscheidungsvermögen zwischen gesättigten und ungesättig-  
tem Kohlenwasserstoff.  $SiO_2$ -Gel besitzt nur geringes spezi-  
fisches Adsorptionsvermögen für Kohlenwasserstoffe, unterschei-  
det aber besser zwischen Äthylen und Äthan, 5058 dagegen zeigt  
starke spezifische Adsorption für Kohlenwasserstoffe und bevor-  
zugt stark das ungesättigte Äthylen.

-/-

Ein weiteres Beispiel für die ausweichende Wirkung der Adsorption zeigt die Abb. 7, in der aus den Adsorptionsisothermen für Acetylen, Äthylen und Athan an Bismut und an Bleinitz hervorgeht, wie wenig Bismut ein zwischen diesen drei Gasen zu unterscheiden vermag, wie viel ausgeprägter dieses Unterscheidungsvermögen dagegen bei Bleinitz ist.



Ferner zeigt die Abb. 8 am Beispiel des  $\text{SiO}_2$ -Gels, wie gross die Unterschiede bei ein und derselben Substanz verschiedener Herstellung sein können: Zu dieser ausnehmenden Adsorption kommt



nun bei der Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an den Kontakt 5020 noch ein weiteres charakteristisches Moment. Während normalerweise die adsorbierten Mengen eines Gases mit steigender Temperatur abnehmen, so kann ein bei niedriger Temperatur adsorbiertes Gas beim Erhitzen wieder abgegeben wird, ist dies bei dem Kontakt 5020 und anderen Kontakten nicht allgemein der Fall.

Ein bei niedriger Temperatur adsorbierter gesättigter Kohlenwasserstoff, wie Athan, wird zwar bei Steigerung der Temperatur von der Oberfläche abgegeben, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff dagegen, wie Äthylbenzol oder Butylen, bleibt bei der Temperatursteigerung adsorbiert, bei höherer Temperatur wird sogar mehr Äthylbenzol adsorbiert als bei niedriger bei gleichem Druck.

Die gleiche Art der Adsorption findet auch statt bei der Aufnahme von Wasserstoff durch den Sulfidkontakt 5050. Es ist möglich, dass die besondere Art der Adsorption (die sich in der Umkehrung der normalen Temperaturwirkung kundgibt, einhergeht mit einer Aktivierung der adsorbierten Gase, so dass hier ein unterscheidendes Merkmal der katalytisch wirksamen von der gewöhnlichen Adsorption vorliegen könnte.

Von Bedeutung für den Verlauf der Katalyse sind aber nicht nur die adsorbierten Mengen, sondern auch die Geschwindigkeiten und zwar

- 1.) die Geschwindigkeit, mit der die Adsorption verläuft,
- 2.) die Geschwindigkeit, mit der das adsorbierte Gas in der Oberfläche reagiert.

Die Abb. 5 zeigt nun die Geschwindigkeit der Aufnahme von Wasserstoff durch K. 5058 bei 0° und bei 50° in den beiden oberen

Kurven und zwar ist auf der Abszisse die Zeit, auf der Ordinate die Druckabnahme in mm Hg gemessen. Adsorbiert man nun vor dem Eintritt des Wasserstoffs in die Apparatur eine der auswendigen Menge Wasserstoff entsprechende Menge Butylen an dem Kontakt, wobei die Mengen so zu wählen sind, dass nach der Adsorption des Butylens der Restdruck an der Apparatur verschwindend klein ist, so verläuft nach Hinführung des Wasserstoffs in die Apparatur die Druckabnahme gemäss den beiden unteren Kurven, d.h. die Aufnahme des Wasserstoffs verläuft nun schneller, weil der auf dem Kontakt sitzende ungesättigte Kohlenwasserstoff den adsorbierten Wasserstoff jeweils rasch verbraucht.

Die Differenz zwischen den Ordinaten der Kurven a) und b) ohne und mit Kohlenwasserstoff gibt also die Geschwindigkeit der

Hydratierung in der Oberfläche von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wieder, wobei zu be-  
 merken ist, dass die sonst geschwindigkeitsbestimmenden Diffu-  
 sionsvorgange hier ausgeschaltet sind, da ja der Kohlenwasser-  
 stoff bereits auf dem Kontakt sitzt und die Wasserdiffusion  
 in beiden Kurven enthalten ist; sich daher offenbar hinaushebt.

Schliesslich möchte ich noch ein Beispiel erwhnen zur An-  
 wendung der Untersuchungsmethode der Adsorption auf den Ver-  
 gleich eines wirksamen mit einem unwirksamen Kontakt,  
 SO<sub>2</sub> a ist ein vollwirksamer Sulfidkontakt,  
 SO<sub>2</sub> b ist durch längeren Gebrauch unwirksam geworden, besitzt  
 nur noch sehr geringe katalytische Aktivität.

Der Terminus technicus lautet in diesem Falle, dass die Ober-  
 fläche vergiftet oder verschlammert ist.

Die Adsorptionsmessung gibt nun einen quantitativen Beleg da-  
 für.

Abb. 6 zeigt die Adsorption von Athan bei 100° an SO<sub>2</sub>a und  
 SO<sub>2</sub>b, woraus zu sehen ist, dass in der Tat das Adsorptions-  
 vermögen des inaktiven Kontaktes gewaltig geschwächt ist.

