

in Kristallstruktur geleitet. Das Ammoniumchloridwasser 1900
 sich Formeln in der Folge herstellen, dass man die Ammoniumchlorid-
 wasser in einer mit Filterpapier, (z.B. Maschpapier) getriebenen
 Kolonne geschmeidig, in beheiztem, mit einer flüchtigen Substanz,
 verpacktem, z.B. Natriumacetat, in Berührung bringt, die durch
 die Ammoniumchloridwasserbildung wird, die oben beschrieben, in
 eine Kristallstruktur geleitet.

Das Sulfit wird nach dem Beispiel des Tantal in folgender
 Weise erzeugt:

In eine Mischung von 1 kg Wolframsäurehydrat in 10 Litern
 Ammoniumwasser von der Dichte 0,970 wird Sauerstoffwasserstoff
 bis zur Sättigung eingeblasen, das immerzu stehen schäumen
 sich die gut ausgebildeten, gelblichen Kristalle des Ammonium-
 sulfidwolframs ab, das bei der Erhitzung des Sauerstoffwasser-
 stoffs ist darauf zu achten, dass sich kein Wasser
 Ammoniumchloridwasser abzuscheiden, was nicht zu vermeiden
 kann, wenn die Temperatur der Lösung zu hoch wird, was
 leicht zu vermeiden ist, wenn man die Temperatur auf 70°C
 im Grad von Ammoniumchloridwasserstoff einstellt, Ammonium-
 sulfidwolframs wird in Vakuum getrocknet und im verdünnten
 Wasserstoff oder Kohlenstoffdioxid bei 300 erhitzt. Man
 erhält so ein vollkommen sauerstoffreies Wolframsulfid in
 schön ausgebildeten Kristallen.

Bei der Untersuchung der zur Masse 1000 erzeugten Wolfram-
 sulfide wurde gefunden, dass man ein metastabiles Kristallin
 Ammoniumsulfid durch Behandlung mit Sauerstoffwasserstoff in
 Wolframsulfid überführen kann, das pseudomorph mit der entsprechenden
 Ammoniumsulfid ist, während das gewöhnliche Wolframsulfid
 hexagonal-rhomboedrische Kristallform hat. Die röntgen-chemische
 Untersuchung zeigt, dass das pseudomorphe Wolframsulfid zwei ein-
 zelne Gitter besitzt, aber Störstellen aufweist. Durch Ein-
 wirkung von Wasserstoff lässt sich das gesamte Wolfram in ein
 pseudomorphes, klar aussehendes Wolframsulfid, das schon vorher im
 Ammonium, unter Umständen genügt auch eine thermische Verwitterung
 1-2 stundenlang ebenfalls bei einer möglichst niedrigen Temperatur
 und verhältnismäßig langer Behandlungsdauer auszuführen ist. Die
 thermische Verwitterung kann auch in Gegenwart von Wasserstoff, Kohlen-
 stoff, Stickstoff etc., ausgeführt werden.

In manchen Fällen bietet es sich besonders Vorteil, die so
 hergestellten pseudomorphen Wolframverbindungen in andere Ver-
 bindungen überzuführen. Diese zeigen dann ebenfalls eine hohe metastabile
 Verwitterung, so kann man z.B. das aus rhombischer Wolframsäure her-

gestaltete pseudomorphe Wolframsäure (Einkristalline) werden unter
drückt) durch Schwefelwasserstoff in amorphes Wolframsäure
umgewandelt.

Die wesentliche Wirkung der pseudomorphen Verbindungen läßt
sich vielleicht dadurch erklären, dass sie durch die hohen Kristall-
gitterspannungen das Auftreten katalytisch wirksamer Zentren
begünstigen.

Die Verwendung derartigen pseudomorphen Wolframsäure
als Katalysator für katalytische Reaktionen, insbesondere für die
Druckhydrierung und -erzeugung, wurde am 19.4.1931 dem Pat. abge-
mietet und durch D.P. 567 950 unter Schutz gestellt.

Nach dem Beispiel des Patents wird das pseudomorphe Sulfid
wie folgt hergestellt:

Wolframsäurehydrat wird in einem Ammoniumsalz bei 90° C. zur
Lösung, aus dieser Lösung kristallisiert ein pseudomorphes
Ammoniumsulfid. Dieses wird mit trockenem Wolframsäure-
hydrat unter verdünntem Druck in einem Lege bei
100° C. zum Sulfid umgewandelt. Man erhält ein pseudomorphes
Sulfid, das die gleiche pseudomorphe
Kristallform hat wie das Ammoniumsulfid.

Bei Verwendung dieses Sulfids wird zur einer Erfindung
bei 400° C. und 200 atm Wasserstoffdruck (5 % Benzol erzeugt), während
man bei Verwendung eines aus andere Weise hergestellten hexagonal-
rhombischen Wolframsulfids nur 20 % Benzol erhält.

Zur Herstellung von Sulfiden, die mehrere Metallverbindungen
enthalten, werden vorab die Sulfosalze mit Schwermetallverbin-
dungen in Lösung oder Suspension in Wasser oder organischen Lösung-
smitteln umgesetzt.

Die Sulfosalze werden mit Verbindungen von Schwermetallen (z.B.
1. bis 6. Gruppe, wie z.B. den Halogeniden, Sulfaten, Nitraten, Oxiden,
Carbonaten von Kupfer, Silber, Zinn, Zinn, Zinn, Zinn, Vanadin, Calcium,
Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt usw. in Form
ihrer wässrigen Lösungen oder Suspensionen zusammengebracht. Als be-
sondere vorteilhaft hat sich die Verwendung von organischen Lösung-
smitteln, wie Sulfoniden (z.B. Pyrenidin), Sulfonchloriden (z.B. Acetyl-
chlorid), Ammoniumcarbonat, Natrium, Kalium, Ammonium, Aldehyd,
den Estern, Nitroverbindungen u.dgl. erwiesen.

Zur Herstellung des Katalysators werden a) b) sowohl das Sulfid als auch die Metallverbindung in einem oder zwei der genannten Lösungsmittel ganz oder teilweise bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur gelöst. Beide können beim Erhitzen von einem Lösungsmittel unter Erhitzung oder beim und schließlich einer Flüssigkeit der Schwefelverbindung, insbesondere von Schwefelkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff, bei 0 Grad Celsius oder erhöhter Temperatur und gleichzeitig oder erhöhtem Druck zur Verfügung gestellt. Hierbei fällt ein Sulfid aus, das weit oder mehr Metalle enthält, als wird beispielsweise ein Sulfid aus einer Mischung von einem oder mehreren Schwefelkohlenstoff in Cyclohexan und die andere Katalysator in Aceton gelöst enthält, ein aus Kobaltwolframat und einem des Sulfid hergestellt. Man kann auch Lösungen oder Suspensionen in einem oder mehreren mehr als zwei Metallverbindungen und, wenn ein Sulfid aus gelöst bzw. suspendiert sind, miteinander versetzen.

Die entstandenen Sulfide werden verflüchtigt getrocknet und mit Gasen, wie Wasserstoff, flüchtigen Schwefelverbindungen o.ä., bei erhöhter Temperatur bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck nachbehandelt.

Die Verwendung dieser Katalysatoren für die Ausführung katalytischer Reaktionen ist in D.P. 693 909 vom 21.1.1934 unter Schutz gestellt.

Beispiel 1/ Standard Oil

In P.K. 745 460 vom 21.11.1931 (veröffentlicht 11.5.1933) hat die Standard Oil die Verwendung eines Kobaltwolframs als Katalysator für die Hydrierung beschrieben, das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Suspension von Ammoniumsulfid, Behandlung des Sulfids mit Wasserstoff bei 300-350° und gegebenenfalls Nachbehandlung mit Schwefelwasserstoff hergestellt ist. Es wurden keine weiteren Analysenmessungen angegeben und die hellste Lösung zurückgelassen, da unsere Analyse vorliegt und generell abgefasst ist.

Während die Verbindung Wolframsulfid, das durch thermische Reduktion des Sulfids hergestellt ist, ein Katalysator verwendet haben, wurde die Standard Oil Verfahren mit Kobaltwolframsulfid durch, das durch Reduktion des Sulfids mit Wasserstoff ist.

Diese Arbeitweise hat die Standard 012-ur 24.01.1974 zum Patent eingeleitet, verpat. aus DMR 70) 750, für das wir ausschließliche Lizenz besitzen, jeweils ist).

Hiernach werden die Sulfide der Metalle der 5. Gruppe (insbesondere des Molybdäns) aus den entsprechenden in Wasser löslichen oder teilweise löslichen oder feinverteilten Sulfidverbindungen durch Säuren ausgefällt und nachher im Gegenwart eines nicht oxydierenden Gases, insbesondere von Wasserstoff, erhitzt und als Katalysator für die Hydrierung oder Dehydrierung verwendet.

Zur Herstellung des Katalysators wird nach der Beschreibung des Patentes u.B. eine Ammoniumsulfid-Lösung mit Ammoniumsulfid behandelt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur einwirkend genügend hoch ist, um eine möglichst weitgehende Lösung der entsprechenden Ammoniumsulfid-Lösung zu erreichen, und dass die andererseits nicht so hoch ist, dass Ammoniak oder Schwefelwasserstoff in großem Masse aus der Lösung entweichen. Aus demselben Grunde ist es vorteilhaft, unter erhöhtem Druck zu arbeiten. Aus der Lösung einer Ammoniumsulfid-Verbindung werden durch Zugabe von Säuren vollständige Säure mit Konzentration, u.B. von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Phosphorsäure oder Mischungen von zwei oder mehreren Säuren die entsprechenden Sulfide ausgefällt. Dabei ist die Verteilbarkeit, das Aufsteigen der Lösung durch Verwendung von Kühlmitteln zu vermeiden. Anstelle einer Lösung der als Ausgangsstoff dienenden Sulfidverbindungen kann auch eine Suspension dieser Stoffe im Wasser verwendet werden. Die ausgefallenen Sulfide werden zweckmäßig durch Waschen von Verunreinigungen befreit und dann in Gegenwart eines nicht oxydierenden Gases, wie Stickstoff, Kohlenwasserstoff oder vor allem Wasserstoff zur Temperaturen über dem 200-375° erhitzt. Es ist zweckmäßig, dabei solche Temperaturen zu wählen, die zum mindesten so hoch sind, wie die für die beschriebene Hydrier- oder Dehydrierreaktion notwendigen Temperaturen, verteilbar 20-100° höher, u.B. 550-600° oder höher.

In den Beispielen ist lediglich die Herstellung von Molybdänsulfid beschrieben:

244 g Molybdänsulfid werden langsam zu 1400 cm³ einer wässrigen Lösung von Ammoniumsulfid mit einem Gehalt von ungefähr 12 Gewichtsprozent Schwefelwasserstoff und ungefähr 8 Gewichtsprozent Ammoniak zugegeben und bei Temperaturen unter 50° in Lösung gebracht. Diese Lösung wird dann mit

1000 ppm einer sauren Schwefelsäure verdünnt, wobei Molybdäntrisulfid entsteht. Der Niederschlag wird durch Erhitzen durch Dekantieren gewaschen, um so die Mutterlauge zu entfernen wie z.B. Sulfate. Im weiteren Verlauf wird er mit Wasser unter Ausschluß von Luft gewaschen. Hieraus wird er in einem Vakuumtrockenschrank bei 100°C auf ein niedrigeres Sulfid umgewandelt, bis er ein Triarsulfid enthält, das bei 100°C unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Druck in einem Schmelzofen mit einem stählernen Stativ digeriert wird, bis ein kohartverfestigter Zustand erreicht ist.

Nach den von uns angestellten Vergleichsversuchen kann das Molybdäntrisulfid, das durch Ausfällen des Sulfids aus dem Sulfosalz mit Salzen hergestellt ist, dem durch thermische Zersetzung des Sulfosalzes erhaltenen Sulfid überlegen sein.

Bei Wolfram hingegen sind die durch Ausfällen mit Säure erhaltenen Sulfide stets schlechter als die durch thermische Zersetzung des Sulfosalzes erzeugten Sulfide.

Der Reichspatentamt haben wir daher auf die Aufrechterhaltung eines technischen Erfindungscharakters unseres älteren Verpatentierten Patent DRP 688 371, in dem die thermische Zersetzung des Sulfosalzes beschrieben ist, nachzusehen, lediglich einen Vergleich mit Molybdäntrisulfid anzustellen. Demnach werden aus einem Brauchschlackenabwiesmittel bei 200 atm Wasserdampfdruck und einer Temperatur von 450°C mit einem durch Strukturzustand erhaltenen Molybdäntrisulfid 75 g bis 100°C siedendes Benzol mit 40% unter 100°C siedenden Anteilen gewonnen, während bei Verwendung eines durch thermische Zersetzung erzeugten Molybdäntrisulfids nur 65 g bis 120°C siedendes Benzol mit nur 75% unter 100°C siedenden Anteilen erhalten

Zusammenfassung

Schlüsselliegt bei noch auf die Arbeit von Franz und Kersch in Ing. Ing. Chem. Sept. 1937, S. 1012 zuweisen. In dieser ist die Gewinnung von Triarsen aus Benzol durch katalytische Kristallisation beschrieben. Hierbei wird ein Molybdäntrisulfid verwendet, das durch Erhitzen verdünnter Schwefelsäure an Ammoniumtrinitratpolymer und Erhitzen in CO₂-Atmosphäre bei 110-130°C hergestellt ist. Der Katalysator ist vor Gebrauch mit Wasserstoff behandelt, wobei die Temperatur allmählich auf 400°C erhöht werden ist. Hierbei geht das Triarsen in das Disulfid über. Als wirksamer Katalysator für diese Reaktion wird ein aus Kobaltsulfid und Molybdäntrisulfid bestehendes Gemisch angegeben.

Dr. G. G. G.

* 9 *

Übersicht

19.11.1930	Tropfen	Veröffentlichung: MoS ₂ aus Schwefelwasserstoff als Katalysator für Kohlenwasserstoffreduktion.
21. 2.1931	I.G.	D.M.P. 668 572 angemeldet: Sulfide aus thermisch hergestellten Sulfosäuren als Katalysator.
19. 2.1931	I.G.	D.M.P. 669 366 angemeldet: Feuchtkörnige Katalysatoren.
16.-21.11.1931	Tropfen	Vortrag auf F.Kohlakongress in Pittsburgh: MoS ₂ oder WS ₂ aus H ₂ S oder thermisch hergestellten Sulfosäuren als Katalysator für Bruchhydrolierung und Phenolreaktion.
21.11.1931	Bataafsche	F.P. 749 458 angemeldet: MoS ₂ aus thermisch hergestellten Sulfosäuren als Katalysator.
13. 7.1932	I.G.	Veröffentlichung unseres Verfallsulfidpatentes F.P. 728 213, angemeldet 31.1.31
14. 1.1934	I.G.	D.M.P. 693 908 angemeldet: Doppelsulfide durch Umsetzung von Sulfosäuren mit Metallverbindungen.
14. 6.1934	Standard Oil	D.M.P. 703 736 angemeldet: Sulfid aus mit Schwefelwasserstoff hergestellten Sulfosäuren als Katalysator.

Hochdruckversuche

Hochdruckversuche
1a 338

11. Mai 1949

Handwritten signature and number 881

Halbleitende Übergangskatalysatoren, besonders Wolframsulfid bei der technischen Kohlenoxydoxidation

40

40
Für die Ausarbeitung neuer katalytischer Verfahren in der Technik ~~ist es~~ *ist es* ~~erforderlich~~ *erforderlich* die besonderen Erfahrungen hervorzubringen, die bei der Bearbeitung ähnlicher Probleme gewonnen und die vorurteilsfrei mit einer gewissen Invention auf das neue Verfahren übertragen werden; andererseits wird auf dem fest fundierten Stand der Wissenschaft aufgebaut. Über die Arbeitsweise der Techniker auf dem Gebiet der Katalyse wurde schon öfters berichtet, beispielsweise von dem Titmeister der Katalyse, Alwin Mittasch, bei der Konferenz in Heidelberg 1930 in seinem Vortrag über Katalysatoren.

Inzwischen ist die Katalyse auf den verschiedensten Gebieten der Technik weiter entwickelt worden, es hat zu vielen Anwendungen, nur kurz die historische Entwicklung der Hochdruckverfahren der H_2O_2 , von Ammoniak über das Methanol zum Benzol, gestreift und dann ein besondere Fall der Benzolgewinnung mit fest angeordnetem Katalysator, mit Wolframsulfid, hier behandelt.

Die Hydrierung des Stickstoffs, bei der Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Kohlenoxyd als Gifte wirken, geschieht bekanntlich vorwiegend mit metallischen Katalysatoren der Pt-Gruppe, insbesondere dem billigen Eisen, wobei man, um diesen teuren Katalysator zu erhalten, von geschmolzenem Eisenoxyd

Handwritten notes at the bottom of the page, partially illegible due to fading and bleed-through.

ausgeht, dem zu Erhaltung der Diffusionsgeschwindigkeit, Alkali zugegeben sind, bekanntlich können auch Kohlen und Kalkstein verwendet werden, doch vertragen sie kein Alkali.

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Hierbei hatte man die Feststellung gemacht, dass oxydische Katalysatoren gegen Schwefel weniger empfindlich sind als metallische. Durch Abänderung des Katalysators und der Arbeitsbedingungen lässt sich die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff ändern (z. B. durch Alkali-Zugabe zum Kontakt, statt Methanol höhere Alkohole zu gewinnen).

Bei niedrigen Druck mit aktivierten metallischen Katalysatoren liefert die als Fischer-Tropsch-Synthese bekannte Reaktion Kohlenwasserstoffe. Diese Metallkatalysatoren sind wiederum gegen Kontaktgifte, wie Schwefel, empfindlich.

Nach der technischen Durchführung der Methanol-Synthese versuchte man, die von Bergius grundsätzlich aufgezeigte Möglichkeit der spaltenden Hydrierung von Kohlen, Steinen und Eisen unter Druck katalytisch zu lösen, weil sie ohne Katalysatoren technisch nicht befriedigte. Da die Rohstoffe Schwefel enthalten, gingen

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Handwritten note: In der Kohlenoxydhydratierung bei hohem Druck (technisch verwirklicht) stellen wir uns Temperaturen oberhalb 200° fest, dass Eisen und viele andere Schwermetalle in jeder Form, insbesondere auch in fest Form des flüchtigen Eisenearbonyls, fern sein müssen, wenn man sauerstoffhaltige Körper herstellen will, was gewisse oxydische Katalysatoren, nach wenigen Versuchen bewies sich tatsächlich, gutschon bei 1000 atm. reines Methanol und in kurze war in Einkoxyd-Chromoxyd der beste Katalysator entwickelt, der dann technisch eingesetzt wurde.

Hochdruckversuche

- 3 - 889

wir davon aus, dass nur solche Stoffe als Katalysatoren verwendet werden können, bei denen keine Beschädigung durch schwere Stoffe findet, bei denen man unter Umständen sogar von vornherein Rücksicht auf die Gefahr einbaut. Auch hier führte wieder ein Versuch einwärts. Gedanke nach einigen Versuchen am Sauerstoffoxyden und Sulfiden von Molybdän und Wolfram, in besonderen Fällen Kobalt und dann auch Eisen als Sulfid lassen sich Braunkohlensäure bei hohem Partialdruck (fast vollständig) im Benzol überführen. Diese einfache erfolgreiche Versuchreihe war der Anlass für die Inangriffnahme der Kohlenhydrierung in grossen Stil. Sie führte nach vielen technischen Rückschlägen in jahrelangen Ringen zum Leuna-Benzin und bildet jetzt die Grundlage unserer Benzol- und Ölversorgung aus den einheimischen Kohlen, Teeren und Ölen. Unter Lenkung durch das Reichsamt für Wirtschaftsausbau ist eine Produktion von Millionen Tonnen erreicht.

(Die) Ausarbeitung der katalytischen Druckhydrierung zeigte nach kurzem, dass der Prozess zweckmässig in zwei Stufen zerlegt wird. In der flüssigkeitsphase werden zur Aufspaltung höherer Kohlenwasserstoffangabestoffe fein verteilte, billige oder regenerierbare Kontakte verwendet, wobei man bewusst gewisse Kondensationsen auf den Kontakt zulässt. Sie sind beim Arbeiten mit technischen Durchsätzen unvermeidlich, da das Hydriererisengewicht der hochkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen über 450° nur teilweise aus Seiten der hydrierten Kohlenwasserstoffe abgetrennt. Hoher Wasserstoffdruck erleichtert die Abspaltung, Deshalb wird heute vielfach technisch in der Summphase bei 700 nta gearbeitet. Eine technische Einheit hat bis zu 50 cbm Reaktionsraum und ermöglicht eine Produktion von rund 5 000 t Mittelöl im Jahr aus Kohle oder mehr als das Doppelte aus schweren Ölen.

[Handwritten notes on the left margin, including a circled '3' and various illegible scribbles.]

[Handwritten notes at the top right, including '889' and other illegible text.]

in Folge von Katalysatorverlusten
 Das Mittel wird in der Gasphase mit festem Katalysator
 (in Einheiten von etwa 30 atm Reaktionsdruck) meistens bei Drücken
 von etwa 500 atm und Temperaturen von 400°C in Benzol umgesetzt.
 Die Produktion eines solchen Einheits beträgt bis zu 100 000 t
 Benzol pro Jahr. Ein wichtiges Problem beim Betrieb solcher
 Systeme ist die Beherrschung der Wärmenutzung der Reaktionen und
 damit die Einhaltung einer gleichmäßigen Reaktionstemperatur.
 Als Katalysatoren wurden zunächst Sulfide und Oxide von Metallen
 der 6. Gruppe angewandt. Ein technisch wichtiger Katalysator war
 Molybdänoxid mit Zusätzen von Zinkoxyd und Magnesiumoxyd. Für die
 Herstellung aromatischer Benzine bei höherer Temperatur dient
 auch Wolframsäure-Magnesiumoxyd. Dann wurde in einem auf besonders
 weise hergestellten Wolframsulfid ein besonders aktiver Gas-
 phase-Katalysator gefunden, der bei niedrigeren Temperaturen
 arbeitet und hohe Durchsätze, auch bei den schwer speisbaren
 Steinkohletzen ermöglicht. Wenn das Wolframsulfid auch später
 teils zur Verbesserung der Qualität der erzeugten Produkte, teils
 zur Einsparung von Wolfram sehr stark verdünnt wurde, ist es
 jetzt noch ein grundlegend wichtiger Katalysator.

Das Wolframsulfid W_2S_6 ist ein blauschwarzes, hexagonal
 kristallisierender Körper von der Dichte 7,5. Er ist praktisch in
 keinem Lösungsmittel ohne Sauerstoff löslich. Aus Röntgenaufnahmen
 läßt sich das in Diapositiv wiedergegebene Modell ableiten. Das

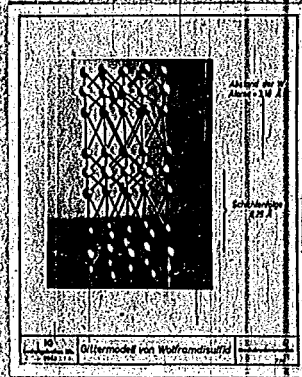


Bild 1.

Wolframsulfid kristallisiert hexagonal in einem hexagonalen Schichtgitter. Es ist isomorph mit Molybdänsulfid, dem es auch sonst in vielen Eigenschaften ähnelt. Die Bildungs-^{druck}wärme beträgt $72,4 \text{ kcal/Mol}$. Bei 1100°C tritt noch kein Schmelzen und auch keine merkliche Zersetzung ein, während bei 1200°C schon eine starke Schwefelabgabe erfolgt. Gegen Wasserstoff ist es bis zu 600°C beständig, bei höheren Temperaturen erfolgt Reduktion unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Bei der Druckhydrierung erfolgt praktisch keine Reduktion, zumal die Ausgangsstoffe Schwefel enthalten.

Zur Herstellung von Wolframsulfid sind einige Verfahren bekannt. Um es in katalytisch/aktiver Form zu gewinnen, muss das Herstellungsverfahren zu einem Körper mit grosser Oberfläche führen, die möglichst viele aktive Stellen hat. In Frage kommt u. a. eine sorgfältige Schwefelung von Amoswolfram mit Schwefelwasserstoff unter Druck bei 400°C . Für die technische Herstellung

druck

beständig

Wolframsulfid
Amoswolfram
Druckhydrierung

Op. wurde nicht im Rahmen der Vorarbeiten durchgeführt, sondern durch andere Mitarbeiter

erhalten sind, jedoch als besonders wertvoll die Ergebnisse der
Vollstündigkeit der Versuchsreihe sowie die Anwendung der

Technik dieses Verfahrens, die mit der Zeit eine
Vervollständigung wird in Wasserstoff, Ammoniak, Wasser, in Ammoniak
und Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasgemischen, sowie in
Stoffen bei erhöhter Temperatur, die mit einer
Wärme in der Höhe mit einem Überdruck von Schwefelwasserstoff
bei kleinen Überdruck (Schmelz), wobei die Kristallisation der
Ammoniumwolframat beginnt, wobei die Kristallisation
unterhalb der des Schwefelwasserstoff-Druckes die Ver-
ständigung der Kristallisation auf 100% vollzieht.

Die Bildung des Ammoniumwolframs erfolgt entsprechend
der Formel:

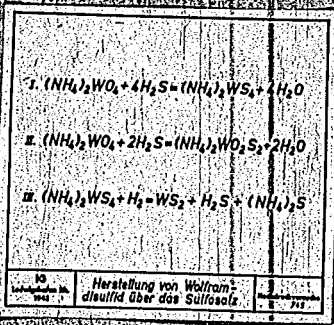


Bild 2

Durch einen ausweichenden Schwefelwasserstoff-Druck, wenn bei
dieser Lage (wegen) kein nicht der Oxidation Wolfram, das bei
Formel II entsteht. Das kristallisierte Sulfoacid wird nach dem

Hochdruckversuche

Ergebnisse von Versuchen unter hohem Druck von Wolframsulfid (WS) nach der Formel W_2S_6 in der Formel W_2S_6 und W_2S_6 in der Formel W_2S_6 sind in der Tabelle dargestellt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Die Versuche wurden durchgeführt, um die Eigenschaften von Wolframsulfid unter hohem Druck zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Die Verformung des pulverförmigen Wolframsulfids wurde in Tablettenmaschinen mit Zylinder von 10 mm Durchmesser und Höhe von 10 mm durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargestellt.

Dimension der Tablette	10mm x 10mm Höhe
Volumen	0,785 cm ³
Gewicht	2,15 g
Äußere Oberfläche der Tablette	4,7 cm ²
Anzahl der Tabletten je kg	830
Gewicht von 1 kg Tabletten	2 600 g
Tablettenoberfläche	0,39 m ² /kg
Druckfestigkeit	etwa 300 kg/cm ²
nach 1/2 Jahren Betriebsdauer	270 kg/cm ²

Abbildung 1

2

[Mun. Grube]

Schon bei der oben beschriebenen Herstellung aus Ammoniumsulfowolframat läßt sich eine für die kat. Wirksamkeit wahrscheinlich bedeutsame Beobachtung machen. Das Ammoniumsulfowolframat kristallisiert in wohlausgebildeten monoklinen Kristallen (Bild 1a). Das daraus durch die oben beschriebene thermische Zersetzung erzeugte Wolframsulfid zeigt im Mikroskop noch dieselbe kussore Kristallform (Bild 4b). Natürlich sind die Kristalle unaufröchtig geworden, aber die Umrisse sind noch deutlich zu erkennen. Es liegt offenbar eine Pseudomorphose vor.

Tatsächlich zeigt die Röntgenaufnahme, dass das Wolframsulfid bereits in der bekannten hexagonalen Struktur (Bild 7), aber in extrem kleinen Teilchen vorliegt. Während das Ammoniumsulfowolframat entsprechend seiner niederen Symmetrie ein sehr linienreiches Debye-Scherrer-Diagramm gibt, zeigt das so entstandene Wolframsulfid ein Diagramm von zunächst verbreiterten Linien, die dem hexagonalen Gitter von gewöhnlichem Wolframsulfid zugeordnet werden können. Die Zuordnung wird dadurch bestätigt, dass man durch Erhitzen auf höhere Temperaturen einen kontinuierlichen Übergang des Diagrammes erhält.

Das somit festgestellte Vorhandensein einer Pseudomorphose, die durch Entweichen von Stoffen entstanden ist, scheint für eine gute katalytische Wirkung vorteilhaft zu sein, da so ein allerfeinestes System von ^{von} außen zugänglichen Poren vorhanden ist.

Bemerkte sei, dass auch durch Druckschwefelung hergestelltes Wolframsulfid *in sehr feiner Schichtung von Hauptbestandteil und Ammoniumsulfid* ~~besteht~~ *besteht*.

Bei der Bildung des WS₂ wird trotz der Pseudomorphose wahrscheinlich ein amorpher Zustand durchlaufen, denn ein bei besonders niederen Temperaturen (250°) hergestellter Wolframsulfidkatalysator gibt keine Linien, sondern nur zentrale Schwärzung. (siehe Bild 5).

Bild 6

Der betriebemässig hergestellte Katalysator zeigt eine ganze Anzahl von Linien (Bild 6). Der betriebemässig gebrauchte Katalysator gibt ein Diagramm, dessen Linien eben merklich schwächer sind. Man sieht ^{klar} ~~klar~~, dass die im Betrieb eingetretene Einbuße an Aktivität keinesfalls allein auf Kristallvergrößerung zurückgeführt werden kann.

Druckversuche

Wolframsulfid verliert als Gaselektrolytator je nach den Betriebsbedingungen nach 1 1/2 bis 2 Jahren so viel an Aktivität, dass ein Ausbau zweckmäßig ist. Einzelne Portion wurden sogar 3 Jahre verwendet. Heute liegt ein Versuchsaufbau in der Erprobung von Katalysatoren vor, die für die Nachsynthese von Ammoniak und die Gewinnung von Ammoniak aus Luft durch die Katalysatoraktivität ist vorhanden. In gelungener Weise entspricht die Aktivität der Katalysatoren dem Grad der Ammoniakbildung. Die Katalysatoren sind in der Lage, Ammoniak aus Luft zu gewinnen. Die Katalysatoren sind in der Lage, Ammoniak aus Luft zu gewinnen. Die Katalysatoren sind in der Lage, Ammoniak aus Luft zu gewinnen.

Die für die Herstellung von Wolframsulfidkatalysatoren benötigte Ammoniumsulfidwolframat kristallisiert in wohl ausgebildeten monoklinen Kristallen. Wolframsulfid dagegen ist, wie Ammoniak, hexagonal. Bei der thermischen Behandlung des Ammoniumsulfidwolframat wird unter Entfernung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak ein Wolframsulfid erhalten, das trotz der hexagonalen Struktur bei der mikroskopischen Untersuchung nach die äußere Kristallform des Ammoniumsulfidwolframat zeigt. Es liegt eine Pseudomorphose vor. Bekannt ist, dass auch durch Druckbehandlung hergestelltes Wolframsulfid auch Ammoniumsulfidwolframat zeigt und je nach seiner Herstellung auch Ammoniumsulfid oder Wolframsulfid pseudomorph ist.

Ammoniumsulfid
Ammoniumsulfid
Ammoniumsulfid

Bild 4.

Die kugelförmigen Kristalle des Ammonsulfidwolframs sind im Wolframsulfid noch deutlich zu erkennen, die Kanten sind jedoch nicht mehr so scharf. An der Oberfläche sieht man kleine Krater, die durch das Entweichen des gasförmigen Stoffe bei der Herstellung entstanden sind. Dadurch hat das Wolframsulfid eine lockere Struktur. Seine Poren sind von außen zugänglich und es ist als Katalysator besonders geeignet.

Die Röntgenaufnahmen ^{Abb. 10} zeigen, dass das mikroskopische Bild bezüglich der Kristallform täuscht.

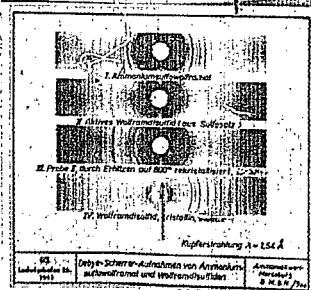


Bild 5.

Während das Debye-Scherrer-Diagramm von Ammoniumwolframat
 zahlreiche scharfe Linien enthält, gibt der daraus hergestellte
 Wolframsulfidkatalysator nur wenige verbreiterte Linien. (Er-
 setzt man das Ammoniumwolframat bei niedriger Temperatur (250°C)
 so erhält man sogar ein Diagramm ohne Linien mit dem für den
 amorphen Zustand charakteristischen Ring (nicht auf der Abbildung
 gezeigt).) Wenn man dagegen das durch Erhitzen erhaltene Wolfram-
 sulfid nachträglich auf 500°C erhitzt, so werden die Linien
 schärfer und es treten neue Linien auf, so zeigt sich, dass die
 Linien dem hexagonalen Gitter von gewöhnlichem Wolframsulfid zu-
 geschrieben werden können und damit auch den Molybdän-Linien
 entsprechen.

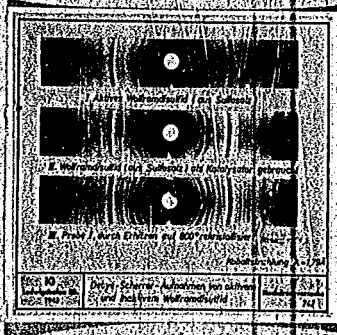


Bild 6.

Das folgende Bild zeigt nochmals den frischen aktiven
 Wolframsulfidkatalysator und zum Vergleich einen gebrauchten
 Betriebskatalysator sowie ein durch Erhitzen auf 500°C inaktiv
 gewordenes Wolframsulfid. Man erkennt, dass das durch Erhitzen
 inaktiv gewordene Wolframsulfid infolge von Rekristallisation

bedeutend schärfere Linien bekommen hat. Auch beim gebrauchten Kontakt sind die Linien etwas schärfer geworden, aber nicht in dem Maße, wie man nach der Aktivitätsschmelze hätte erwarten können.

Die Verbreiterung der Linien beim aktiven Wolframsulfid kann durch eine Verkleinerung des Kristallite sowie auch durch Störungen im Gitteraufbau verursacht sein. Da Wolframsulfid ein Schichtkristall ähnlich wie Graphit bildet, sind blattchenförmige Kristallitformen zu erwarten. Nimmt man Linienverbreiterung durch Teilchenverkleinerung an, so rechnet sich für den aktiven Katalysator eine durchschnittliche Blattchendicke von ca. $3 \cdot 10^{-8}$ cm, entsprechend etwa 3-5 Wolframsulfidschichten, während beim durch Schmelze rekristallisierten Katalysator die Kristalldimensionen etwa das Doppelte betragen. Die Blattchenbreite dürfte größer sein als die Dicke. Außerdem sind aber Gitterstörungen vorhanden, die darin bestehen, dass die einzelnen Wolframsulfidschichten nicht genau übereinanderliegen, sondern gegeneinander verschoben sind, eine Wirkung, die durch die Zerstörung auseinandergelagerten Kartonschichten entsteht. Die Gitterstörung ist auch bei dem rekristallisierten Wolframsulfid vorhanden, wie sich aus der Auswertungsverteilung der Interferenzen ergibt. ~~Die~~ *die* ~~Störungen~~ *Störungen* möglicherweise für die katalytische Wirksamkeit notwendig, ist aber sicher nicht ihre alleinige Ursache.

[Handwritten notes in left margin:]
Vgl. 802
3.10⁻⁸
2.10⁻⁸
1.10⁻⁸

Für den Techniker sind Untersuchungen wie diese nungen aufnahmen nur ein Mittel zur möglichst vollkommenen Durchführung eines katalytischen Verfahrens. Die mitgeteilten Werte sind daher nicht als glatte abgerundete Untersuchungen zu betrachten. Dies gilt vielleicht noch verstärkt für die folgenden Adsorptions-

*Vgl. 802
Zusammenhang Halbleitungen etc. im my. fortgesetzt werden.*

Hochdruckversuche

- 12 -

803

Messungen und für die Hydrierversuche an reinen Substanzen.
 Besonders jetzt im Krieg lassen sich derartige langfristige
 Untersuchungen im Dreieck der gegenseitigen Arbeit nur schwer durch-
 führen.