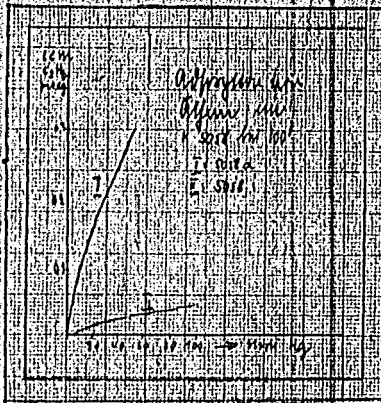


Tabelle 7 zeigt einige Zahlen zur die Adsorptionsgeschwindigkeit von Äthylen und Butylen an wirksamen und unwirksamen Kontakt.

Tabelle 7  
30 g Kontakt nehmen in 1 Minute auf

von	13,65 ccm Äthylen	14,90 ccm n-Butylen
3038a	12,7 ccm	14,82 ccm
3038b	0,89 ccm	0,08 ccm

Gibt man zu 30 g 3038a 13,65 ccm Äthylen, so sind in 1 Minute davon 12,7 ccm durch Adsorption verschwunden, während von 3038b nur 0,89 ccm adsorbiert werden.

Die gleiche Menge 3038a lässt von 14,90 ccm n-Butylen bei 0° in 1. nur 0,2 ccm unadsorbieren, während 3038b von der gleichen Menge nur 0,08 ccm aufnimmt.

Fassen wir nochmals die Punkte zusammen, die durch diese Messungen an dem Hydrierkontakt erfasst werden, so sind es

- 1.) die Größe der Oberfläche,
- 2.) die spezifische Adsorption,
- 3.) die aktivierende Adsorption,
- 4.) die Geschwindigkeit der Adsorption und der Reaktion am Kontakt,
- 5.) die verminderte Adsorption am unwirksamen Kontakt.

Obwohl dieses Material natürlich nicht hinreicht, um die Wirkungswiese eines Kontakts exakt zu schreiben, kann man vielleicht doch sagen, dass durch eine planmäßige Ausdehnung ähnlicher Messungen auf eine Anzahl von Kontakten unsere Kenntnisse

u/



von Katalysatoren unter Umständen eine nicht unessenliche Förderung erfahren können.

gez. Curt Schuster

37

Untersuchung von FeS-WS<sub>2</sub>-Katalysatoren durch  
Elektronenbeugung.

Die Untersuchungen der Ludwigshafener Hydrierungskontakte mit Elektroneninterferenzen (s. Niederschrift vom 15.5.43) wurden fortgesetzt. Die Aufnahmebedingungen sind die gleichen, die Spannung betrug wieder 35 KV ( $\lambda = 0,063 \text{ \AA}$ ).

Auch diese Untersuchungen weichen in ihren Ergebnissen stark von den entsprechenden Röntgenbefunden ab, womit die Wichtigkeit beider Feinstrukturuntersuchungen bei unseren Kontakten erwiesen ist.

⊙ Kontakt 1613 (FeS)

Die Elektronenbeugungsaufnahme ergibt die Struktur des hexagonalen FeS ( $a = 3,45 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,79 \text{ \AA}$ ). Drei schwache Fremdlinien lassen auf eine unbekannte Verunreinigung schließen. Dem Eisen und dem kubischen FeS<sub>2</sub> (Pyrit) können diese Linien nicht zugeordnet werden.

Kontakt 6719 (75 % FeS + 22 % WS<sub>2</sub> + 3 % NiS<sub>2</sub>)

Es wurde ein frischer und ein ausgebauter Kontakt untersucht, die Elektronendiagramme weisen starke Unterschiede auf. Der Frischkontakt gibt nur die Interferenzen von FeS ohne alle Fremdlinien (im Gegensatz zu K 1613). Bei dem gebrauchten Kontakt dagegen treten zu den FeS-Linien die stärksten WS<sub>2</sub>-Linien hinzu. Es scheint, daß WS<sub>2</sub> im Gebrauch stärker rekristallisiert als FeS. Während WS<sub>2</sub> beim frischen Kontakt auf Grund seines geringeren Anteils sich nicht bemerkbar macht, treten seine Interferenzen beim gebrauchten Kontakt deutlich hervor.

⊙ An den gleichen Proben aufgenommene Röntgendiagramme zeigten unter sich keine wesentlichen Unterschiede. Beide Aufnahmen ergeben starke FeS-Interferenzen, schwache WS<sub>2</sub>-Interferenzen und einige sehr schwache Fremdlinien.

gez. Brode

214972

38

801

Frl. Dr. Hering

Untersuchung von WS<sub>2</sub>-Katalysator u durch Elektronen-  
beugung.

Zur Ermittlung der Kristallstruktur von frischen, gebrauchten, aktiven und inaktiven Katalysatoren werden die wichtigsten Hydrolysearten mittels Röntgeninterferenzen in den Hochdruckversuchen im (Dr. Schneider), im Ammoniaklaboratorium Op (Dr. Herbat) und im Röntgenlaboratorium Leuna (Dr. Rüber) untersucht.

Ähnliche Messungen führen wir zu Zeit mit Elektroneninterferenzen aus. Dann während Röntgenstrahlen tief in das angebrachte Material eindringen, durchdringen Elektronenstrahlen nur wenige Oberflächenschichten und sind daher für ausgeprägte Oberflächenuntersuchungen (Wirkung von Katalysatoren, Adsorption von Gasen) geeigneter.

Apparatur, Auswertung: Zur Verfügung steht eine von Thiesen und Bohren (Zeitschr. phys. Chem. B 25, 195 (1927)) beschriebene Elektronenbeugungsapparatur mit Glühkathode, Wehneltzylinder, magnetischem Prisma, Elektronenlinse, zw. Objektträgern und Plattenkammer. Die zu untersuchende Substanz wird in feinverteilter Form auf ein abgegratenes Kupfernetz aufgestrichelt und auf dem einen Objektträger befestigt. Der andere trägt eine Goldfolie ( $\lambda = 4,054$ ) zur Nivellierung der Wellenlänge der verwendeten Strahlung und des Abstands. Der Präparatfilm in Geometrie wird vorläufig mit Spannungen von 20-50 KV ( $\lambda = 0,085 - 0,053 \text{ \AA}$ ), die meisten Aufnahmen wurden bisher bei 35 KV ( $\lambda = 0,063 \text{ \AA}$ ) gemacht.

Die Elektronenbeugungsaufnahmen werden mit einem Messchiffchen vermessen und die Indizes berechnet. Teilchengrößen wurden bis jetzt noch nicht berechnet, da das vorhandene Phobometer zur Zeit noch überholt wird. Es werden lediglich die ungefähren Teilchengrößen durch visuelle Betrachtung der einzelnen Interferenzlinien geschätzt.

Bisherige Ergebnisse:

1.) Kontakt 5058 (WS<sub>2</sub>).

Das Elektronendiagramm verschiedener WS<sub>2</sub>-Proben ergibt in Analogie zur Röntgenanalyse die Struktur des hexagonalen WS<sub>2</sub> ( $a = 3,18 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,5 \text{ \AA}$ ). Im Gegensatz zu früheren Röntgenbefunden konnte man schon einem frischen und einem ausgebeuteten Kontakt kein Unterschied in der Linienschärfe festgestellt werden. An den gleichen Proben durch Herrn Dr. Herbat ausgeführte Röntgenuntersuchungen ergaben jedoch auch keine erkennbare Rekristallisation bei diesen Proben.

Beim Vergleich eines guten mit einem schlechten Kontakt ergibt der gute Kontakt etwas schärfere Linien. Es wäre denkbar, daß bei dem schlechten Kontakt die Kristallite zu klein sind.

7.11.46

2.) Kontakt 1597 (NiB<sub>2</sub>).

Dieser Kontakt ergibt einwandfrei die Struktur des kubischen NiB<sub>2</sub> (a = 5,74).

3.) Kontakt 5710 (WS<sub>2</sub> + NiB<sub>2</sub>).

Während ein frischer Wolfram-Nickel-Kontakt im Elektronenbeugungsdiagramm nur Interferenzen des hexagonalen WS<sub>2</sub> zeigte, wies ein gebrauchter Kontakt neben den WS<sub>2</sub>-Linien deutliche NiB<sub>2</sub>-Linien (siehe K 1597) auf. Diese Erscheinung ließe sich dadurch erklären, daß beim Frischkontakt Mischkristalle vorliegen, die in ihren Abmessungen ungefähr dem WS<sub>2</sub> entsprechen, während beim Gebrauch NiB<sub>2</sub> auskristallisiert. Da diese Befunde jedoch im krassen Gegensatz zu Röntgenanalysen stehen, bedarf es weiterer Untersuchungen in dieser Richtung, bevor bestimmte Aussagen gemacht werden können.

Weitere Planung:

Die bisher nur an einzelnen Proben angestellten Elektronenbeugungsversuche müssen auf eine Reihe weiterer frischer und gebrauchter Kontakte der verschiedensten Zusammensetzung ausgedehnt werden zur Erreichung des gesteckten Zieles, einen Zusammenhang zu finden zwischen dem strukturellen Aufbau von Hydrierungskontakten und ihrer Aktivität. Durch genaue Berechnungen von Gitterkonstanten und Teilchengrößen und im ständigen Vergleich mit Röntgenanalysen wollen wir Korralagen und Oberflächensstrukturen studieren. Auch sollen an den Kontakten Gase adsorbiert und eventuelle Veränderungen der Oberflächenschichten ermittelt werden.

ggs. Brode

Frl. Dr. Horing

Die Verwendung von Molybdän- und Wolframsulfid  
als Katalysatoren für die Druckhydrierung. (39)

Als katalytische Verfahren eingehend untersucht und in die Technik eingeführt wurden, machten sich die Vergiftungserscheinungen der Katalysatoren als Störungsquelle bemerkbar. Große Bedeutung erlangte dieses Problem bei der Entwicklung der Ammoniaksynthese. Hier genügen schon äußerst geringe Mengen Schwefel, um den Katalysator wesentlich zu beeinträchtigen oder völlig wirkungslos zu machen.<sup>1)</sup> Auch bei anderen katalytischen Reaktionen sind durch Verunreinigungen die Katalysatoren unwirksam geworden und meist waren es Schwefel oder Schwefelwasserstoff, die sich als besonders schädlich erwiesen. Bei der Naphthalinhydrierung erlahmte beispielsweise das als Katalysator verwendete Nickel sehr schnell.<sup>2)</sup> Selbst die reinsten Handelsprodukte liessen sich mit Hilfe von Platin nicht hydrieren, da sie noch 0,25 % Schwefel enthielten. Erst nach gründlicher Vorraffination konnte die Hydrierung des Naphthalins technisch vorgenommen werden.<sup>3)</sup>