Messungen von Adsorptionsisothermen mit einem oberhalb
 indifferenten Gas, nämlich Argon, ergaben die spezifische Grösse
 der Oberfläche des Katalysators. Adsorptionsmessungen an Wolframsulfid
 bieten gewisse Schwierigkeiten, da es nicht leicht ist,
 eine Probe von Kohlenstoff, Schwefelsäure und dergl. freie Wolframsulfid-
 oberfläche zu erhalten. Daher enthalten die Adsorptions-
 messungen eine gewisse Unsicherheit.

Mit etwa 20 m² Oberfläche je cem mit Katalysator gefüll-
 tem Raum liegt der Wolframsulfidkatalysator, wie die folgende
 Tabelle zeigt, bei den oberflächenaktiver Stoffen, wie etwa
 Aktiv-Kohle und Kieselsäuregel, und damit erheblich über normaler-
 weise als porös bezeichneten Stoffen, wie Bimsstein. Die innere

Katalysatoroberfläche	m ² je 1g Katalysator	m ² je 1ccm Katalysator- raum
Aktiv-Kohle	400	150
Kieselsäuregel	110	50
Wolframsulfid, aktiv (aus Sulfosalz)	20	50
Bimsstein	1	0,5

10
 Labormittel
 und

Spezifische Oberflächen verschiedener
 Katalysatoren

Maßstab
 1:1

Bild 7.

Hochdruckversuche

Oberfläche des Wolframsulfidkatalysators ist über hunderttausendmal größer als die äußere Fläche der Katalonten. Aus der Größe dieser Oberfläche berechnet sich eine Teilchengröße, die noch etwas über der Größe der Primärteilchen der Röntgenanalyse liegt.

Aus den Adsorptionsisothermen des Argons ergibt sich eine Adsorptionswärme von 2500-3500 cal/mol. Dies zeigt, dass es sich hierbei um nur um eine ganz lockere adsorptive Bindung handelt, wie es bei einem Edelgas auch nicht anders zu erwarten ist, und dass damit die adsorbierten Mengen wirklich ein Maß für die Oberfläche liefern, wie es oben bei der Berechnung der Oberfläche angenommen war.

Adsorbiert man aber statt den chemisch indifferenten Argons weniger indifferente Gase, z.B. Kohlenwasserstoffe, so tritt der ausgehende Charakter der Adsorption in Erscheinung. Das Bild zeigt einige wenige Zahlen, die aus einer Reihe von Adsorptionsisothermen herausgegriffen, die bedeutenden pellen.

CCl₄ adsorbiert bei 0°C 1 mm Quecksilberdruck für Wasserstoff 40

CCl ₄ adsorbiert bei 0°C 1 mm Quecksilberdruck für Wasserstoff	Argon	Äthylen	Äthan	Wasserstoff
Aktiv-Kohle	0,02 (100)	2,7 (100)	2,6 (100)	0,02 (100)
Kieselgurpulv.	0,005 (25)	0,15 (9)	0,1 (4)	0,02 (100)
Wolframsulfid, aktiviert Substanz	0,012 (65)	78 (290)	21 (80)	0,55 (2700)

Gasadsorption an verschiedenen Katalysatoren

Bild 8.

Kieselkugeln nimmt bei gleichen Druck und gleicher Temperatur
 etwa 10mal soviel Athan auf wie Argon und fünfmal soviel
 soviel Äthylen. Kohle nimmt hundertvierzigmal soviel Athan auf
 und ungefähr ebensoviel Äthylen; Wolframsulfid etwa 10mal
 hundertsechzigmal soviel Athan auf und hundertvierzigmal soviel
 Äthylen; d.h. Wolframsulfid zeigt eine starke spezifische
 Adsorption für Kohlenwasserstoffe und bevorzugt das ungesättigte
 Äthylen.

Bei dieser aussehenden Adsorption kommt man bei der
 Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und von Wasser-
 stoff an Wolframsulfid nach die aktivierte Adsorption, d.h. bei
 gleichen Druck wird bei höherer Temperatur z.B. 50°C im Gegensatz
 zu Argon oder Athan sogar mehr Äthylen, Butylen oder Wasserstoff
 adsorbiert als bei niedrigerer Temperatur. *Man kann sich das durch*
Verfahren
Wolframsulfid ein guter Hydrogen-
Katalysator ist.

Von Bedeutung für den Verlauf des Katalyses sind ausser
 den adsorbierten Mengen auch die Geschwindigkeiten bei denen
 die Geschwindigkeit mit der die Adsorption verläuft,
was im Grunde davon abhängt, wie schnell die Moleküle an die Oberfläche
gelangen. Bei der Gasadsorption geht man bei der Adsorption nur an
der Oberfläche reagiert.

Das folgende Diagramm zeigt die Geschwindigkeit der Aufnahme
 von Wasserstoff durch Wolframsulfid bei 0°C und bei 50°C in den
 beiden oberen Kurven. Adsorbier man vor dem Eintritt des
 Wasserstoffs in die Apparatur eine der angewendenden Menge
 Wasserstoff entsprechende Menge Butylen, so verläuft die Aufnahme

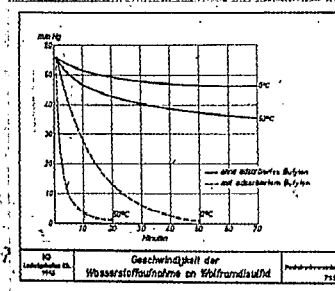


Bild 9.

Der Wasserstoff gemäss den beiden unteren Kurven nun schneller, weil der auf dem Kontakt stehende ungesättigte Kohlenwasserstoff den schnellsten Wasserstoff jeweils zuerst verbraucht.

(Die Hydrierung von Äthylen lässt sich im gleichen Masse durchführen. Wartet man jedoch vor dem Zufügen des Wasserstoffs einige Zeit, so wird weniger Wasserstoff aufgenommen. Das nach der Messung abgepumpte Gas enthält dann Äthan, das Wolframsulfid polymerisiert also das adsorbierte Äthylen zu Äthylen.)

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ein durch langen Betrieb ^{inaktiv} gewordenes Wolframsulfid ein bedeutend verringertes Adsorptionsvermögen hat.

Die beschriebenen Reaktionen in der Adsorptionsschicht verlaufen bei Zimmertemperatur sehr langsam. Bemerkenswert ist es, dass Wolframsulfid eine andere Reaktion, nämlich die Knallgas-Umsetzung, schon bei Zimmertemperatur ausserordentlich beschleunigt. Allerdings wird hierbei der Katalysator vergiftet, sodass

nach einigen Stunden kein Umsatz mehr erfolgt.

Die Hydrierung von Olen bei hohem Druck, z.B. 200 atm verläuft an Wolframsulfid mit technischer Ausbeute bei höherer Temperatur. Folgende Tabellen enthalten Beispiele für Teilreaktionen, die bei der katalytischen Druckhydrierung nebene- bzw. nacheinander verlaufen.

hoffentlich geben die Tabellen einen Überblick über die bei den verschiedenen Reaktionen zu erwartenden Reaktionsbedingungen.

in der Tabelle sind die Reaktionsbedingungen angegeben. Die Reaktionsbedingungen sind in der Tabelle angegeben.

Reaktionstyp	Beispiel	Reaktionsbedingungen				
		Temp. °C	Druck atm	Wolfram-Sulfid	Wolfram-Sulfid	Wolfram-Sulfid
Olefinhydrierung	Dibutylbenzol → Isocottin	216	250	2	2,0	99
Aromatenhydrierung	Benzol → Cyclohexan	222	300	2	0,1	99
Naphthalinhydrierung	Naphthalin → Dekalin	236	300	2	0,9	90
Naphthalinhydrierung	Perlylgruppen-Pyren	400	300	2	1,0	99
Methylnaphthalinhydrierung	Methylnaphthalin → Toluol	423	50	2	0,5	99
	Isocottin → Benzol	423	50	2	0,5	80
Reduktion von aromatischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen	Verhydrierung von Bromkohlensulfid mit 18 % Phosphor, 8 % Schwefelkohlenstoff und 2,5 % Schwefelverbindungen	280	200	2	1,0	99,5 99,5 99

Wolfram-Sulfid katalysiert die Druckhydrierung von Olenen.

Bild 10

Ebenfalls seien an Hand der Abbildungen einige Reaktionen geschildert, die ohne Änderung des C-Zahlstandes verlaufen. Schon wenig über 200°C gelingt es, Olefine praktisch vollständig aufzuhydrieren, wie hier am Beispiel der Hydrierung von Dibutylbenzol zu Isocottin gezeigt ist. Höhere Temperaturen, etwas über 300°C, werden benötigt, um Aromaten aufzuhydrieren, wobei die Hydrierung von Naphthalin zu Dekalin leichter verläuft als die von Benzol zu Cyclohexan.

Naturgemäss beschleunigt der Wolframsulfidkatalysator auch die umgekehrte Reaktion, nämlich die Dehydrierung von Naphthenen zu Aromaten, wofür aus Gleichgewichtserunden höhere Temperaturen erforderlich sind. So lässt sich Phenylpropylen schon bei 400°C und 200 atm Druck weitgehend zu Toluol dehydrieren. Für die Dehydrierung niedriger Naphthene sind schon bei 50 atm Wasserstoffdruck Temperaturen von weit über 400°C erforderlich. So bei diesen Temperaturen aber Wolframsulfid auch spaltet, verliert sich bei 500°C und 50 atm Wasserstoffdruck neben der Dehydrierung von Cyclohexan seine Aufspaltung sehr schnell. Es gelingt nun z.B. durch Nickelzusatz die Spaltwirkung des Wolframsulfids weitgehend zurückzuführen und mit einem Nickel-Wolframsulfid-Katalysator Methylcyclohexan oder Cyclohexan ohne Katalysator ablingen so weit in Toluol bzw. Benzol (umzuwandeln), wie dies nach dem Gleichgewicht zu erwarten ist.

Hoben bei bei hier bemerkt, dass die Spaltwirkung von Wolframsulfid bei 400-450°C und gewöhnlichem Druck ^{an sich} sehr ^{klein} ist, sodass man bei diesen Bedingungen hauptsächlich eine Dehydrierung von Olefinen mit Wasserstoffbildung und sehr geringer Aufspaltung erhält. Dabei klinge jedoch der Katalysator infolge der Ablagerung von wasserstoffarmen Kondensationsprodukten schnell ab. Will man also solche Reaktionen praktisch durchführen, so muss man andere Katalysatoren anwenden, die sich in einfacher Weise, z.B. durch Abbrennen der kohlenstoffhaltigen Abscheidungen im Reaktionsraum, auf ihre ursprüngliche Aktivität bringen lassen. Derartige kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf dem Katalysator, die durch Dehydrierungs- und Kondensationsreaktionen entstehen, sind auch bei der Hydrierung unter hohem Druck ein wichtiger

*Von Nickelzusatz
abhängig
z.B. Methyl-
cyclohexan
zu Toluol*

*Von Nickelzusatz
abhängig
z.B. Methyl-
cyclohexan
zu Toluol*

Hochdruckversuche

Grund für das Versagen der Katalysator-Aktivität, man will sie durch geeignete Maßnahmen (z.B. Erhitzen) der Katalysator genügend Wasserstoffdruck und Wasserstoff zu vermeiden.

Eine weitere Reaktion, die ohne Änderung des Katalysators verläuft, ist die Reduktion cyclischer Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffverbindungen (z.B. Cyclohexan, Cyclopentan) hier als Beispiel die Verhydrogenierung von Cyclohexan, wobei gegeben wird: Es bleibt dahingestellt, wie weit sich bei der Reduktion von Cyclohexan oder Stickstoffverbindungen eine gewisse Wirkung dieser Stoffe bei ihrer Reaktionsprodukte für die Verhydrogenierung höherer Kohlenwasserstoffe zu erklären ist.

Wenn wir uns nun mit anderen Bild Reaktionen an reinen Stoffen an die Änderung des C-Gerüsts verhalten,

Reaktionstyp	Substrat	Reaktionsbedingungen				Ausbeute %
		Temp. °C	Druck atm	Zeit min	Wasserstoff mol/l	
Isomerisierung	n-Butan / 1-Buten	400	300	160	0,1	33
	Cyclohexan / Methylcyclohexan	408	230	27	1,6	90
	Hexan / Methylcyclohexan	408	230	27	1,6	90
Spaltung von Paraffinen	Isoktalin / Niedrigeres Kohlenwasserstoff	400	230	18	1,6	40
	Paraffin / Glycerin bis 140-150°	408	230	8	1,6	90
	n-Heptalin / Niedrigeres Kohlenwasserstoff	433	230	30	1,6	13
Spaltung von Naphthalen	Dibalin / Niedrigeres Kohlenwasserstoff	408	230	6	1,6	90
10 Reaktionen an Wolframsäure	Reaktionen an Wolframsäure mit Änderung des C-Gerüsts					9 777

Bild 11

Hier sind Temperaturen von etwa 400°C zu erwarten, bei denen neben der Hauptreaktion schon eine Nebenreaktion eintritt.

Hochdruckversuche

- 19 -

2900

Eine Änderung der Molekulargröße in der Hauptreaktion
 verlaufen einige Isomerisierungsreaktionen. So gelingt es z.B.
 Normalhexan in Isoktane, das unter anderem zur Herstellung von
 Isoktane benötigt wird, umzuwandeln. Der in der Tabelle angegebene
 Umsatz von 55 % entspricht etwa den Gleichgewicht zwischen Normal-
 und Isoktane bei der Versuchstemperatur. Eine weitere Leiste ver-
 laufende Isomerisierungsreaktion ist die Umwandlung von Cyclo-
 hexan bzw. von Benzol in Methylcyclopentan. Sie verläuft mit
 einem Umsatz von rund 90 % ebenfalls die zur Einstellung des
 Gleichgewichtwertes.

Bei 400°C und 200-300 ata Druck verläuft auch schon die
 Spaltung von Paraffinen, wie Isoktane, zu niedriger molekularer
 Spaltprodukten. Ein Paraffinöl vom Siedebereich 260-320°C, aus-
 weisend aus geradkettigen Kohlenwasserstoffen bestehend, lässt
 sich ebenfalls sehr leicht in unter 100°C siedendes Benzin auf-
 spalten. Die Spaltung des niedriger molekularen Normalheptane
 erfordert, wie die Temperatur von 450°C und der kleine Umsatz von
 15 % zeigen, schon wesentlich schärfere Bedingungen. Die Spaltung
 von Naphthenen, wie z.B. Dekalin, verläuft auch schon bei 400°C
 mit großer Geschwindigkeit. Auf das abweichende Verhalten von
 Naphthenen mit höher kondensierten Ringssystemen, wie Perhydro-
 pyren oder Perhydrocoronen, die bei diesen Bedingungen dehydriert
 werden, wurde schon vorher hingewiesen.

Die entscheidende für den Mechanismus sind die Reaktionen,
 die durch vielschichtig wirkende Katalysator an den praktisch ver-
 fügbaren Kohlenstoff gibt. Bei der Untersuchung solcher Reaktionen
 werden die katalytischen Eigenschaften von Wolframsäure aufge-
 funden, die sind jetzt noch entscheidend für die Fortschritte bei
 der Herstellung des Benzolens. Die Untersuchung der Reaktionen
 von Benzol zu Naphthalin bei der katalytischen Spaltung von Benzol
 ist ebenfalls sehr wichtig.

Handwritten note:
 Versucht die
 Hydrolyse
 im Hochdruck
 Stoff

Die Diisobutylhydrierung, die vorhin schon erwähnt wurde, hat ein Beispiel für eine einheitliche, auch technisch angewandte Reaktion, meist verlaufen aber in der Technik mehrere Reaktionen nebeneinander, bzw. nacheinander, wie das folgende Bild zeigt:

Verfahren	Katalysator	Reaktionsbedingungen				Umsatz %	Ausbeute %
		Temp. °C	Druck bar	Zeit h	Verhältnis		
Leitfähigkeit							
1) Sauerstoffhydrierung	Wolframsulfid	370	40	2	1:1,5	90	0
2) Hydroxylierung	Wolframsulfid	340	800	1	0,5	90	10
3) Veresterung	Wolframsulfid	370	800	1	1,0	90	10
4) Veresterung	Wolframsulfid	370	800	1	1,0	90	10
5) Veresterung	Wolframsulfid	340	700	1	0,8	90	30
6) Veresterung	Wolframsulfid	340	800	1	1,0	90	60
7) Veresterung	Wolframsulfid	400	800	1	1,0	90	30
8) Veresterung	Wolframsulfid	420	800	1	1,0	90	30

Beispiele für technische Reaktionen an Wolframsulfid

Bild 14.

Bei der Kohlenölraffination, die bei etwa 300°C durchgeführt wird, werden Olefine aufhydriert und Schwefel- und Sauerstoffverbindungen fast vollständig reduziert. Durch Anwendung von nicht zu hohen Drucken kann die hier unerwünschte Aufhydrierung von Aromaten praktisch unterdrückt werden.

Als Beispiel für eine andere raffinerische Hydrierung, die in flüssiger Phase am Wolframsulfid verläuft, sei die Tieftemperaturhydrierung von Braunkohlenteer genannt. Hier werden Olefine und Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen aufhydriert. Auch aromatische Ringe werden teilweise hydriert, sodass man aus Braunkohlenteer Heptanaffin und wasserstoffreich Gasöl und Schmieröle gewinnen kann.

Hochdruckversuche

- 21 -

(11)

Hydratation
Die Vorkatalyse von Mittelöl ist eine ähnliche Reaktion für die wie jetzt auch die Verbindung von Mittelöl-Katalysator verwendet, Vorkatalysierte Mittelöl können bei gleicher Verwendung finden. Gleichzeitig entstehen bei der Vorkatalyse verhältnismässig grosse Benzinmengen, diese stammen jedoch zum grössten Teil aus der Reduktion von Phenolen und sind nicht durch Aufspaltung entstanden. Die vorkatalysierten Mittelöl lassen sich leicht mit Wolframsäure oder mit einem anderen geeigneten Wolframsäurekatalysator in Benzol überführen, d.h. spaltend hydrieren, wovon noch zu reden sein wird.