Als daher Bergius daran ging, seine grundlegende Beobachtung dass sich Kohle und schwere Öle durch Erhitzen mit Wasserstoff unter hohem Druck in leichte Öle überführen lassen, in die Praxis überzuführen, setzte er voraus, dass die technische Ausgestaltung ohne Verwendung von Katalysatoren vor sich gehen müsste.<sup>4)</sup> Er sagt, dass die technische Anwendung der bekannten Hydrierungsart, bei der man in Gegenwart eines Katalysators, wie Eisen, Nickel, Molybdän u.dgl. arbeitete, bei der Erdölhydrierung kaum möglich sei, weil das unreine Petroleum ein schnelles Nachlassen der katalysierenden Wirkung zur Folge habe und daher der Prozess viel zu kostspielig sein würde.<sup>5)</sup>

Auch Klever<sup>6)</sup> betrachtet den Schwefel bei der Herstellung von Schmiermitteln aus Teer-, Öl-, Koks- und dergl. durch Wasserstoffbehandlung unter hohem Druck als eine die Hydrierung verhindernde Substanz und empfiehlt, ihn aus den Ausgangsstoffen zu entfernen.

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

Gehalten an Schwefel begleitet sind.

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

Es zeigte sich, dass die Schwermetallsulfide ausgezeichnete katalytische Wirkung ausüben<sup>1)</sup>. Die Sulfide können für sich allein oder in Mischung auch zusammen mit Metallen, Metalloiden, z.B. As-Kohle, oder Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten, Halogeniden und dergl. verwendet werden. Auch Ammonsulfid ist als Katalysator geeignet. Unter den Schwermetallsulfiden heichnen sich die Eisensulfide durch eine starke Wirksamkeit aus.

Besonders heben sich aber die Sulfide von Wolfram und Molybdän aus der Gruppe der Schwermetallsulfide durch ihre grosse katalytische Wirksamkeit heraus<sup>2)</sup>. Anstatt die fertigen Sulfide zu verwenden, kann man auch von Sulfiten oder Sulfaten ausgehen oder freien Schwefel dem Katalysator, z.B. Metallen oder Metalloxyden zugeben.

Die Sulfide können auf verschiedene Weise, z.B. durch Behandlung der Metalle, Metalloxyde, -hydroxyde oder -halogenide mit Schwefelwasserstoff bei erhöhter Temperatur hergestellt werden<sup>3)</sup>. Es ist auch vorgeschlagen, die Schwefelwasserstoffbehandlung unter erhöhtem Druck auszuführen<sup>4)</sup>. Man kann auch bei Verwendung höherer Drücke die Schwefelung in Gegenwart von Wasserstoff ausführen<sup>5)</sup>.

Es hat sich gezeigt, dass die Sulfide hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit Unterschiede aufweisen. Werden die Metallsulfide beliebiger Herkunft mit Schwefel oder sauerstofffreien flüchtigen Schwefelverbindungen behandelt, so zeigen sie eine erhöhte Wirksamkeit<sup>6)</sup>.

Diese Sulfide unterscheiden sich von den bisher bekannten, weniger wirksamen Verbindungen dadurch, dass sie mit Schwefel völlig abgesättigte Verbindungen darstellen, die keine Spur Sauerstoff enthalten. Bei der bekannten Herstellungsweise von Sulfiden aus Metallen

oder Metalloxyden durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelwasserstoff werden Katalysatoren von gleicher Wirksamkeit nicht gewonnen, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass die so hergestellten Verbindungen stets noch kleine Mengen Sauerstoff enthalten. Es ist mit den bekannten Katalysatoren z.B. nicht möglich, organische Schwefelverbindungen in Gasen so weitgehend zu ersetzen. Methanol in so hohen Ausbeuten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff herzustellen, Kohlenwasserstoffe so leicht zu dehydrieren, ungesättigte Verbindungen so vollkommen zu hydrieren und viele andere katalytische Reaktionen, insbesondere auch die Druckhydrierung von Kohle, Ölen u. dgl. in so vorteilhafter Weise durchzuführen, wie das mit den gemäss vorliegender Erfindung hergestellten Katalysatoren möglich ist. Nach dem Beispiel des Patentes (DAP 686 456) erhöht sich die Benzolabgabe bei der Erdölmittehydrierung ~~von 58 % auf 65 %~~ mit nachgeschwefeltem  $W_2$  gegenüber käuflichem  $W_2$  von 58 % auf 65 %.

Eine besonders gute katalytische Wirksamkeit besitzen die Sulfide, die über die Sulfosäure hergestellt sind. Die Sulfosäure können thermisch oder mit Hilfe von Säuren zersetzt werden. Die I.G. besitzt Priorität für die durch thermische Zersetzung der Sulfosäure gewonnenen Sulfide<sup>12)</sup>, während die durch Zersetzung der Sulfosäure mit Säure hergestellten Sulfide als Katalysatoren für die Druckhydrierung und Phenolreduktion von Tropsch auf der 3. Internationalen Kohlekongress in Pittsburg veröffentlicht wurden<sup>13)</sup>. Allerdings besitzt die Standard Oil für die von Tropsch veröffentlichte Arbeitsweise ein deutsches Patent<sup>14)</sup>, zur das die I.G. die ausschliessliche Lizenz in Deutschland besitzt.