Spaltung durch Hydrolyse
Bei der Verbesserung von Schmierölen, die zur Gewinnung von Ölen mit flacher Temperatur-Viskositäts-Kurve dienen, ist der Anteil der Spaltung grösser als bei der Vorkatalyse, weil die hochmolekularen Ausgangsstoffe eine grössere Spaltgeschwindigkeit haben als die Mittelöl. Durch hohen Druck, z.B. von 700 atm, wird die Geschwindigkeit der Hydrierung merklich erhöht als die der Spaltung. Höherer Druck ist also für diese Reaktion vorteilhaft. *Spaltung durch Hydrolyse*
Wichtig ist auch die Spaltung, denn selbst eine Druckserhöhung auf z.B. 1000 atm führt beim Arbeiten ohne Katalysator nicht zu einem Flacherwerden der Temperatur-Viskositäts-Kurve des Schmieröles.

Die spaltende Hydrierung stellt den Hauptschritt bei der Benziniertung von Mittelöl dar und hat daher über seine Bedeutung hinaus durch ihren Verlauf nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Qualität des Benzins bestimmt wird. Durch Wasserstoff

- 22 -

Von der Wirkung des Katalysators auf die Spaltung

Hochdruckversuche

- 22 -

unter hohem Druck wirkt als Katalysator nicht nur die Hydrierungs-
geschwindigkeit, sondern auch die Spaltgeschwindigkeit stark erhöht.
Vorzugsweise lassen sich wasserstoffreiche, paraffin-
reiche Mittelteile, z.B. aus Erdöl, ausfallen. Höhere Temperatur er-
höht die Benzolierung von aus Steinkohlensulfid (S) ab-
scheidend eine heftige Wirkung von Phenolen und Stickstoffver-
bindungen an der Erhöhung der Arbeitstemperatur mit Schuld ist.
Auch bei dieser Reaktion würde ohne Katalysator praktisch kein Um-
satz eintreten; gerade hier hat Wolframsulfid eine grosse Wirkung
der Reaktionsgeschwindigkeit gebracht.

Für die Benzolierung findet ausser dem reinen Wolframsul-
fidkatalysator auch andere Katalysatoren Verwendung, z.B. ein ver-
dünnter Wolframsulfidkatalysator mit nur etwa 5% Wolframsulfid-
menge in der Raumeinheit, die aktive Trägersubstanz mit eigener
Spaltwirkung dient eine mit Flusskure verbehandelte Bleicherde.
Dieser Katalysator liefert infolge seiner stärkeren Spalte- und
schwächeren Hydrierwirkung wasserstoffreichere, klopffestere Benzine,
die reicher an isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen sind. Aromat-
reiche Benzine erhalten bei höherer Temperatur, z.B. bei 200°C aus
Steinkohlensulfid, auch hierbei kann man Wolframsulfid mit geeig-
neten Substanzen, wie Eisensulfid, verwenden.

Ich hoffe, Ihnen an einem Ausschnitt unserer Arbeiten
gesehen zu haben, wie universell anwendbar eine einzige Substanz
bei geeigneter Präparierung als Katalysator bei den zahlreichen
Reaktionen der Kohlenhydrierung ist. Ich hoffe, weitere Schritte zu
nehmen, die sich in der Technik bei der Auswertung eines derarti-
gen Katalysators zeigen. Viele Stellen tragen zur Entwicklung
bei. Eine enge Verbindung vor allem zwischen Kleinversuch und
Technik ist besonders für einen schnellen Fortschritt unerlässlich.

2/27

Hochdruckversuche

- 27 -

OP

lisch. Wir möchten hierbei niemals die Stütze vermissen, die uns die reine Wissenschaft gibt. In erster Linie ist uns von grosser Hilfe die von meinem verehrten Lehrer bei der Vollendung unserer gebrachten Lehre von chemischen Gleichgewicht. Es ist zu hoffen, dass die Wissenschaft, uns auch in der Lehre von der Reaktionskinetik und der Katalyse ein ähnlich leicht und allgemein anwendbares Rüstzeug liefert. Wenn dieser Vortrag dazu beitragen sollte, das gegenseitige Verständnis von Wissenschaft und Technik in dieser Hinsicht zu fördern, hat er seinen Zweck erfüllt.

Für die Unterstützung bei diesem Vortrag durch Zurverfügungstellung von Material und Abbildungen habe ich dem Ammoniakwerk Merseburg, in erster Linie Herrn Dr. Herold zu danken, weiter dem Ammoniaklaboratorium Oppau sowie seinen früheren Mitarbeiter Herrn Professor Dr. Spill und dem Hauptlaboratorium Ludwigshafen, besonders Herrn Dr. Schuster. Zuletzt danke ich auch meinen Mitarbeitern in den Hochdruckversuchen Ludwigshafen und in den Hydrierwerken.

PAGE 995

DOES NOT

EXIST

Drud.-Dok.

Hochdruckversuche
Lu. 558

27. Juli 1939/8

896 Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Piep

Darstellung hochviskoser Schmieröle.

Stand der Versuchsarbeiten in den Hochdruckversuchen

In der letzten Zeit wurde hauptsächlich an folgenden Verfahren zur Gewinnung hochmolekularer Schmieröle gearbeitet:

- 1.) Aufarbeitung von deutschen Rohölen mit Lösungsmitteln, besonders mit Propan, wobei die im Rohöl vorhandenen Schmierölkanteile erhalten bleiben.
- 2.) Synthetische Verfahren.
 - a) Schmierölerstellung unter Verölung von Paraffin oder paraffinischen Kohlenwasserstoffen.
 - b) Schmierölerstellung aus Äthylenhomologen, bes. Propylen.
 - c) Schmierölerstellung aus olefinischen Kohlenwasserstoffen, die aus Gasergas mit Risenkontakt nach dem Gaswülav Verfahren gewonnen werden.

In Folgenden wird kurz über das schon bekanntere Propan-Verfahren und die Schmierölsynthesen aus Paraffin und Propylen berichtet, um dann ausführlicher auf die neuen Möglichkeiten der Schmierölgewinnung aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Gaswülavverfahrens einzugehen.

1.) Aufarbeitung von deutschen Rohölen nach dem Propan-Verfahren.

Die meist von Benzol und den leichteren Gasanteilen befreiten Rohöle werden nach dem Propanverfahren entsphaltiert und gegebenenfalls enttharot, dann entparaffiniert und anschließend

11.8.39

Orny Kramer

mit einem Trennungsmittel, wie Phenol, raffiniert, Entasphaltierung und Raffination können statt nacheinander auch in einer Stufe durchgeführt werden.

Gegenüber der bisher üblichen Gewinnung von Schmierölen durch Vakuumdestillation besteht der Vorteil der Entasphaltierung und Katharsis mit Propan darin, dass keinerlei Wärmebehandlung des Öles stattfindet, sodass die im Öl enthaltenen hochmolekularen Anteile erhalten bleiben. Durch selektive Lösung in Propan werden die wasserstoffreichen Zylinderöle von den Asphaltiten und Harzen getrennt. Je viskoser und wasserstoffreicher die hochmolekularen Anteile eines Rohöles sind, desto besseres Zylinderöl lässt sich aus ihm gewinnen. Eine Verbesserung des im Rohöl vorgebildeten Schmieröles ist mittels der katalytischen Druckhydrierung möglich. Um dabei die Spaltung möglichst weit zurückzuführen, arbeitet man mit stark hydrierenden Katalysatoren bei möglichst hohem Wasserstoffdruck.

Bei Temperaturen unter 0° und bei geringerer Verdünnung ist die Löslichkeit des Propanes für Paraffin so viel geringer als für Schmieröl, dass sich an die Entasphaltierung mit Propan in einfacher Weise die Entparaffinierung des Öles anschließen lässt. Häufig ist es auch zweckmäßig, die anschließende Raffination des Schmieröles mit Phenol, Kresol oder dergl. in Propanlösung durchzuführen.

Eine Anlage zur Gewinnung hochwertiger Schmieröle aus 100 000 t Hieshagener Rohöl nach dem Propanverfahren ist bei der Sinterhall A, G. in Lützkendorf im Bau. Die Entasphaltierungsstufe soll bei der Herang für Teppichkotand aus 100 000 t Hieshagener Rohöl angewandt werden.

Zur Herstellung von Autoölen genügen Zylinderöle mit Viskositätsindex 90, während die Zylinderöle für Flugmotorenöl-Gewinnung besser aufraffiniert werden müssen und einen Viskositätsindex von mindestens 100 und einen Conradson-Carbon von 0,4 und darunter haben sollen.

Zylinderöl für Autoherstellung läßt sich aus dem Nieuhagener Rohöl der Sinterhall A.G. in einer Ausbeute von etwa 12 % auf Rohöl bezogen gewinnen und hat folgende Eigenschaften:

Spez. Gewicht/15°	0,912
Viskosität °K/30°	32,0
°E/99°	3,5
Viskositätsindex	90.

Aus dem Nieuhagener Rohöl der Merag kann ein ähnliches Zylinderöl mit 10-11 % Ausbeute, bezogen auf Rohöl, hergestellt werden; dessen Viskosität etwas größer ist und bei über 4°E/99° liegt. Zum Vergleich sei erwähnt, dass die derzeitige Glnaufarbeitung der Merag unter Anwendung des Cowbrough Destillations-Vorfahrens und anschließende Extraktion mit Turfrol 0-9 % Zylinderöl mit Viskositätsindex 70 liefert.

Aus Reibracköl kann ein entsprechendes Zylinderöl mit Viskositätsindex 90 in einer Ausbeute von rd. 15 % erhalten werden. Diese Zahl ist jedoch noch nicht ganz sicher, da erst ein Versuch vorliegt.

Bei Herstellung von Zylinderöl für die Flugmotorenherstellung erniedrigt sich die Ausbeute für Nieuhagener Öl auf etwa 3,5 %, ein Wert, der sich h.U. um denigen erhöht, wenn statt der einfachen Phenol-Raffination eine solche in Tropfblase durchgeführt wird.

Reitbrooköl liefert auf Grund eines Raffinationsversuches mit Phenol-Propan (Anisol) etwa die gleiche Menge Zylinderöl, das bei den physikalischen Daten noch als Mischkomponente für die Herstellung von Flugmotorenöl geeignet sein dürfte. Dieses Öl ist jedoch noch nicht in großem Maßstab isoliert und noch nicht motorisch geprüft.

Da man zur Gewinnung eines Flugmotorenöls dem Zylinderöl etwa 20 % Phosphoröl aus dem gleichen Rohöl zusetzen kann, sind durch Aufarbeitung nach dem Propanverfahren aus je 100.000 t deutschen Rohöl von Nienhagen oder Reitbrook etwa 4500 t Flugmotorenöl von der Qualität der heute benutzten Motoringole gewinnbar.

2.) Synthetische Verfahren:

a) Kohlenwasserstoffherstellung unter Verwendung von Paraffin oder paraffinischen Kohlenwasserstoffen

Außer durch Kracken von Paraffin und anschließende Kondensation gelangt man durch Chlorieren von Paraffin und anschließende Sulfure-Abspaltung zu hochwertigen Zylinderölen, die praktisch die gleichen Eigenschaften haben wie die demnach technisch hergestellten Öle aus gekracktem Paraffin, nur der Sulfatwert liegt bei den durch Chlorierung gewonnenen Ölen etwas höher. Technisch wird die Kohlenwasserstoffsynthese mittels Chlorierung und Kondensation mit Naphthalin bei der Herstellung des Stickstoffverbinderes Turflow schon seit vielen Jahren durchgeführt. Auch die Kondensation des chlorierten Paraffins mit Tetralin, Dekalin, naphthenischen Kohlenwasserstoffen etc. führt zu brauchbaren Zylinderölen.

Ein anderer Weg, aus festem Paraffin oder auch aus flüssigen paraffinischen Kohlenwasserstoffen hochviskose Öle zu gewinnen, ist die Voltolierung dieser Kohlenwasserstoffe. Seit Ende 1937 wurden hier in einer halbtechnischen Anlage mit einem 100 KVA-Hochfrequenz-Apparat verschiedene Versuche durchgeführt. Aus Hart- und Weichparaffinen, Petrolatum und Paraffingatsch, aus Fett- und Mineralölen wurden hochviskose Öle mit ca. $30^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und noch weit darüber hergestellt. Die besten, wasserstoffreichen Voltolöle (rd. 16 g H auf 100 g O) liefert festes Paraffin.

Die Voltole zeichnen sich ausser durch ihre hohe Viskosität durch guten Viskositätsindex (etwa 130) aus. Sie besitzen stockpunktniedrigende Eigenschaften und vertragen schon in kleinen Mengen Oxidations- und Schludge-Test der Öle, denen sie zugesetzt worden.

Ein gutes Autoöl von $2,3^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 90 erhält man z.B. wenn man einen

Gasmaschinenöl von $1,9^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 70
 $8,5^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$

nur 9% Voltol von $30^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 130 aussetzt.

Ein gutes Flugmotorenöl

von etwa $3,3^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 115 gewinnt man durch Mischen von z.B.

86% Gargoyle A mit $2,09^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 90
mit 14% Paraffinvoltol m.ca. $50^{\circ}\text{E}/99^{\circ}\text{C}$ und V.I. 130.

Voltolgemische wurden als Autoöl, als Flugmotorenöl und auch als Getriebeöl motorischen Prüfungen unterworfen. Die Ergebnisse sind gleiche, z.T. bessere Brauchbarkeit hinsichtlich Ölverbrauch und Alterungseigung als die handelsüblichen Vergleichs-

Öle Stansvo 100 und Rotring, insbesondere waren die Kolbenschliffe nach manchen Versuchen sauberer als bei anderen Ölen,

Eine Gegenüberstellung von Frischöl und gebrauchtem Öl nach einem 10-Stunden-Lauf im Einsylinder-Flugmotor und nach einem 50-Stunden-Lauf im Junkers-Doppelkolben-Zweitakt-Dieselmotor zeigt, dass die Öle fast unverändert blieben:

Versuchsdauer	Einsylinder-Flugmotor		Junkers Doppelkolben-Zweitakt-Dieselmotor	
	10 Std.	50 Std.	10 Std.	50 Std.
	Frisch- Öl	Gebrauch- tes Öl	Frisch- Öl	Gebrauch- tes Öl
spez. Gewicht/20°C	0,892	0,892	0,912	0,912
Viskosität °E/99°C	3,2	3,1	2,68	2,75
°E/38°C	32,5	31,2	25,7	26,9
Viskositätsindex	115	111	-	-
Koketest	0,57	0,84	0,8	1,2
Flashpunkt °C	228	220	220	214

b) Schmieröl-Herstellung aus Äthylenhomologen, bez. Propylen.

Die Olefine niedrigen Kohlenstoffgehaltes, ausser Äthylen, insbesondere die C₃-C₉-Olefine, lieferten bisher bei der Polymerisation mit Friedel-Crafts'schen Katalysatoren wie AlCl₃ bzw. BF₃ Schmieröle von einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400-500 und eines Viskositätsindex von 0,50. Nur reines Äthylen bildet, wie die Versuche von Dr. Zorn gezeigt haben, insofern eine Ausnahme, die der Viskositätsindex bei Äthylen-Schmierölen auf ca. 110 steigt.

Es hat sich gezeigt, dass man durch Zusatz von 1-2% Polystyrol, in dem bei dem Prozesse verwendeten Lösungsmitteln dispergiert, bei sämtlichen Kohlenstoffsynthesen aus C_2 und höheren Olefinen eine wesentliche Verbesserung des Viskositätsindex erreicht, wobei während der Polymerisation des Olefins eine weitgehende Alkylierung des Polystyrols erfolgt. Der V.I. erhöht sich bei C_3 -Olefinen von ca. 30-50 auf 100-115; Diese Verbesserung, die durch Verwendung von 1-2% Polystyrol bei der Synthese erreicht wird, ist wesentlich höher, als wenn man nachträglich 1-2% Oppanol No.6 bzw. Polyalkylstyrol zusetzt.

	Propylen- Schmieröl	Propylen- Schmieröl +1% Oppa- nol No.6	Propylen- Schmieröl +2% Oppa- nol No.6	Propylen- Schmieröl mit 1% Polysty- rol poly- merisiert	Propylen- Schmieröl mit 2% Polystyrol polymeri- siert
Viskosität $\frac{cP}{99^{\circ}C}$	2,24	2,77	3,45	3,34	3,45
$\frac{cP}{38^{\circ}C}$	32,9	40,8	59,6	43,4	35,0
Viskositäts- index	30	72	78	100	117

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, bei der Synthese bei Verwendung von BF_3 als Katalysator chlorhaltige Lösungsmittel (z.B. Äthylendichlorid), bei Verwendung von $AlCl_3$ als Katalysator Schwefelkohlenstoff (oder auch Äthylendichlorid) zu verwenden. Ein Vergleich von unter Polystyrolzusatz genommenen Propylenschmieröl mit Äthylenschmieröl zeigt durch weitgehende Ähnlichkeit:

	Propylen-Schmieröl mit 1% Polystyrol	Äthylen-Schmieröl
Viskosität $\frac{1}{\text{cm}^2}$ $\frac{1}{\text{cm}^2}$ $\frac{1}{\text{cm}^2}$	3,25 43,4	3,96 47,2
spez. Gewicht	0,842	0,854
Flammpunkt $^{\circ}\text{C}$	180	105
Koktest	über 0,1	0,1
Stoßpunkt $^{\circ}\text{C}$	-27	-25
Trübungspunkt	keine Trübung bis $2-35^{\circ}\text{C}$	keine Trübung

Durch Mischen von ca. 40% Propylenschmieröl und 60%
Autoöl erhält man Flugzeugmotoröle mit folgenden Eigenschaften:

	I	II	III
	40% Propylen- schmieröl + 60% Gargoyle A (V.I. 68.80)	40% Propylen- schmieröl + 60% Autoöl u. polymerisier- tem Synthes- mittelöl	Zum Vergleich Rotring (von Vacuum Oil)
spez. Gewicht	0,896	0,863	0,802
Viskosität $\frac{1}{\text{cm}^2}$ $\frac{1}{\text{cm}^2}$ $\frac{1}{\text{cm}^2}$	3,6 25,2 51,5	3,5 21,3 40,7	2,98 17,4 35,61
Viskositätsindex	90	111	96
Flammpunkt $^{\circ}\text{C}$	225	223	262
Conradson Test %	0,25	0,22	0,20

Mit Öl I sind Motorversuche gemacht; mit Öl II sind solche
in Vorbereitung. Öl I wurde mehrmals unter verschärften Bedingungen
in Einzylinder-Motor in Vergleich zu Äthylenschmieröl und Rot-
ringöl der Deutschen Vacuum Öl A.G. gefahren worden. Die Laufzeiten
der Öle waren folgende:

1) Herstellung s. S. 10.

	Laufzeit:
Rotring	8 Stunden
Athylen-Mischöl (mit Gargoyle A)	12 Stunden
Propylen-Mischöl " " "	12 Stunden

Durch Zusatz von ca. 0,02 % Dupp-Inhibitor special konnte die Laufzeit der Athylen-Mischöle auf 30-60 Stunden gesteigert werden. Versuche mit Propylen-Mischölen mit diesem Zusatz sind noch im Gange.

a) Schmierölherstellung aus olefinischen Kohlenwasserstoffen, die aus Wassergas mit Eisenkontakt nach dem Gaswäscherverfahren gewonnen werden.

Wenn bisher Paraffin und Athylen die Basis zur Erzeugung von hochviskosen synthetischen Schmierölen bildeten, so kommt als neue Rohstoffgrundlage auf Grund eingehender Versuche die synthetische Erzeugung olefinischer Kohlenwasserstoffe aus Wassergas mit Eisenkontakt nach dem Gaswäscherverfahren hinzu.

Das dabei anfallende Produkt enthält etwa

- 8 % Athylen
- 9 % Propylen
- 8 % Butylen.

Der flüssige zwischen 30°C und 350°C siedende Anteil enthält 70-80 % Olefine.

Geeignet zur Schmierölsynthese sind von diesen Produkten Athylen, Propylen und die flüssigen, etwa 15 % der Gesamtanfälle betragenden Fraktionen von 180-350°C.

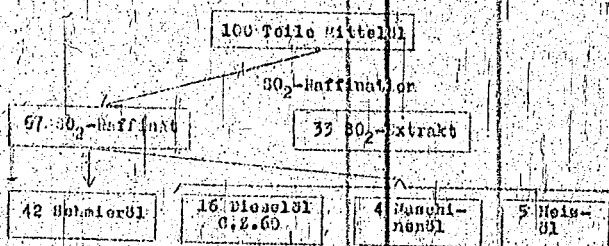
1) Aus Äthylbenzol kann nach bekanntem Verfahren entweder Flugzeugmotoröl oder ein viskoses Öl von $40^{\circ}\text{E}/100^{\circ}\text{C}$ hergestellt werden, wie es zur Zeit in Leuna aus Stollen von Flugzeugmotoröl fabriziert wird, wobei 50% Äthylbenzol mit 50% Autoöl gemischt werden. Es sind noch keine Versuche ausgeführt, hierzu das bei der Synthese anfallende Äthylbenzol zu benutzen, es besteht jedoch kein Grund, anzunehmen, dass dies nicht möglich wäre.

2) Aus Propylbenzol können, wie im vorigen Abschnitt beschrieben wurde, durch Zusatz von Polystyrol Propylbenzolschmieröle hergestellt werden, die wie das Äthylbenzolschmieröl aus Stollen von Flugzeugmotoröl geeignet sind.

3) Aus dem flüssigen Anfall. Im Gegensatz zu Paraffin, das erst unter erheblichem Substanzverlust getrennt werden kann, lassen sich die Mittelölfraktionen nach vorangegangener Raffination mit Kupfer und schwefeliger Säure unmittelbar zur Schmierölsynthese verwenden.

Die Raffination mit SO_2 bewirkt die Entfernung derjenigen Anteile, die auf die Qualität (V.I.) einen verheerenden Einfluss haben. Der SO_2 -Extrakt, der 33% der Mittelölfraktion beträgt, kann mittels Spalt- oder Hydrierverfahren in ein gutes Benzol verwandelt werden.

Flussdiagramm der Mittelölvorarbeitung:



Aus dem CO_2 -Raffinat lassen sich durch Polymerisation mit AlO_3 folgende Schmieröle herstellen:

65 % Automotorenöl¹⁾:

Spez. Gewicht	0,860
Viskosität $\frac{cP}{99^{\circ}C}$	1,93
$\frac{cP}{50^{\circ}C}$	7,5
$\frac{cP}{30^{\circ}C}$	12,6
Viskositätsindex	100

Durch Toppen erhält man aus 100 Teilen des obigen Automotorenöls neben 30 Teilen Spindelöl

70 Teile Flugzeugmotorenöl: Spez. Gewicht

Spez. Gewicht	0,863
Viskosität $\frac{cP}{99^{\circ}C}$	3,2
$\frac{cP}{50^{\circ}C}$	18
$\frac{cP}{30^{\circ}C}$	33
Viskositätsindex	114
Conradson Taup.	0,28 %

Durch weiteres Toppen erhält man aus 100 Teilen Automotorenöls neben 50 Teilen Spindelöl und leichtem Autoöl

50 Teile Holznadelpfynzylinderöl:

Viskosität $\frac{cP}{100^{\circ}C}$	4,1
Flammpunkt $^{\circ}C$	323
Spez. Gewicht	0,869

Diegen Schmieröle aus der Mittelfraktion sind bis jetzt in Mikrovorproben in Laboratorien hergestellt worden. Motorversuche liegen noch nicht vor. Größere Mengen für Motorversuche werden in einigen Wochen hergestellt sein.

¹⁾ Voraussichtlich lassen sich aus der Fraktion von 140-180 $^{\circ}C$ die ca. 12 % des Gesamtanfalls betrug, noch weitere 6 % Autoöl mit einem V.I. von ca. 100 gewinnen. Gesamtautoölmenge wäre dann 12,2 % des Gesamtanfalls.

Die folgenden vier Klassen von 15-000 Jato
in Synthesepackungen werden empfohlen:

- 1) 4000 t Turbo-Flugmotorenklasse für Flugzeugfall,
- 2) 6000 t Turbolader-Turbinenmotorenklasse für Flugzeugfall,
- 3) 6000 t Turbolader-Turbinenmotorenklasse für die Automobilindustrie.

Die letztere Klasse kann nicht durch 15-000 Jato ersetzt werden.

- 1) 4000 t Turbinenmotorenklasse und 6000 t Turboladerklasse
- 2) 3000 t Turbolader-Turbinenmotorenklasse und 5000 t Turboladerklasse

Unter Berücksichtigung der üblichen Produktionsmengen an
Turbinenmotoren können ohne Schwierigkeiten folgende Leistungen erzielt werden:
1) 4000 t Turbinenmotorenklasse mit 14-500 Jato Flugzeug-
turbinen und 4000 t Turbolader-Turbinenmotorenklasse mit 5500 t Turboladen-
turbinen. In 3000 t Turbolader-Turbinenmotorenklasse für die Automobil-
industrie sind 4000 t Turbolader-Turbinenmotorenklasse für die Automobil-
industrie mit 6000 t Turbolader-Turbinenmotorenklasse für die Automobil-
industrie mit 15-000 Jato Flugzeugturbinenklasse zu ersetzen.

16. Oktober 1942.
SPH/Do/Fy.

Über Schmieröle

008

Theorie

Zurück an

Verzögerer Dr. Dr. F. R. A.

Der Begriff der Schmierfähigkeit ist auch heute noch nicht eindeutig definierbar. Das ist erklärlich, wenn man bedenkt, dass schon bei der Vollschmierung der Schmierfähigkeit sich aus vielen Komponenten wie der Adsorptionseigenschaft, der Grenzflächenspannung und Benetzbarkeit, der Reibungsverminderung zwischen Gleitflächen usw. zusammensetzt. Ganz abgesehen von den Verhältnissen wie sie bei unvollständiger Schmierung (halbflüssige Reibung, Metallfolenschichten des Schmierstoffes) auftreten.

Man hat zur Erforschung des Schmiervorganges physiko-chemische Erkenntnisse und Theorien herangezogen. Dabei unterscheidet man einerseits unpolare Stoffe, z. B. Kohlenwasserstoffe, die nur durch benachbarte elektrische Felder irgend welcher Art polarisierbar, d. h. in eine bevorzugte Richtung des Gleitweges sind, andererseits Stoffe mit sogenannten "aktiven" Bestandteilen, deren Moleküle von vornherein permanent polarisiert sind, dazu gehören u. a. die fetten Öle. Der Grund für diese Aktivität liegt in dem Einbau von Sauerstoffatomen ($-COOH$, $-OH$ -Gruppen), die auch bei Öl und P-Atome liefern polare Verbindungen.

Mit der Gegenwart solcher polarer Stoffe hat nun ein ganz neues die Schmierfähigkeit eines Öles verknüpft. Die Mineral-schmieröle, die man allgemein als unpolare ansieht, sind nun keine einheitlichen Stoffe. Es kann als so gut wie sicher gelten, dass in den Mineral-schmierölen ein schmierfähiger Körper X in relativ geringer Menge in der Masse des Kohlenwasserstoffes gelöst ist. Durch intensiver Lösungsmittelbehandlung oder Hydrierung kann dieser Schmierfähigkeits-träger aus dem Erdölfraktion aus dem Schmierölen entfernt werden. Und dieser Körper ist ambifellon polaraktiv; es ist bestrebt, sich den metallischen Gleitflächen gegenüber zu orientieren; er ist grenzflächenwirksam, in dem Grenzflächenspannung zwischen Öl und Metall ist, umso leichter bildet sich ein Schmierfilm, umso besser ist die Schmierfähigkeit.

Man sollte sich dabei aber immer darüber im Klaren sein, dass sich viel primitivere Momente, wie z. B. die Gleitflächenbearbeitung und Beschaffenheit die Reibungs- und Schmierungs-vorgänge oft intensiver beeinflussen als verschiedenartige Schmiermittel.

Praxis

In der Praxis gelten pennsylvanische Schmieröle als die besten. Wodurch zeichnen sich diese besonders aus? Welche Rohöl-typen gibt es?

Man unterscheidet in allgemeinen drei Arten von Rohölen: asphaltische, paraffinbasierte und die in ihren Eigenschaften dazwischen liegenden geruchstypischen. Der erstgenannte Typ

besteht überwiegend aus Ring-Kohlenwasserstoffen (substituiert mit kleinen Seitenketten), der Art, die typischerweise statt sich in der Hauptmasse aus geraden und verzweigten Ketten-Kohlenwasserstoffen zusammensetzen, wobei aber auch hier Ketten-Kohlenwasserstoffe ebenfalls noch in gewisser Menge vorhanden sind.

Ganz kurz seien Schmieröle dieser drei Typen in folgender Tabelle charakterisiert:

	Wasserstoffgehalt % K H/100gO	Spez. Gew. bei 20°	Viskosität Zähende
asphaltbasisches Schmieröl	12-12,5 ca. 17,5	0,920 -0,950	10 bis +30
gemischtbasisches "	12,5-13,5 ca. 14	0,900 -0,920	30 bis 60
paraffinbasisches "	13,0-14,0 ca. 15	0,880 -0,900	90 bis 110

Es zeigt sich also, dass sich die paraffinbasischen Öle, an denen auch die pennsylvanischen gehören, besonders auszeichnen durch eine flache Temperatur-Viskositätskurve, durch hohen Wasserstoffgehalt, durch niedriges spezifisches Gewicht. Sie haben ferner einen im Verhältnis zu ihrer Viskosität relativ hochliegenden Flammpunkt, hohes Holzgewicht und niedriges Schwefelgehalt. Die asphaltbasischen Öle haben entgegengesetzte Eigenschaften.

Die paraffinbasischen insbesondere sind gegebenenfalls auch die gemischtbasischen Schmieröle genügen sehr hohen Anforderungen, die an ihnen werden Zylinderöle, Flugmotoren- und Automobilmotorenöle hergestellt - während die asphaltbasischen Öle hauptsächlich als Maschinenöle, Aohgenöle u.ä. Verwendung finden.

Eigenschaften bzw. Anforderungen, die an verschiedene Schmieröle gestellt werden, sind in der Anlage durch einige herausgegriffene Beispiele charakterisiert.

Da nun hochwertige Schmieröle in der Natur nur begrenzt verfügbar sind, so ist das Bestreben, schlechte Schmieröle zu verbessern und, wenn möglich, auf die Qualität pennsylvanischer Öle zu bringen, sehr verständlich.

Eine Verbesserung der asphaltbasischen oder gemischtbasischen Öle ist durch selektiv-Extraktion oder Dehydrohydrierung mit festem Katalysator möglich. Bei der selektiv-Extraktion werden mit Lösungsmitteln, wie z.B. Chsol, Purfuro, Nitrobenzol die wasserstoffarmen Anteile des Schmieröls herausgelöst. Sie bilden ein hochviskoses, bestenfalls als Heizöl oder für die Hydrierung geeignetes Öl. Das raffinierte Öl hat hohen Viskositätsindex und ist ein gutes Schmieröl. Bei der katalytischen Dehydrohydrierung erfolgt unter teilweiser Spaltung eine Aufhydrierung neben Schmieröl fällt also ein Gasöl an. Da auch ein Teil des Schmieröls spaltet, wird ein gewisser Prozentsatz an niedrigviskosem Öl gewonnen. Zahlen hierzu in Abhängigkeit von der V.I.-Verbesserung gibt folgende Tabelle:

Hydrierölschlöröl und Koksenschlöröl Provanalfrakt,
ausparaffiniert.

	Ausbeute	V.I.	Visk. ^{0,8} bei 99°0	Spez. Gewicht	Koks- test
Ausgangsmaterial	100 %	59	4,9	0,892	1,7
Hydrierprodukt	(50 % ¹)	90	5,0	0,892	0,5
V.I. 80	14 %	"	1,6	0,869	0,05
V.I. 95	(40 % ¹)	95	5,0	0,888	0,25
	15 %	"	1,6	0,867	0,05
V.I. 100	(30 % ¹)	100	5,0	0,885	0,2
	15	"	1,6	0,869	0,05

Das durch Hydrierung erhaltene Flugmotorenöl (30F/90°0) mit V.I. 95 wurde im Oppauer Versuchsmotor geprüft; es lag sehr günstig in seiner Laufzeit zwischen Kotringöl der Vacuum und synthetischem Äthylöl.

soz. Dom th.
Schiffbau

Anlagen:

- 1) Die Mischung der beiden Öle gibt ein Verdünnungsöl zur Flugmotorenölerstellung von etwa 6°E bei 50°0.

21.5.52

Schienen-Forschungen desv. Aufschlüssen, gesamt an Reifeleien

	Wasserstoffgehalt %	Wasserstoffgehalt g H/100g C	Wasserstoffgehalt bei 99°C	V.-I.	Spez. Gewicht d. 20°C	Spez. Punkt	Wasserstoffgehalt %	Wasserstoffgehalt %	Wasserstoffgehalt %	Wasserstoffgehalt %
101 Dampfzylinderöl	13.0	15.0	55	150	0.922	2	318	2.5	800	
102 Dampfzylinderöl	12.4	14.4	48	88	0.822	7	290	2.5	590	
Flugmotorenöl (alt)	15.4	15.4	17.9	97	0.892	27	275	0.25	600	
" (neu)			19.9	105	0.870	17	230	0.12		
" Hitzekammer			17.5	88	0.897	27	260	0.35		
Autob. paraffinbas. Öl	13.2	15.2	13	105	0.882	0	850	0.95	500	
" semiwachserbas. Öl	17.5	14.2	12.5	76	0.858	8	220	1.1	450	
" asphalt. Schmieröl	18.2	13.3	10.4	10	0.850	14	195	0.1	375	
Schmieröl	12.0	14.0	4.9	55	0.928	10	195	0.35	345	
Antriebsöl			8.0		0.950	50	165			
Speiseöl	13.2	14.2	1.7		0.900	50	135	0.1	245	

Nachdruckversuche
Zn 558

25. November 1941. Dr./Lo.

Handwritten: Versuch

Hydrierung von Erdölparaffinen
für die Schmierölsynthese.

912

Zusammenfassung.

Mit K 7046 W hydrierter Paraffingut aus Neutral- und Rückstandöl wurde nach abdestillieren der leichteren Anteile auf Schmieröl über Kracken und Chlorieren aufgearbeitet. Es ergeben sich folgende Werte:

Ausgangsmaterial	Neutralöl Kracken	Paraffingut nach Kracken	Lichte- chlorieren	Petroli- um Oelöl Kracken
Hydrierung auf 2 Stkstd. Schmieröl über Spalte	50,5	24	40,5	47,5
Ausbeute (Gew.-%)				
Benzin	5,0	10,5	10,5	12,5
Mischöl	24,5	42,5	39,5	39,0
Rückstende-Schmieröl	21,5	19,0	27,3	14,8
Sonstige Schmieröl (Vorläufe, Schlammöl)	ca. 12,0	ca. 7,0	15,4	ca. 7,8
Gas (Hydr., Kracken)	21,0	16,4	3,0	18,6
Krackrückstand	5,1	2,9	0,0	2,7
Schlamm & sonstige Ver- luste	10,9	3,7	4,3	6,0
<u>Produktiveigenschaften:</u>				
Reinheit: %	103	169	105	169
0% Res.	25	42	44	40
Mischöl: Spez. Gew.	0,824	0,814	ca. 0,814	0,798
Siedebereich	192-340	196-340	190-340	205-340
Stockpunkt	-5	0	-5	-14
Octanzahl	68	85,5	ca. 65,5	83,5
<u>Rückstandsschmieröl:</u>				
Viskosität 0°/99°	5,4	6,5	12,4	6,4
Y.V.	110	110	-	108
Koktest %	0,33	0,21	3,2	0,20
Flammpunkt °C	282	285	318	285
Stockpunkt °C	-31	-30	-3	-37

Handwritten: 20877

Durch Hydrierung von Paraffingasch erhält man somit (vgl. Spalte 1) über Kracken des Paraffins 21,5 % Rückstandsschmieröl (schwere Komponente des Flugmotorenöls) neben rund 30 % Benzin und ähnlich aus der Krackung an. Eine bessere Hydrierung (vgl. Spalte 2) bringt hinsichtlich der Schmierqualität nichts mehr und verschlechtert nur die Ausbeute. Paraffingasch aus Destillat und Rückstandöl (vgl. Spalte 2 und 4) verhalten sich ähnlich. Das schwere Flugmotorenöl hat bis auf den etwas hohen Kohlenstoff normale gute Qualität, die Krackung verlief ohne Schwierigkeiten.