Für Herstellung von Sulfiden, die mehrere Metalle enthalten, werden vorteilhaft die Sulfosäure mit Schwermetallverbindungen in Lösung oder Suspension in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, wie Säureamiden, Säurechloriden, Aminosäuren, Keton Säuren, Aminen etc. umgesetzt<sup>15)</sup>.

Man kann derartige Sulfidgemische auch durch Erhitzen trocken hergestellter Gemische von Ammonsulfosäuren, die Metalle der 6. Gruppe im Säurerest enthalten, mit feinverteilten, aus den Carbonylen gewonnenen Metallen der Eisengruppe auf Temperatur oberhalb 300° herstellen<sup>16)</sup>. Nach dieser Herstellungsweise wird der öfters verwendete Nickel-Wolfram-Katalysator in folgender Weise hergestellt:

Nickel, das durch thermische Zersetzung von Nickelcarbyl hergestellt ist, wird mit Ammoniumsulfowolframat im molaren Verhältnis 1:2 in der Kugelmühle innig vermischt und bei 100 bis 450° im Wasserstoffstrom 2 bis 3 Stunden bis zum Nachlassen der Ammoniakentwicklung behandelt. Das Pulver wird im Wasserstoffstrom abgekühlt und geförnt.

Bei Verwendung eines derartigen Katalysators erhält man aus einem Steinkohlensumpfbensin mit 7% aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Bensin mit 57% aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Wird dagegen ein durch Schwefelung von feinverteiltem, aus den Carbylen hergestelltem Nickel und Wolfram erzeugtes Sulfidgemisch als Katalysator verwendet, so erhält man nur 51% aromatische Kohlenwasserstoffe.

Stellt man das Sulfidgemisch aus Ammonsulfowolframat und Nickelchlorid im Wasserstoffstrom bei 450° her und verwendet es als Katalysator, so erhält man nur 49% aromatische Kohlenwasserstoffe.

Der Nickel-Wolfram-Katalysator hat sich besonders für die Diisobutylhydrierung ausgezeichnet<sup>17)</sup>.

Unter den Sulfidgemischen seien noch die schwach hydrierend wirkenden Sulfide in Verbindung mit einer weniger grossen Menge stark hydrierend wirkender Sulfide zu erwähnen<sup>18)</sup>. So wird z.B. vorwiegend ein Katalysator verwendet, der aus 85%  $W_2$  und 15%  $FeS$  besteht. Die Vorteile dieses Katalysators bei der Phenolreduktion gegenüber reinem  $W_2$  und  $FeS$  sind folgende:

Katalysator	$W_2$	$FeS$	85% $W_2$ 15% $FeS$	15% $W_2$ 85% $FeS$
Prozente von neutralem Öl	100	80	98	99
Prozentsgehalt des neutralen Öls an aromatischen Kohlenwasserstoffen	3	27	5	66

Es sei noch auf eine Herstellungsweise für aktive Sulfide der Metalle der 6. Gruppe von der Standard Oil verwiesen<sup>20)</sup>. Hiernach werden wenig aktive Oxyde dieser Metalle in Fluorwasserstoffsäure oder Phosphorsäure derart gelöst, dass die Lösung ungefähr 1-4% Säureüberschuss enthält. Aus dieser Lösung wird dann mit Schwefelwasserstoff oder einer Ammonsulfidlösung das Sulfid gefällt.



Die Sulfide können - wie aus allen Veröffentlichungen hervor geht - auch auf Träger, wie Bleicherde, Tonerde, aktive Kohle etc. angeordnet sein. Diese Träger können nun einer besondere Vorbehandlung unterzogen werden. So können sie mit Säure, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder organischen Säuren bespritzt oder gespritzt<sup>21)</sup> oder mit Halogen oder Halogenwasserstoff beladen werden<sup>22)</sup>. Die katalytisch wirksamste Trägersubstanz besteht aus einer Kieselsäurehaltigen Masse, z.B. Bleicherde, die mit Fluor oder Fluorwasserstoff vorbehandelt ist<sup>23)</sup>. Der beste Katalysator für die Gasphasenhydrierung, der in der Großtechnik Eingang gefunden hat, besteht aus einer HF-behandelten Bleicherde, die mit etwa 10 %  $H_2$  versehen ist. Mit diesem Katalysator erhält man aus einem durch Druckhydrierung von Braunkohle gewonnenen Benzin bei 425° und 200 atm Wasserstoffdruck 60 % Benzin (-185°), während bei Verwendung des gleichen, nicht vorbehandelten Trägers nur 40 % Benzin (-185°) anfallen. Bei der Ausführung der Druckhydrierung mit diesem Katalysator hat sich weiterhin gezeigt, dass es gelingt, die Bildung des Methans zugunsten der höheren gasförmigen Kohlenwasserstoffe weitgehend zurückzudrängen. Es ist daher diese Arbeitsweise für die Herstellung grosser Mengen Propan und Butan geeignet<sup>24)</sup>.