Über die Chlorierung (vgl. Spalte 3) erhält man 27,3 % Heizöl aus Heizdampfzylinderöl neben 15,4 % Spindelöl und 30 % Dieselöl und Dieselöl. Die Ausbeute liegt sich ebenso gut wie aus normalen, guten Paraffin horizontalen, die Ausbeute dürfte sich auf Kosten des Dieselöls erhöhen lassen. Die Qualität ist bis auf die etwas höhere Viskosität wie bei normalen Paraffin.

Das erzeugte Dieselöl ist insbesondere bei dem Rückstandsschmieröl paraffin sehr gut (S. 89, 9).

Die Hydrierückstände eignen sich somit nach Kleinversuchen zur die Schmierqualität. Zum praktischen Nachweis der Brauchbarkeit der schweren Komponente des Motorenöls ist jedoch ein Motorenlauf erforderlich.

Die hydrierten Rückstände entsprechen selbst bei starker Spaltung (ca. 50 %) nicht den Anforderungen der Paraffinoxidation. Durch Lösungsmittelbehandlung lässt sich für die Oxidation seinen Daten nach brauchbares Paraffin mit 28 % Ausbeute auf Neutralparaffin abgetrennen. Aus den hydrierten Petrolatums (Rückstandsschmieröl) abgetrenntes Paraffin dürfte für die Oxidation etwas weniger geeignet sein.

Versuchsergebnisse.

In einem 0,5 l. Ofen mit F. 7046 F wurde Neutralöl-Paraffingasch (Lithakondorf und Petrolatums Öllobshausen (Deutsche Vakuum) bei 250 atm H₂-Druck 0,8 kg/l u. Stds. und 400-450°, also 2. T. stark spaltend hydriert. Die erhaltenen Produkte wurden auf ihre Eignung für die Schmieröl-synthese über Kracken und Chlorieren untersucht.

Die Untersuchungen des Lithakondorf Paraffingasches und der daraus erhaltenen Produkte enthält Anlage 1, die von Proben für Opau (Dr. Faumister) Anlage 2. Demnach entspricht der Rückstand der Hydrierung, selbst bei Forderung von 50 %, nicht den Forderungen, die für die Oxidation gestellt werden, höchst sich aber noch den Forderungen, die an Paraffin für die Schmieröl-synthese durch Kracken gestellt werden. Bei um 50 % Spaltung dürfte das aus dem Rückstand durch Lösungsmittel heranzubehaltene Paraffin auch für die Oxidation brauchbar sein.

Die Untersuchungen des Petrolatums und seiner Hydrierprodukte enthält Anlage 3 und 4. Für die erhaltenen Produkte gilt das für den Lithakondorf Neutralöl-Paraffingasch Gesagte, lediglich

das durch Lösungsmittel abgetrennte Paraffin entspricht den Anforderungen der Paraffinoxidation (tiefer Schmelzpunkt) inapprox. hier dürfte in der Konstitution des Rohstoffes liegen.

Nachdem ein Teil der Produkte für die Seleniordisulfidanalyse geeignet erschien, wurden größere Proben vorbereitet und dann auf Schmieröl verarbeitet. Die Eigenschaften dieser Proben und der zugehörigen Benzine und Dieseldiele enthält Anlage 4. Die Ergebnisse der Oppauer Schmierölversuche sind in dem Schreiben des Ammoniaklaboratoriums an die Abt. Mineralöle von 9. und 13.11.1942 (in 558 Nr. 87 300 und 84 503) enthalten und sind in folgender Tabelle wiedergegeben (vgl. auch Anlage 5).

Ausgangsmaterial	Neutralöl-Kendorf	Gutnach 10%	Petrolatum Colebitum-566a	Zum Vergleich gutes B.R.-Paraffin
Probe Nr. / Ofen/Datum	5283 / 316/5.10.42	529 / 316/6.9.42	566a / 316/10.23.42	
Hydrierabwende:				
Gew.-% Kohlenstoff	24,8	30,5	36,5	
Paraffin-Rückstand	68,9	44,0	49,5	
Krackabwende auf Paraffinrückstand				
Gas + weite Verl.	27,7	30,5	30	
Olefine	62,0	59,6	59,6	72
Krackrückstand	7,8	6,5	9,8	17
Verluste	2,8	3,4	4,6	
Polymerisationsabwende auf Olefine				
Rückstand bei 100°	50,6	57,0	54,3	77,0
Y.J.	5,4	6,8	6,4	ca. 6
Koktars	110	110	108	
Plumpunkt	283,0	286	286,8	0,0
Schmelzpunkt	-31°	-30°	-37°	
Rückstand bei 100° auf hydrierten Paraffinrückstand	51,4	54,0	52,5	
auf Ausgangsmat. der Hydrierung	21,5	15,0	14,8	56

11

Die Krackung verlief gut, ohne Koksaussatz, nur im Verdampfer war ein flockiger Überzug entstanden. Die Krackrückstände waren fast flüssig und dürfen nicht zurückgeführt werden. Die Rückstände sind ziemlich hell. Aus dem Schlamm könnte noch Helepdampfzylinderöl gewonnen werden. Insgesamt sind die Öle gut zu beurteilen. N.K.-Paraffin kleinerer Ausbeute wird von Dr. Faumbauer nicht als besonders störend empfunden.

Das Probe hydrierte Paraffinrückstand aus Neutralölgesch. ähnlich Probe 529a (316 v. 6.10. destilliert auf 50° Rückstand) wurde von Dr. Christmann auf Helepdampfzylinderöl mit folgenden Ergebnissen verarbeitet:

Ausgangsmaterial	Hydrierter Rückstand	Zus. Vergleichs: Zeitsor Paraffin
Ausbeute Zylinderöl	56,2 %	50-55 %
Spez. Gewicht	0,923/20°	0,915/20°
Visk. 99°	12,8 "	11 "
Flashpunkt	318	318
Stockpunkt	-8	-5 bis -10°
Kokotest	3,2 %	3 %

x) Ausserdem 3,2 % Mittelöl, 30,5 % Zylinderöl (5°/20°), 1,2 % Paraffin.

Der hydrierte Rückstand ist demnach für die Herstellung von Hochdampfzylinderöl über Chlorierung gut geeignet, die Schmieröl-Ausbeute ist wie bei normalen Paraffin, das Öl ist etwas wasserstoffreicher und viskoser.

Gen. Conath
/ Gen. Schiffmann

Gemeinsam mit
Dr. Heitz.

Raffination Mittelsolvent

1942

916

1942	Datum	Einfullprodukt	4.10.4	10. 0	6.10.abo	
Kontakt			2270			
Temperatur		P. 1622 v. 1.7.42	20,5	22	22	
Druck			250			
Durchsatz		(3 Tag)	0,8			
Korn. Anfall. Farbe		braun	fast weiß	fast weiß	fast weiß	
Spez. Gw. b. 70°C/A.F.		0,841/108,5	0,812/109,5	0,790/102,5	0,778/92	
Schmelzpunkt		45,5	47	42	38,5	
Visk. b. 99°C		1,53	1,87	3,87	1,17	
Ghw.-Engler						
-200°C		85,90% 0				
-250°C		15,21% 0	0,6	3,0	13,0	
-500°C		0,45% 0	1,3	0,0	10,7	
-750°C		0,06% 0	2,3	10,3	87,4	
-800°C		0,40% 0	5,1	14,8	34,8	
-850°C			4,0	10,9	48,3	
-880°C		1,8	11,0	21,4	60,1	
		2,8	8,0	30,0	59,8	
Raffinationstabelle						
Kontaktraffinierung mit Benzol-Butanon 1:1 bei -23°C						
Z. Raffin.		57		45	21	
Spez. Gw. b. 70°C		0,809		0,789	0,778	
Ghw.		53,5		51	50	
Schmelzpunkt		42,5		40 (Leicht-)	40 (H-Verlust)	
Anflinpunkt		0,910		0,910	0,910	
Visk. b. 99°C		61		61	60,5	
V. J. ca.		87,4		8,5	1,40	
V. J. ca.		0				
V. J. ca.		45				
Kornkurve b. 19-20 mm						
	% ad-	% ein-	% ad-	% ein-	% ad-	% ein-
	diert	zeln	diert	zeln	diert	zeln
-200°C	-	-	7,8	7,8	24,5	24,5
250°C	-	-	11,0	3,2	31,8	6,8
50	0,3	0,3	17,4	0,4	39,1	7,8
75	3,8	3,3	34,3	10,9	61,3	18,2
800	42,2	50,9	64,3	30,0	70,8	24,9
25	82,1	40,2	90,1	25,8	91,7	16,5
nu.	100	52,8	100	2,0	100	0,3
Spez. Gw. b. 70°C						
	Spez. Gw. b. 70°C	AP	Spez. Gw. b. 70°C	AP	Spez. Gw. b. 70°C	AP
-200°C	-	-	0,823	21,70,2	0,815	21,70
25	-	-	23	-	20,92	0,782
50	-	-	0,816	33,3	0,803	31,99
75	43,2	0,815	41,105,6	0,803	39,410,0	0,782
800	0,825	44,0	59,60,010	47,5	111,2	0,782
25	0,840	50,110,4	0,840	52,117	0,802	54,0
nu.	0,859	57	114	0,823	60,4	123,0

Proben für De-Randolax.

Ofen 316
mit P 1522.

917

Die Anfallprodukte von 4.10. u. 6.10. 1950 wurden in
Vakuum zerlegt in Vorlauf und Rückstand.

4 Vorlauf bis 210° Vak. (bei 20/1 mm Hg)	27	53
spez. Gew. b. 20°C	0,810	0,793
Anilinsunkt.	73,5	74,5
Gew.-Englort:		
4 175°	4,6	7,3
200	18,6	20,1
35	31,2	34,9
50	46,4	51,1
75	69,6	67,4
300	89,2	83,2
25	91,4	91,5
50	95,0	97,1
Vinyl. b. 20°C	1,20	1,24
Stoßpunkt	-15	-18
4 Vak. Rückstand > 210°C	72,8	46,0
Farbe	gelblich	gelblich
spez. Gew. b. 70°C	0,802	0,791
Anilinsunkt.	47,8	48,5
Gew. f. 330°C	0	3,0
entparaffiniert mit Benzol- butanon (1:1)		
4 Paraffin spez. Gew. b. 70°C	60,5	55,0
AP	0,789 52,5	0,777 10
4 Acetyl spez. Gew. b. 20°C	39	45
Vinyl. b. 20°C	0,860 100,5	0,889 102
AP	7,1	3,5

Anforderungen für Schmieröl-
synthese-Op.

Richtgewicht
340-500°C (b. 760 mm).

4 20 nicht über 0,785 -- 0,790.
AP nicht unter 118°.

Radulmatrolat in (Deutsche Versuchsanstalten).

Ofen 316
1942

918

1942	Datum	Einfullprodukt	10.10.a II 50	11.10. b + 12.10. c
	Kontakt- Temperatur, Durchsatz Druck:	F 1638 v. 20.9.42	B 576 28,5 0,8 260	23,6 Qsh
	von Anfall: Farbe: spez. Gew. b. 70°/AP. Schmelzpunkt Viskosit. b. 99° Gew. Engler:	blaugrün 0,829/129,5 56,8 2,2°S	weiß 0,782/94 25,3 1,16°S	weiß 0,754/90,7 23,5 1,15°S
	% -150° - 75° - 200° - 25° - 50° - 75° - 300° - 325° - 50°	- - 05,60% S 13,76% H 0,39° O 0,017° H 0,15° S 1 4,4	3,7 8,1 13,5 19,5 24,4 33,4 43,2 52,1 62,0	4,4 11,0 17,2 23,2 33,7 43,0 51,8 60,2 71,4
	Paraffinart: Paraffin durch Entparaffinierung mit Benzol-Butanon: I Stufe (1:1) 35,5 (1:1) -25° II Stufe (1:6) -25°	0,822/70° 138,660°		
	(im Gesamtanfall) Paraffin spez. Gew. b. 70°/AP. 81,2°	70,7 0,810/132,5 57,5	wegen der starken Spaltung benutzt im RQ 285° 29 (bar.)	23 (bar.) 0,770/113,5 41,8
	(im Gesamtanfall) Restöl spez. Gew. b. 20°/AP. Viskosit. b. 36° " " 50° " " 99° V.J.	21,8 0,890/107,5 22,1 2,18 2,80 00	19,0 (bar.) 0,822/104 2,200 2,80	17,8 (bar.) 0,814/104 2,49

Gen. Al. Mt. R. 1582.

Malaxo

919

Kategorie	Einfüllprodukt		10.10. a 11 be		11.10. be + 1210	
	100%	Bt.	50,0 (Verl. 1,2%)	Bt.	56,6 (Verl. 2,6%)	Bt.
Verlust in Verlauf						
davon (open, 70, b, 20°)			0,778		0,777	
Anliegpunkt			76,5		76,5	
Visk. 20°			1,20°B		1,10°B	
Stoßpunkt			-28		-24	
Stoßkurve:						
% +150°			6,2		4,3	
75 "			16,8		16,7	
200 "			22,8		20,6	
25 "			42,4		46,6	
50 "			58,6		62,7	
75 "			76,1		76,4	
300 "			90,3		92,9	
25 "			97,3		97,3	
40 "			98,7		98,6	
Alkoholgrad 17-18 %			48,81		40,8	
Farbe		blaugrün	gelb		gelb	
open, 70, b, 20°/AP	0,823 / 123,5		0,781 / 110		0,777 / 109	
Sap.	65,0		59		54,7	
Autonon-Farbst.						
(1,6)	78,7		59,5		56,5	
Ranzh	21,3		40,5		43,5	
Yak-Kurve bei 17-18 %	% add. einhalb b. 700		% add. einhalb b. 700		% add. einhalb b. 700	
200°			23,0	23,4	0,777	2,0
25 "			49,0	25,6	0,780	29,6
50 "	0,5	0,5	76,0	26,0	0,782	29,4
75 "	1,7	1,2	92,2	17,2	0,786	21,2
300 "	3,0	0,3	99,7	7,0	0,791	16,4
25 "	21,3	13,3	100	0,3		5,6
Ril.	100	78,7	100	0,3		0,3
	Sap.	AP	Sap.	AP	Sap.	AP
200°				100,0		101
25 "			30,5	106	29,7	107
50 "	40,3		40,0	112,5	36,0	112,5
75 "		111,3	47,3	116,5	45,7	116,0
300 "	46,8		53,4	126,5	52,5	123,0
25 "	52,2	116,0				
Ril.	60,0	122,5	57,4		56,5	

Anlage A

Eigenschaften der nach Ouzan (D. Pat. 240.207) beschriebenen Erzeugnisse mit Hydrolyse von Paraffinesteren und Untersuchung der Verlaufsergebnisse

	020		
1948			
QZon	316	316	316
Datum	6.10.48	9.10.48	10.10.48
Nachfall	1.1.48	2.1.48	3.1.48
nach Oper.	24.10.	24.10.	29.10.
Probe Nr. od. Bezeichnung	Qualität wie 520a	Qualität wie 520a	566a
-Mischstand über	818° (10 mm)	818° (10 mm)	818° (10 mm)
-A v. Anfall	ca. 70	46	47
Farbe	gelblich	gelblich	gelblich
Unsch. Gewicht / 20°	0,800	0,789	0,701
10°	47,7	51,7	37,6
20°	114	110,6	110,5
30°	0	0	4,1
Vorlaufzeit A v. Anfall	50	65	65
A. Hinzun. -105°	5	11	18
Spez. Gewicht / 20°	0,753	0,746	0,740
AP. I, II	60,3/60,0/63,0	60,3/60,5/64,0	60,3/64,8/66,0
ASTM, B.			
110°	105	100	98
20°	0,0	0,0	0,0
30°	14,6	22,2	17,0
40°	26,0	39,0	28,5
50°	44,0	54,0	42,0
60°	61,8	70,0	57,6
70°	76,5	82,7	67,0
80°	88,0	91,0	82,7
105°	94,7	92,0	93,7
185°	98,7	97,2	95,2
Fraktion 110-140°	0,730	0,735	0,725
150-180°	0,752	0,768	0,767
Paraffine			
-Naphthene	72,0	76,5	80,0
-Aromaten	18,0	10,5	12,5
-Unsch.	8,0	5,0	2,6
-Olefin	0,7	1,0	1,0
-Mittelteil, gew. Anzahl	39,0	56,5	30,0
Spez. Gewicht / 20°	0,824	0,816	0,713
Schmelzpunkt	76,2	78,5	70,2
Trübungspunkt	44	3	18
Siedepunkt	-5	-3	-14
Viskosität, b. 20°	1,84°R	1,30°R	1,20°R
Gehalt an Kohlenstoff	68	68,5	63,5
Gehalt an Sauerstoff	192 von Fraktion	100	203
200°	230°	0,0	-
300°	11,0	18,0	12,5
400°	35,2	41,7	48,8
500°	74,7	79,7	83,2
600°	87,5	90,3	97,2
700°	94,0	96,0	98,9

Anlage 11

Untersuchungen an Dp. PANI, 1922

121

Proben No.	528a	529a	566a
Spez. Gewicht / 70°	0,804	0,790	0,7805
Anilinpunkt	118	109,6	111
Schmelzpunkt	45,8	37,7	37,5
Kristallstufe			
% Erweichungsstand	7,44 (0,860/70° AP. 92,0°)	6,40 (0,847/70° AP. 69,0°)	5,67 (0,809/70° AP. 99,0°)
% Verluste	2,56	3,40	4,65
% Olefine	62,00	69,03	39,50
% Oxy. + Verluste	27,70	20,60	30,00
Polymerisation			
% auf Olefine = 100			
Schleim	20,6	21,0	21,0
Nonöl	79,2	79,0	79,0
gewaschen	69,5	76,0	72,0
Wachverlust	9,7	3,0	9,0
Nitrokatandöl	50,3	5,0	51,5
Vorläufe	18,9	15,0	17,5
02/99°	5,4	6,5	6,41
V. J.	110	110	108
Flammpunkt	232°	206°	236°
Stoßpunkt	-31°	-30°	-37°
Anilinpunkt	130°	137°	141°
Umschmelz. Kokostest	0,33	0,31	0,25

Aus dem Schleim sind 10-15 % Polystyrolzylinderöl
gewinnbar.