Zu erwähnen wäre noch, dass man bei der Verwendung der Sulfide die Spaltung zugunsten einer Ausbeutesteigerung an wasserstoffreichen Produkten, deren Siedekurve in den Grenzen des Ausgangsstoffes verläuft, zurückdrängen kann, wenn man die Druckhydrierung in Gegenwart von Schwermetallsulfiden und unter Zusatz einer geringen Menge basisch wirkender Stoffe, insbesondere von Ammoniak oder Ammoniak bildenden Stoffen, ausführt<sup>25)</sup>.

Nachdem die I.B. bereits 1925 die Verwendung von Molybdän- und Wolframsulfid als Katalysatoren für die Druckhydrierung und die Verwendung eines Schwefelwasserstoff enthaltenden Wasserstoffes als Hydriergas zum Patent angemeldet hat und am 31.3.1926 erstmalig veröffentlicht hat<sup>26)</sup>, wurde von Varga am 13.6. und 20.12.1928 ein ähnliches Verfahren angemeldet. Die Patente sind auf eine Arbeitsweise beschränkt worden, nach der zwecks Wirkungssteigerung der Molybdän- und Wolframbkatalysator für jedes Ausgangsmaterial durch Vorversuche die für den Effekt günstigsten, zwischen 1-15 % liegenden Mengen Schwefelwasserstoff (bezogen auf die zu hydrierenden Stoffe) ermittelt und dieses Mengenverhältnis während des Prozesses konstant erhalten wird.

An einem Beispiel mit  $\text{MoS}_2$  wird das Verfahren zur sulfidische Katalysatoren erläutert:

Ein Mittelöl aus Ilveratheröl wurde unter Verwendung von Molybdänsulfid als Katalysator unter 200 atm bei  $450^\circ$  mit strömendem Wasserstoff zu Benzolhydriert. Es wurden unter Einhaltung gleicher Arbeitsbedingungen vier Hydrierungen mit verschiedenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Hydriergefäß durchgeführt. Wie nachfolgende Tabelle zeigt, betrug die Benzolausbeute in Voluiprozenten

% S	Benzol Vol. %
4,9	60,6
6,2	73
7,1	85
12,0	60

Das gleiche Verfahren ist auch für die Naphthalinhydrierung geschützt.<sup>28)</sup>

Um ein Hydriergas mit der auf Grund der Vorversuche ermittelten Schwefelwasserstoffkonzentration aus dem Kreislaufgas zu gewinnen, wird dieses partiell entspannt, so dass ein wasserstoffreiches Gasgemisch entsteht, das Schwefelwasserstoff in solcher Menge enthält, dass hierdurch die Einstellung und Aufrechterhaltung der zur Wirkungssteigerung des Katalysators erforderlichen Schwefelwasserstoffkonzentration möglich ist. Diese Arbeitsweise ist weiterhin darauf eingeschränkt worden, dass das so hergestellte Gasgemisch unter Vorsicht auf Zwischenbehandlung, wie Entfernung von Kohlenwasserstoffen, in das Hydriergefäß zurückgeführt wird.<sup>29)</sup>

Ähnliche Arbeitsweisen würden von der I.G. unter Schutz gestellt. So wird beispielsweise der Katalysator dem zu hydrierenden Ausgangsstoff vor der Aufheizung und die die katalytische Wirksamkeit erhöhende Substanz, wie Schwefel enthaltende Substanzen, nach der Aufheizung zugegeben.<sup>30)</sup>

Im Anschluss an die Verfahren von Varga zur Erzielung der größten Wirkungssteigerung der Katalysatoren hat die I.G. eine Arbeitsweise patentiert, wonach die erforderliche Schwefelmenge nur von Zeit zu Zeit zugegeben wird und die Zwischenzeiten, in denen nur wenig oder gar kein Schwefel zugegeben wird, solange ausgedehnt werden, bis bzw. kurz bevor die durch die vorhergehende Schwefelzugabe erzielte Wirkungssteigerung des Katalysators abfällt.<sup>31)</sup>

In den jüngeren und in den alten Patenten der I.G. handelt es sich meist um kleinere Schwefelmengen als bei Warga, d.h. unter 1,5%

Interessant sind die Arbeiten der (1933) aus den Jahren 1931-1936. Ipatieff und Grosse haben für die raffinierende Hydrierung bei gewöhnlichen und unter hohem Druck Sulfomolybdate und -wolframate verwendet. Lösliche Sulfomolybdate haben sie durch Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff auf Molybdatlösungen oder von löslichen Sulfiden auf MoS<sub>2</sub> hergestellt. Unlösliche Sulfomolybdate werden durch Zugabe einer Lösung von Alkali- oder Erdalkalisulfomolybdat zu einer Metallsalzlösung oder umgekehrt erzeugt.

Es ist besonders bemerkenswert, dass in der ersten Arbeit von Grosse Natrium-, Kalium-, Lithium- und Cäsiumsulfomolybdate erwähnt sind. Diese wurden hergestellt durch Erhitzen von MoS<sub>2</sub>, eines Alkalimetallcarbonates, Schwefel und Holzkohle. Auch die Oxy-sulfomolybdate werden verwendet. So wird z.B. Dioxysulfomolybdänsäure durch Behandlung einer konzentrierten Molybdätsäure mit Metallsulfiden bei niedriger Temperatur oder durch Behandlung von Trimolybdaten mit frisch hergestellten Hydrosulfiden bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Auch hier werden die Oxy-sulfomolybdate und -wolframate erwähnt.