Hochdruckversuche
Lu 558

10. Dezember 1942
Zurück an
/Zimmer Dst. Dr. Pfaf
1922

Paraffin für Schmelzherstellung und Oxidation

Besprechung in Lu 558 am 10. Dezember 1942

Anwesend:

Dr. Hartmann	Norddeutsche Mineralölwerke Pölitz
Dr. Trebbe	I.G. / Abt. Mineralöl
Dr. Baumgarter	Oppus
Dipl.-Ing. Kied	I.G. / Techn. Abt. Op
Dir. Dr. Pfaf	
Dr. Simon	
Dr. Bonath	
Dr. Eisenhut	
Dr. Gessing	I.G. / Hochdruck
Dr. Hilscher	
Dr. Knebe	
Dr. Peters	
Dr. Schiffmann	

Es einen Überblick über die für Schmelzherstellung und Oxidation zur Verfügung stehenden Rohstoffe, ihre Eigenschaften und die Möglichkeit ihrer Weiterverarbeitung durch katalytische Hochdruckhydrierung zu erhalten, sind in den Hochdruckversuchen eine große Anzahl Proben zur Untersuchung eingetroffen bzw. angekündigt.

Über die bisherigen Ergebnisse wurde als folgt berichtet:

I. Paraffinatzendroben

Dr. Peters: In der folgenden Tabelle sind die bereits analytisch untersuchten Proben, geordnet nach steigenden Mengen Vakuumrückstand über 325° bei 5 mm, entsprechend 515° bis 760 mm, angeführt: (Gezeigt wurden die folgenden Zahlen in Form graphischer Darstellungen).

Bezeichnung	% über 515°	Glück-Nr.
1. Schmelze I Erdöl-Raff. Erbsenöl	1,1	5
2. Paraffinsäuren Waddel D. Vas. Öl A-G	1,4	7
3. Neutralisat. W. Marshall A.G. Lützkendorf	6,6	5
4. Erdöl-Lagerteil (196) Rheinisch-Osag, Hamburg	18,6	1
5. Catech II Deutsche Erdöl A.G., Pechelbrunn	20,4	9
6. Paraffinsäuren Deutsche O. 18 A.G., Dellberg	33,6	7
7. Petroleum D. Vas. Öl A.G., Rheinisch-Osag	61,7	2
8. Kolparaffin (Petrolen) K. Vas. Öl Osag A.G. Köln	63,4	4
9. Paraffinsäuren (199) Rheinisch-Osag, Hamburg	70,9	3

ferner sind eingetroffen, aber noch nicht fertig untersucht folgende 10 Proben:

- a) Schmelze II, Erdöl-Raff. Erbsenöl
- b) Erdöl-Raff.
- c) Kerosin
- d) Catech I, D. Erdöl A.G., Pechelbrunn
- e) Paraffinsäuren, Raffinerie Osag, Köln
- f) Paraffinsäuren (2. Probe) Deutsche Erdöl A.G., Wilhelmshafen
- g) Neutralisat. W. Marshall A.G., Lützkendorf
- h) Schmelze I, Erdöl-Raff. Erbsenöl
- i) Harz Hannover, West. Harz
- j) Schmelze I, Erdöl-Raff. Erbsenöl

Wenden die hier. Gemische und die Anilin-Säuren zur Vakuumfraktionieren dieser Paraffinsäurenproben gegen den mit einem Siedepunkt der Fraktionen graphisch eingetragen, so ergeben sich Kurven, die gegenüber den Kurven, die den Anilinsäuren an die Rohstoffe für die Anilinsäureherstellung entsprechen, wesentlich im Bereich höherer Spez. Gewicht und tieferer Anilinsäure liegen. Nur die Kurve des Paraffinsäuren 196 von Rheinisch-Osag liegt an der Grenze bzw. über oder unterhalb der "Schmelze I". Die A.P.- und Dichte-Kurven der anderen Proben liegen in sehr oder weniger großer Entfernung von den Bindern, (bis zu 0,070 Einheiten im spez. Gewicht und 18 Einheiten im Anilin-Punkt), was durch die Oxydation in der letzten Spalte der Tabelle zum Ausdruck gebracht ist. Hinsichtlich der bisher untersuchten Gatschproben (völlig mit Ausnahme des Gatsch von Rheinisch-Osag) ist danach ohne Verbehandlung für die Schmelzeherstellung brauchbar. Anilinpunkt und Dichte bilden somit einen Maßstab, in welchem Grad die Produkte anhydriert werden müssen, um die geforderte Glüte zu erreichen.

Die Hydrolyse lieferte ohne jede Schwierigkeit durchzuführen. Auch die Aufarbeitung der hydrolysierten Paraffinhydrolyse über Kracken auf Schmelze erfolgte glatt und ohne Schwierigkeit. Die erhaltenen Öle liegen in Konsistenz und V.L. etwas ungünstiger als Öle aus reinem Paraffin. Zusätzliche Nachweise der Brauchbarkeit des Schmelzeöls ist ein Motorenlauftest erforderlich.

Die Verläufe Öle von der hydrolysierten Raffination der Paraffingatsche stellen gute Dieselöle dar. Am liebsten dürfte Paraffingatschöl werden u.B. Die mit folgenden analytischen Daten erhalten:

Siedebereich	Spez. Gew.	Stickstoff	Oktanzahl
190 - 350°	0,720	5 bis 9	65 - 68
300 - 340°	0,735	14	85,5

Die Ergebnisse der folgenden Versuche zeigen, dass Paraffinhydrolyse ein für die Oxidation geeignetes Ausgangsmaterial darstellt, dessen Oxidationsverhalten von der Zusammensetzung mit den in der Tabelle (Seite 3) angegebenen Paraffinhydrolyse abhängt, die nach dem Verfahren von G. L. G. und A. L. G. durchgeführt werden. Die Anforderungen an die Zusammensetzung sind, dass diese Paraffinhydrolyse aus Paraffinhydrolyse, also aus Paraffinhydrolyse, hergestellt werden. Danach besteht die Aufgabe darin, die Paraffinhydrolyse für die Oxidation zu verwenden.

Die von Herrn Dr. P. G. angegebene Frage, ob aus dem letzten und Rücklaufparaffin ein geeignetes Rohöl durch Hydrolyse erhalten werden könnte, ist zu bejahen, wenn die Untersuchungen bestätigt werden, dass Paraffinhydrolyse geeignet ist. Außerdem soll versucht werden, bei niedrigeren Temperaturen die Paraffinhydrolyse unter Rückführung des Vorkondensates über 500° zu verfließen zu lassen.

Es ist ferner zu beachten, dass bei den Hochdruckversuchen in der Anschließenden Großversuch mit Zetsch Paraffinhydrolyse, einem Vorlauf mit Schmelze, Paraffinhydrolyse (Schmelze Lütkefeld) und Öll, auch mit den angegebenen Produkten, durchgeführt. Entsprechende Versuche in der nächsten Woche sind im Gange.

II. TH-Paraffinhydrolyse

Die Paraffinhydrolyse TH-Paraffinhydrolyse ist die Oxidation und die Schmelzehydrolyse gleich. Die Schmelzehydrolyse des Siedebereichs von Zetsch Paraffin mit 320 - 330° ist zu bejahen. Eine gewisse Hydrolyse TH-Paraffinhydrolyse wird durch die Hydrolyse als brauchbar angesehen. Sie wird aber schließlich als Fraktion A. G. unter dem TH-Paraffinhydrolyse (74 OE bei 89°) gegen Fraktion B. G. (71 OE bei 89°) zu verfließen.

Herr Dr. P. G. will die Hydrolyse bei der Paraffinhydrolyse in Lütkefeld die Schmelzehydrolyse Hydrolyse und bei der Hydrolyse Paraffinhydrolyse die Paraffinhydrolyse Hydrolyse. Die Hydrolyse besteht in einer oberen Paraffinhydrolyse Hydrolyse.

Die Erhaltung der Paraffinqualität bei der Paraffinverarbeitung ist eine wichtige Aufgabe. Sie kann durch die Verwendung von stabilen Paraffinprodukten erreicht werden. Diese Paraffine sind durch die Auswahl der Rohstoffe und durch die Anwendung von Stabilisatoren zu erreichen.

III. Paraffin aus der Fischer-Produktion

Der Hartparaffin- und der Paraffin-Produktion sind zwei Arten der Paraffine, die durch die Fischer-Produktion erzeugt werden. Die Fischer-Produktion ist eine Methode zur Herstellung von Paraffinen aus Kohlenwasserstoffen. Sie wird durch die Fischer-Tropsch-Synthese erreicht. Die Fischer-Tropsch-Synthese ist eine Methode zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht. Die Fischer-Tropsch-Katalysatoren sind durch die Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermöglicht.

Die folgenden Untersuchungen sind für folgende Fällung zu verwenden

Die folgenden sind bekannt von den Kochen-Analysemethoden

- 1) 0,5 g. H₂O₂ (als ein Mol)
- 2) Von der H₂O₂ (ca. 20%) bis 150° (100 g.) aus Salzfällung
- 3) Die folgenden Verfahren sind über 100° (750 g.) aus Fällung
- 4) Die folgenden sind Salzfällung (2 g. g. g. g.)
- 5) Die folgenden sind Salzfällung von H₂O₂ und
- 6) Die folgenden sind Salzfällung von H₂O₂ und

Die folgenden sind erhalten

- 6) Von der H₂O₂ 200 g. Extrakt aus Salzfällung
- (Das Produkt ist weißlich bis gelblich, ist Vakuum-
- sublimiert, hat es nur 15 g. bis 150° (760 mm) enthält
- über 10 % der Salzfällung)
- 7) Von der H₂O₂ 200 g. Extrakt aus Salzfällung
- (Das Produkt ist weißlich bis gelblich, ist Vakuum-
- sublimiert, hat es nur 15 g. bis 150° (760 mm) enthält
- über 10 % der Salzfällung)
- 8) Die folgenden sind Salzfällung von H₂O₂ und
- über 10 % der Salzfällung

Petero
gez. Masbo

Die folgenden sind erhalten

Atomphysikalische Arbeit von F. L. Wolf über
Polymere physikalische Vorgänge bei der Beschleunigung
Mittgl. d. D. Acad. d. Naturf. Forschung, Heft 6.

Die Arbeit ist fast identisch mit dem Vortragsmanuskript des Verfassers in "Die Natur" 52, 299; (Kürzeren Ausführungen sind von Dr. Dr. Henkels angemerkt worden). Sie bezieht sich aber nicht auf Fragen der Voll- und Grenzschmelzung, der Harte- und Zerfallszeitigkeit und der Theorie der Grenzschmelzung. Inhaltlich ähnlich ist der Vortrag von K. L. Wolf in La 210 am 25.6.1932, nur dass dieser sich auf die Grenzschmelzung beschränkt. Über diesen Vortrag liegt ein Referat von Fel. Dr. Henkels (Nr. 20574) vor.

Die Arbeit über Schmelzungsforschung ist es, den bisher unscharfen Begriff der "Schmelzzeitigkeit" mit einer präzisen Begriffsbestimmung wesentlich dafür ist, die Frage nach der Ordnungszahl der Moleküle und die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften Kristalle und Schmelzen. Wieviel der Grenzschmelze Schmelzmittel (Metalle) zu unter-suchen ist, hängt von der Zustand der Vollschmelzung, der von der physikalischen Theorie behauptet wird, dass der Grenzschmelzung, die bei sehr kleiner Lagezahl oder geringer Gleichzeitigkeit auftritt, die Theorie der Teilchenordnung, Moleküle und Grenz- und Vollschmelzung daher kann, wenn die Theorie zunächst zurückgestellt werden.

Bei der Vollschmelzung ist die Hauptaufgabe die Bestimmung der die Viskosität und ihre Druck- und Temperaturabhängigkeit. Es unter-schiedet sich hier der Zusammenhang zwischen Viskosität und chemischer Konstitution, darüber hinaus auf aber die Ordnung der Moleküle in Flüssigkeit, das ist zu betrachten. Die Alkohol mit langer O-Kette z. B. und sein Methyläster wird in der Konstitution recht ähnlich, ihre Viskositäten aber sind sehr verschieden. Der Grund ist die Verknüpfung der Alkoholmoleküle zu hochmolekularen vielverzweigten Form, während der Äther nur Elementarmoleküle aufweist. Analog ist es bei Säuren und Estern; hier bildet die freie Säure Doppelmoleküle, im Esterzustand ist die freie Säure doppelt so groß wie der Ester. Die Viskosität des Anisols ist entgegen dem Lauf der Wirkung der Solvata-tion bei zunehmender Verdünnung die Temperaturkoeffizienten beider sind oft stark unterschieden. Ein systematisches Bildungen in diese Erscheinungen ist daher recht kompliziert.

Kein Versehen ist die Behandlung der Grenzschmelzung, weil hier die besonderen Vorgänge an Grenzflächen ebenfalls in Betracht gezogen werden müssen. Hier sind nur Teilgebiete bearbeitet worden. So fand man z. B., dass Säuren auffallend hohe Reibungszahlen zeigen, während in der Praxis die Schmelzleistung von Öl auf einen bestimmten Wert vorbestimmt wird. Einsehende Messungen ergeben, dass die Säuren in sehr kleiner Konzentration als Elementarmoleküle vorliegen und hohe Reibungszahl besitzen, bei wachsender Konzentration treten dagegen Doppel-moleküle auf, d. h. es entsteht ein Doppelmolekül mit kleiner Reibungszahl. Steigt die Konzentration weiter, so bleiben nur Doppel-moleküle und die Reibungszahl erreicht wieder höhere Werte. Der Effekt

wird jedoch nur in gesättigten KW beobachtet. Walker zeigte sich, daß die Einermoleküle gegen Quecksilber viel grenzflächenaktiver als die Doppelmoleküle sind, was in der Grenzfläche das Verhältnis von Einzel- zu Doppelmolekülen ganz wesentlich höher ist als in der Lösung.

Untersucht man die Haftarbeit oder die Benetzbarkeit an einer Grenzfläche, so ergibt sich die Haftarbeit mit der Polarisierbarkeit der Moleküle zusammen, daß die Haftarbeit der Fettsäuren größer ist als die der Alkohole, das ist in der homologen Reihe der Alkohole und Ester konstant, in den organischen Säuren konstant bis 1000 und das ist bei Kettenverzweigung abnehmend. Daraus hinaus zeigte sich überraschenderweise, daß die Haftarbeit an der Grenzfläche der Flüssigkeiten und ihrer Grenzflächenaktivitäten höher ist als die von Feststoffen, auch bei unvollständigen Abreißen (speziell Benzol, das kein Fließen einleiten kann) über das Metall in die Luft, es zeigt sich Fließigkeit oder die Fließigkeit von Metallen. Hier ist auf die Kinetik der Kohlenstoff- und von Hildebrand beobachtet worden.

Zur Theorie der Grenzflächenhaftung wird auf den großen Unterschied zwischen der Grenzfläche gegen Wasser oder Metall hingewiesen; Haftarbeit und Grenzflächenaktivität sind gegen Wasser größer als gegen Metalle. Die Lage von Dipol- und Quadrupol-Molekülen an der Grenzfläche gegen Metalle wurde berechnet, die Stellung der Dipole ist abhängig von dem Quotienten q aus Dipollänge und kleinstem Abstand der Dipole. Ist $q > 0,32$, so wird die senkrechte, andernfalls die parallele Lage zur Grenzfläche bevorzugt.

Anschließend wird auf den Einfluß der Gestalt der Moleküle - ob Kugel oder Faden - hingewiesen.

Prof. Hilscher

Hochdruckversuche
Nr. 559

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. P. J. ...
12. Juni 1943 Duw./Pr.

931

Über die Polymerisation chemisch reiner, ungesättigter
Kohlenwasserstoffe zu schmelzartigen Stoffen

A. W. Schmidt u. Schoeller, *Drehm. Chemie* 21 (1942) 235
Technische Hochschule München

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit von A. W. Schmidt sind
folgende:

Bei der Polymerisation von Benzol-Derivaten mit ungesättigten
Seitenketten kommt man zu Polymerisaten mit sehr hoher Eigenviskosi-
tät, sofern die Seitenkette kurzgliedrig ist. Ungegen zeichnen sich
diese Polymerisate durch entsprechend schlechte Polhöhe aus. Verlän-
gert man die Seitenkette, so verbessert sich das V.T.-Verhalten und
erniedrigt die Eigenviskosität. Allerdings ist diese Eigenviskosität
immer noch wesentlich höher, z. B. bei Butylbenzol 37,5 EP/100°. Durch
Verlängerung der Seitenkette um ein O-Atom senkt man die Polhöhe von
6,2 auf 3,1. Bei einer weiteren Verlängerung der Seitenkette ist eine
entsprechende Verbesserung der Polhöhe zu erwarten.

Das Kaltververhalten der Polymerisate aus Benzol-Derivaten mit un-
gesättigten Seitenketten ist sehr ungünstig. Das niedrigste Glied, das
Polymerisat aus Allylbenzol, zeigt einen Stockpunkt von + 51°. Beim
nichthöheren Homologen sinkt er auf - 15°. Es ist also denkbar, dass
mit steigender O-Zahl eine Verbesserung eintreten könnte.