Weiterhin wird die Verwendung eines aus Alkalimetallaluminaten und einem Metallsulfid bestehenden Gemisches als Katalysator erwähnt. Besonders wird ein aus 85-95 % Kobaltsulfomolybdat (CoMoS<sub>4</sub>) und 5-15 % Natriumaluminat bestehender Katalysator empfohlen. Bei der Raffination eines Benzins bei 17,5 atm und einer Temperatur von 250° bzw. 315° erzielt man ein Benzin mit folgenden Eigenschaften:

	nach der Behandlung	vor der Behandlung
Farbe, Saybolt	18	30
mg gum (Kupferschaltentest)	225	10
Schwefel	0,35	0,09
Oktanzahl	75	74

Ähnliche Ergebnisse werden mit einem aus Metalloxyden, Sulfomolybdaten und Aluminaten, z.B. 65 % Eisensulfomolybdat, 10% Nickeloxyd, 10 % Natriumaluminat und 15 % Infiltriererde bestehenden Gemisch erhalten.

Anl: Literaturverzeichnis

Literaturverzeichnis

870

- 1) Bernthsen, Zeitschr. f. angewandte Chemie 1913 Bd. 10, 8, 10  
DRP 854 544 und 863 612 (BASF)
- 2) DRP 324 861 der Tetralin-Gesellschaft  
Willstätter, Matt & King: Berichte 1912, 45, 1474  
1913, 46, 554.
- 3) DRP 899 012, 924 862 und 924 863
- 4) Holdermann, Zusammenstellung vom 27.3.1939
- 5) Bergius DRP 304 348
- 6) Klever DRP 301 773 B.2.7.61
- 7) I.G. DRP 619 739, 633 189, 664 563
- 8) I.G. DRP 608 466, 609 538, 643 141, 657 703
- 9) I.G. DRP 670 717 (O.S. 5851)
- 10) I.G. F.P. 247 564, F.P. 729 913;  
Bat. F.P. 348 243, F.P. 754 864
- 11) F.P. 616 237
- 12) DRP 685 371, 589 968  
B. Zusammenstellung über die Verwendung eines über das  
Sulfobenzol erzeugten Sulfids als Katalysator für die  
Druckhydrierung vom 6.3.1943.
- 13) Fuel 1932, 8, 61
- 14) Standard Oil DRP 703 736
- 15) I.G. DRP 693 985
- 16) DRP 725 604
- 17) S.Z. 10 035
- 18) Ost.P. 157 112, auf Deutschland erstreckt
- 19) DRP 686 456
- 20) A.P. 1 948 408
- 21) DRP 603 763
- 22) DRP 709 940
- 23) DRP 639 925
- 24) DRP 725 740

871

- 25) DRP 699 210
- 26) HolB.P. 392 018
- 27) Degussa: DRP 699 762, 671 884, Unt.P. 133 142
- 28) Degussa: DRP 653 245
- 29) Degussa: DRP 646 936, Unt.P. 136 670
- 30) I.G. DRP 660 074
- 31) I.G. DRP 711 470
- 32) siehe 29) und 30) und F.P. 668 668
- 33) UOP A.P. 2029 100, 2037 781, 2037 791, 2145 657.

8/2  
Die Verwertung eines über das Sulfidale erhaltenen  
Sulfids als Katalysator für die Dreihydroxyphenol

Vorbereitung

1970 hat Foggan für die Reduktion und Hydrierung von Phenol  
Aen mit Wasserstoff unter Druck als Katalysator ein Molybdäntrioxid  
verwendet, das über das Wolframsulfid in folgender Weise hergestellt  
war: Aus einer Ammoniumsulfatlösung wurde in Gegenwart von Ammonium  
mit Schwefelwasserstoff Ammoniumsulfid erhalten. Aus diesem wurde  
dann durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff Molybdäntrioxid erhalten,  
das gewaschen und in Vakuum bei 60° getrocknet wurde. (Molybdän  
48,9 % Mo und 49,9 % S (siehe Elementaranalyse 21.10.1930) 190/1).

Über das gleiche Thema sprach Foggan auf der Jahresversammlun-  
gen Kohlenkonferenz in Pittsburgh am 16.-21. November 1931 (veröffent-  
licht in Fuel XI (1932) 61). Angeregt durch die Patente der I. G. hat  
er eine Reihe von Katalysatoren untersucht. Neben den bereits oben  
geschilderten, über das Sulfidale gewonnenen Molybdäntrioxid, hat er  
die Phenolreduktion auch mit einem durch Leirichtung von Ammonium-  
wolframat hergestellten Wolframsulfid angedeutet und hat zu dem  
Ergebnis, dass Molybdän als Oxid und Sulfid ein ausgezeichneter  
Katalysator für die Reduktion von Kresol zu Kohlenwasserstoffen ist.  
Wolframsulfid besitzt sogar eine noch bessere katalytische Wirkung,  
während Wolframsäure nicht in allen Fällen als Katalysator geeignet  
ist.

	Temperatur	Anfangs- druck	Hochst- druck	End- druck	Flüssigkeit %	Phenol %
	60	410	410	210	6	6
MoS <sub>2</sub>	465	87	193	22	75	3,8
W <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	465	90	230	40	71	19,7
MoO <sub>3</sub>	465	93	224	23	82	3,9
WO <sub>3</sub>	465	85	250	77	10	62

Die Versuche sind mit einem technischen Erfolgsgleichnis im  
einen rotierenden Autoklav mit 5 % gepulvertem Katalysator durch-  
geführt.

214230

Prepech berichtet dann über seine Versuche mit einer 20-210° siedenden Gasöl aus technischem Rohöl von Rohöl, dass diese Versuche sich in dem gleichen Ausmaß bei 410° und einer Stunde Behandlungszeit bei dieser Temperatur ausrichteten. Der Katalysator ist auch in fein verteiltem Zustand verwendet worden. Von den Sulfiden der Gruppe sind folgende angewandt:

- 1.) Ammoniumsulfid: Dieses ist während der Reaktion in Sulfid übergegangen.
- 2.) Ammoniumsulfid ist im Wasserstoffstrom auf 300° erhitzt worden. Das erhaltene Sulfid war kristallin.
- 3.) Kristallisiertes Ammoniumsulfid ist mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Produkt ist dann mit Wasser gewaschen und bei 60° im Vakuum getrocknet worden.
- 4.) Ammoniumsulfid ist mit verdünnter Salzsäure gewaschen das gefällte Sulfid gewaschen und durch Erhitzen in Gas getrocknet.

Bei diesen Versuchen sind folgende Ergebnisse erzielt worden:

Katalysator	Druck			Ausbeute		Verlust	-30° Siedep.	-70° Siedep.
	atm	atm	atm	Flüss. %	Gasform. %			
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>	80	195	61	65,8	4,9	0,7	33,9	62,9
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> mit H <sub>2</sub> gesättigt	79	178	66	61,2	8,9	0,9	32,9	59,8
MoS <sub>2</sub>	79	180	60	69,8	5,5	0,5	49,9	50
WS <sub>2</sub>	80	184	57	69,7	5,8	1,2	46,4	64,4

Im Schlusse seiner Ausführungen berichtet Prepech noch kurz über die Spaltung von Paraffin mit Molybdänsulfid gegenüber der spaltenden Druckhydrierung ohne Anwendung eines Katalysators.

**11b.**

Es zu gleicher Zeit als Trypan seine Katalytischen-  
 Versuche mit einem durch Sauerstoffierung von Sulfoxidol erhaltenen  
 Molybdämsulfid in der Sauerstoffierung verdrängte (12.11.1935)  
 wurden bei und die ersten Versuche mit einem Wolframsulfid, das durch  
 thermische Sauerstoffierung des entsprechenden Sulfoxidol hergestellt ist  
 ausgeführt. In 11.1.1936 ist dann die Verwendung von Molybdämsulfid  
 als durch Sauerstoffieren von Sulfoxidol hergestelltes Sulfid als Katalysator  
 für katalytische Sauerstoffierung insbesondere zur Gewinnung von Kalium-  
 ungesättigten durch Druckverlebung und Erhitzen nachfolgender  
 Stoffe zum Patent angemeldet worden und durch das 128 699 872 ge-  
 schützt. (Erste Veröffentlichung durch F. V. 788 III am 13.7.1936).

Nach der Beschreibung des Patenten werden die Sulfoxidol-  
 Ammoniumsulfidformate bei erhöhter Temperatur z.B. bei etwa 200°  
 in Sauerstoffstrom in Sulfidformate, Ammoniak oder Kohlenwasserstoffe  
 in der entsprechenden Sulfid umgewandelt. In bei der Herstellung des  
 Ammoniumsulfidformates auch schwebel krytall entstehen es durch  
 man bei der Herstellung mit sich erhaltenden Wasser durch katalytische  
 kann bei erhöhter Temperatur, z.B. 200°, durch Nachbehandlung mit  
 Schwefel oder schwefelhaltigen flüchtigen Schwefelverbindungen, wie  
 Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, in ungesättigte Sulfid-  
 bzw. Polyulfid übergeführt werden. Diese Umwertung lässt sich auch  
 in einem Arbeitsgang ausführen, indem man den oben genannten Sulfid  
 schon bei der Herstellung der Sulfoxidol Schwefelkohlenstoff oder Ammoniak  
 freie flüchtige Schwefelverbindungen zugeibt. Da die Bildung der Sulfid-  
 sulfide gleich von vornherein zu vermeiden, führt man die Herstellung  
 der Sulfoxidol unter solchen Bedingungen aus, dass diese letzteren  
 weitgehend zurückgedrängt wird. Dies erreicht man durch eine möglichst  
 hohe Konzentration der flüchtigen Schwefelverbindungen und gegebenen-  
 falls auch durch geeignete Wahl der Temperatur und des Druckes. Die  
 Herstellung eines von Crystallen möglichst freien Ammoniumsulfid-  
 formates man z.B. auch durch Ausfrieren, dass eine Lösung von Am-  
 moniumsulfid in einem gegebenenfalls unter Druck stehenden Behälter  
 der mit Schwefelwasserstoff gefüllt ist, in seinen Verteilungsmitteln  
 einer Flüssigkeit eingesperrt wird, wobei der verbleibende Schwefelwasser-  
 stoff kontinuierlich ersetzt wird. Die sich bildende Ammoniumsulfid-  
 formate wird an Boden des Gefäßes abgelassen und unter  
 Luftabschluss in eine ebenfalls unter Schwefelwasserstoffdruck stehende