Allylcyclohexan als Beispiel einer Verbindung mit hydrierten
6-Ring und ungesättigter Seitenkette liefert ein derartig hochpolyme-
risiertes Produkt, dass Viskositätsmessungen nicht mehr durchführbar
sind. Wie hier die Länge der Seitenkette sich auswirkt muss noch
untersucht werden.

Wählt man als Ring-Struktur Cyclohexan und gesättigte Seiten-
ketten als Substituenten, dann bekommt man Polymerisate, deren Eigen-
viskosität weitens nicht mehr so hoch liegt wie bei den vorhergegan-
genen Beispielen. Das V.T.-Verhalten ist als ungünstig zu bezeichnen.
Der prozentuale Anteil des Vorlaufes ist verhältnismäßig hoch. Das
Kaltververhalten dieser Polymerisate ist im Bereich der niedrigen Ketten-
länge nicht sehr günstig, wird jedoch durch Verlängerung der Seiten-
kette günstig beeinflusst. Eine Verlängerung von 4 auf 5 O-Atome
bedingt eine Senkung der Polhöhe von 4,1 auf 3,2, ob die weitere Ver-
längerung der Seitenkette die Güte der Polhöhe noch weiter in diesem
Sinne beeinflusst, bedarf noch der Klärung.

Die Polymerisate aus Verbindungen mit ungesättigten 5-Ringen
und gesättigten Seitenketten zeigen im Bereich der kleinen Seitenketten
ein so schlechtes V.T.-Verhalten. Die Eigenviskosität dieser Produk-
te ist nicht mehr hoch, das Kaltververhalten dagegen befriedigend. Stei-
gert man die Kettenlänge, wird eine derartige Verbesserung der Polhöhe
beim V.T.-Verhalten erreicht, dass es dem des Polymerisats aus
reiner 1-Ölfina gleichkommt. Das Kaltververhalten wird ungünstig.

verändert. Auch hierin ähneln die Produkte in ihrem Verhalten den Olefin-Polymerisaten. Allerdings wird durch die Veräthigung der Halterkette die Eigenviskosität dieser Produkte nicht wesentlich beeinflusst.

Die Veräthigung des Phenylkerns an einer O₂-Kette hat in Bezug auf das V.T.-Verhalten der Polymerisate und höchsten Verbindungen einen relativ geringen Einfluss. Dagegen werden Kälteverhalten und Eigenviskosität stark beeinflusst. Bekannt ist, dass mit Veräthigung des Phenylkerns nach der Mitte Eigenviskosität und Siedepunkt sinken. Während 2-Phenyldecaon η_{sp}/c 1,4 $\frac{10^{-6}}{5000}$ hat, weist 6-Phenyldecaon 2,5 $\frac{10^{-6}}{5000}$ auf.

gez. Baeren

(8)

Zusatz Nr. 11/11/11
Vorzimmer des Dr. Pflüger
22. Juni 1943, Leipzig

933

Bayerische Akademie der Wissenschaften
München, den 22. Juni 1943

Herrn Prof. Dr. G. V. Schulz
Leipzig

Mit dem Brief vom 19. Juni 1943 habe ich Ihre
Korrespondenz erhalten, in der Sie die beiden Aus-
sagen über die Polymerisation von Acrylnitril (AN) in
Benzol bei verschiedenen Temperaturen, die Sie in
Ihrer Arbeit über die Polymerisation von AN in
Benzol veröffentlicht haben, besprochen haben.
Die Polymerisation von AN in Benzol bei 15°C
verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen
Polymerisation. Die Polymerisation von AN in
Benzol bei 60°C verläuft nach dem Mechanismus
der katalytischen Polymerisation. Die Polymeri-
sation von AN in Benzol bei 100°C verläuft
nach dem Mechanismus der katalytischen Polymeri-
sation.

Die Polymerisation von AN in Benzol bei 15°C
verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen
Polymerisation. Die Polymerisation von AN in
Benzol bei 60°C verläuft nach dem Mechanismus
der katalytischen Polymerisation. Die Polymeri-
sation von AN in Benzol bei 100°C verläuft
nach dem Mechanismus der katalytischen Polymeri-
sation.

Die Polymerisation von AN in Benzol bei 15°C
verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen
Polymerisation. Die Polymerisation von AN in
Benzol bei 60°C verläuft nach dem Mechanismus
der katalytischen Polymerisation. Die Polymeri-
sation von AN in Benzol bei 100°C verläuft
nach dem Mechanismus der katalytischen Polymeri-
sation.

Die Polymerisation von AN in Benzol bei 15°C
verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen
Polymerisation. Die Polymerisation von AN in
Benzol bei 60°C verläuft nach dem Mechanismus
der katalytischen Polymerisation. Die Polymeri-
sation von AN in Benzol bei 100°C verläuft
nach dem Mechanismus der katalytischen Polymeri-
sation.

Die Polymerisation von AN in Benzol bei 15°C
verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen
Polymerisation. Die Polymerisation von AN in
Benzol bei 60°C verläuft nach dem Mechanismus
der katalytischen Polymerisation. Die Polymeri-
sation von AN in Benzol bei 100°C verläuft
nach dem Mechanismus der katalytischen Polymeri-
sation.

Die Polymerisation von AN in Benzol bei 15°C
verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen
Polymerisation. Die Polymerisation von AN in
Benzol bei 60°C verläuft nach dem Mechanismus
der katalytischen Polymerisation. Die Polymeri-
sation von AN in Benzol bei 100°C verläuft
nach dem Mechanismus der katalytischen Polymeri-
sation.

Die Polymerisation von AN in Benzol bei 15°C
verläuft nach dem Mechanismus der radikalischen
Polymerisation. Die Polymerisation von AN in
Benzol bei 60°C verläuft nach dem Mechanismus
der katalytischen Polymerisation. Die Polymeri-
sation von AN in Benzol bei 100°C verläuft
nach dem Mechanismus der katalytischen Polymeri-
sation.

Erreichte Werte sind die Hauptbedeutung des Polymeren. Bei der Darstellung von ...

Der V.I. der ... Eigenschaften des ...

Die durch Kreis ...

(M. K. ...)

9

Zurück
9. Juli 1943 Ks/KW
1935

Beziehungen zwischen Konstitution reiner Kohlenwasserstoffe
und ihren Schmierseigenschaften.

Von den Arbeiten Hügels interessieren hier zwei, von denen
leider die eine nicht zugänglich war. Beide Arbeiten sind 1931 ver-
öffentlicht worden.

Hügel stellt eine Reihe von aromatischen und aliphatischen
Kohlenwasserstoffen dar und zwar:

- 1.) Substituierte Benzole und Naphtalinderivate nach Friedel-Crafts.
- 2.) Stark verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe durch inter-
molekulare Wasserabspaltung aus Alkoholen. Die Konstitution
dieser Kohlenwasserstoffe ist jedoch nicht sicher gestellt.

Bei den hier interessierenden Fragen kommt Hügel zu fol-
genden Ergebnissen:

Die Viskosität wird bei höheren Aliphaten durch Verzwei-
gung wenig bedinflusst, bei cyclischen Kohlenwasserstoffen wird sie
erhöht, besonders durch Seitenständige Methylgruppen. Ebenso hat
die Einführung von Doppelbindungen bei aliphatischen Verbindungen
nur geringen Einfluß auf die Viskosität, während diese beim Über-
gang von Hydroaromaten zu Aromaten stark abfällt. Cyclisierung hat
enorme Wirkung auf die Viskosität im Sinne einer Erhöhung.

Mikeska hat 1936 in einer umfangreichen Arbeit die Unter-
suchung des Problems an 52 neuen synthetischen Kohlenwasserstoffen
weitergeführt. Der Forscher hat sich auf die Untersuchung cyclischer
Kohlenwasserstoffe beschränkt, da in den Schmierölen aus Erdölen
die paraffinischen Kohlenwasserstoffe nur einen sehr geringen Anteil
haben. Er stellte nach Friedel-Crafts (aus Ethylenchlorid und aro-
matischen Kohlenwasserstoffen) (dabei ein-, zwei- und dreifach alky-
lierte Derivate von Benzol und Naphtalin sowie deren Hydrarungen-
produkte, Diphenyl- und Diphenylmethanderivate und schließlich
3 Kohlenwasserstoffe mit 2 Ringen, die durch 8 C-Atome voneinander
getrennt sind.

Über den Einfluß der Konstitution auf die Viskosität fand
Mikeska:

- 1.) Bei gleichem Mol.Gewicht nimmt die Viskosität mit der ring-
struktur zu.
- 2.) Bei der Hydrarung aliphatischer zu ungesättigten Kohlenwasser-
stoffen nimmt die Viskosität zu, während der Viskositäts-Index
etwas vermindert bleibt.
- 3.) Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen mit gleichem Mol.Gewichte steigt
der Viskositäts-Index mit der Länge der paraffinischen Seiten-
ketten. Die Natur der Ringe beeinflusst den Grad der Viskositäts-
Index-Verbesserung. Die Viskosität steigt mit der Anzahl der

Beziehungen zwischen Konstitution reiner Kohlenwasserstoffe
und ihren Bohnerigenschaften.

Von den Arbeiten Hügels interessieren hier zwei, von denen leider die eine nicht zugänglich war. Beide Arbeiten sind 1931 veröffentlicht worden.

Hügel stellt eine Reihe von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen dar und zwar:

- 1.) Substituierte Benzole und Naphtalinderivate nach Friedel-Crafts.
- 2.) Stark verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe durch intermolekulare Wasserabspaltung aus Alkoholen. Die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe ist jedoch nicht sicher gestellt.

Bei den hier interessierenden Fragen kommt Hügel zu folgenden Ergebnissen:

Die Viskosität wird bei höheren Aliphaten durch Verzweigung wenig beeinflusst, bei cyclischen Kohlenwasserstoffen wird sie erhöht, besonders durch seitenständige Methylgruppen. Ebenso hat die Einführung von Doppelbindungen bei aliphatischen Verbindungen nur geringen Einfluß auf die Viskosität, während diese beim Übergang von Hydroaromaten zu Aromaten stark abfällt. Cyclisierung hat enorme Wirkung auf die Viskosität im Sinne einer Erhöhung.

Mikeska hat 1936 in einer umfangreichen Arbeit die Untersuchung des Problems an 52 neuen synthetischen Kohlenwasserstoffen weitergeführt. Der Forscher hat sich nur eine Untersuchung cyclischer Kohlenwasserstoffe beschränkt, da in den Schmierölen aus Erdölen die paraffinischen Kohlenwasserstoffe nur einen, sehr geringen Anteil haben. Er stellt nach Friedel-Crafts (aus Säurechlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen) drei ein-, zwei- und dreifach alkylierte Derivate von Benzol und Naphtalin sowie deren Hydrierungsprodukte, Biphenyl- und Diphenylmethanderivate und schließlich Kohlenwasserstoffe mit 2 Ringen, die durch 8 C-Atome voneinander getrennt sind.

Über den Einfluß der Konstitution auf die Viskosität fand Mikeska:

- 1.) Bei gleichem Mol.Gewicht nimmt die Viskosität mit der Ringstruktur zu.
- 2.) Bei der Hydrierung aromatischer zu naphthenischen Kohlenwasserstoffen nimmt die Viskosität zu, während der Viskositäts-Index etwa unverändert bleibt.
- 3.) Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen gleichen Mol.Gewichts steigt der Viskositäts-Index mit der Länge der paraffinischen Seitenketten. Die Natur der Ringe beeinflusst den Grad der Viskositäts-Index-Veränderung. Die Viskosität steigt mit der Anzahl der Seitenketten.

- 4.) Die relative Stellung der Seitenketten beeinflusst die Viskosität zum Teil stark, hingegen wenig den Viskositäts-Index.
- 5.) Verzweigte Seitenketten vermindern den Viskositäts-Index, verändern die Viskosität wenig und uneinheitlich.
- 6.) Olefinische Bindung in der Seitenkette verringert die Viskosität, hat kleinen, uneinheitlichen Einfluß auf Viskositäts-Index.
- 7.) Die Stellung der Ringe zueinander hat geringen Einfluß auf die Viskosität und den Viskositäts-Index.

Rienburg und Zorn veröffentlichten 1938 eine große Arbeit des Oppauer Armoniaklabors, die vor allem aliphatischen Kohlenwasserstoffen gewidmet war. Ausgehend von Octylaldehyd wurden durch Aldolkondensation, wiederholte Malonestersynthese und die Wurtz'sche Reaktion stark verzweigte paraffinische Kohlenwasserstoffe mit bis 6 Hexyl- oder Decylseitenketten und 64 C-Atomen dargestellt. Diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch eine genau bekannte Konstitution vor denen Hügels und Mikeska aus.

Es standen weiter eine größere Anzahl von Kohlenwasserstoffen mit aromatischen Ringen, die in mehr oder weniger verzweigte paraffinische Ketten eingebaut waren, von Prof. v. Braun zur Verfügung. Die Schlussfolgerungen der beiden Forscher können etwa formuliert werden:

- 1.) In homologen Reihen steigt die Viskosität mit dem Mol. Gewicht, bei höheren Gliedern ist Viskositäts-Index konstant (0,32 bis 0,64), was auch Koch an Kogalschnierölchen gefunden hat.
- 2.) Ganz allgemein fällt durch die Einführung von Doppelbindungen die Viskosität, steigt der Viskositäts-Index.
- 3.) Bei Aliphaten niedrigen Verzweigungen, besonders OH₂-Gruppen, die Viskosität, bei den höheren Gliedern auch den Viskositäts-Index. Doch sind die Isoparaffine (C₁₆) mit 4 längeren Seitenketten (z.B. Hexyl) noch sehr gut; Viskositäts-Index = 120 bis 150, was für synthetische Schmieröle von Wichtigkeit ist.
- 4.) Der Übergang von geraden Ketten zum nachteiligen C-Ring gibt Erhöhung der Viskosität und Abnahme des Viskositäts-Index; letztere verschieden stark, je nach Stellung der Ringe zueinander.
- 5.) Die Viskosität steigt und der Viskositäts-Index fällt fortachwendend beim Übergang von Naphten- zu Biphenyl- zu Biphenylen- zu Diphenylderivaten.
- 6.) Wie bei der olefinischen Bindung fällt die Viskosität und steigt der Viskositäts-Index beim Übergang von Naphtenen zu Aromaten.

In einer 4. Arbeit von Heymann und Pilat, die 1941 erschienen ist wird das Problem an einer kleineren Zahl cyclischer Kohlenwasserstoffe, alle mit 22 C-Atomen nochmals angegriffen. Die untersuchten Verbindungen kann man alle als α, β -disubstituierte Ather aufassen, wobei p-Cymol-, p-Menthyl-, Isocetyl, Decahydronaphyl- u.a. Reste die Substituenten sind.

Die Autoren fassen ihre Ergebnisse zusammen in den Sätzen:

- 1.) Hydrierung erhöht die Viskosität, vermindert Viskositäts-Index wenig.
- 2.) Verzweigungen erhöhen meist die Viskosität, erniedrigen Viskositäts-Index.
- 3.) Cyclisierung erhöht die Viskosität, vermindert Viskositäts-Index stark.
- 4.) Beim Übergang von isolierten zu kondensierten Ringen wird die Viskosität nur wenig verändert, während der Viskositäts-Index stark erniedrigt wird.
- 5.) Auch bei gleicher Zusammensetzung, im bezug auf %-Anteil an paraffinische, naphthenisch- und aromatisch gebundenen C-Atomen kann der Viskositäts-Index sehr verschieden sein.

Die wichtigsten Ergebnisse der 4 Arbeiten seien in beiliegender Tabelle kurz einander gegenübergestellt.

Nun sei noch auf einige Gesichtspunkte hingewiesen, auf die Zorn aufmerksam macht: Die Viskosität vieler der synthetischen Kohlenwasserstoffe ist bei 99 bzw. 100° noch sehr niedrig, unter 1,2°E, daß den sich daraus errechnenden Viskositätsindizes bzw. Viskositäts-Indizes rein theoretische Bedeutung zukommt. So hat Unbehode selbst seine Ableitung auf Öle mit Viskosität von über 20 cSt das sind 2,9°E bei 50° beschränkt.

Erwünscht wäre ferner eine Untersuchung über das Verhalten von Gemischen synthetischer Kohlenwasserstoffe, denn bei Gemischen zeigen sich Einflüsse noch ungeklärter Art, es sei nur an Paraffin oder Paraffin erinnert. Schließlich aber ist die Schmierleistung auch noch von anderen Eigenschaften als Viskosität und ihrem Temperaturverhalten abhängig, wie Stockpunkt, Alterungsbeständigkeit, Reibungskoeffizient, Tragfähigkeit und Druckbeständigkeit des Schmierfilms und die Schmierigkeit (oiliness). Über all diese Probleme liegen noch fast gar keine Arbeiten an synthetischen Kohlenwasserstoffen vor.

gez. Keller

Tabelle

	Ringel	Alkohol	Zinn	Heymann
Paraffine → Isoparaffine	Visk. wenig ver- ändert	-	Visk. sinkt (CH ₂) V.I. sinkt	-
Paraffine → Olefine	Visk. wenig ver- ändert	-	Visk. sinkt V.I. sinkt	-
Verzweigung der Seitenketten von cyclischer Kohlenwasser- stoffen	Visk. steigt (CH ₂)	Visk. wenig ver- ändert	V.I. steigt	Visk. steigt meist V.I. sinkt
Paraffin → Olefin in der Seitenkette cyclischer Kohlenwasserstoffe	Visk. sinkt stark	Visk. sinkt V.I. wenig ver- ändert	Visk. sinkt V.I. steigt	Visk. sinkt V.I. wenig ver- ändert
Hydroaromaten → Aromaten	Visk. sinkt stark	Visk. sinkt stark V.I. wenig ver- ändert	Visk. sinkt V.I. steigt	Visk. sinkt V.I. steigt wenig
Cyclisierung	Visk. steigt stark	Visk. steigt stark V.I. sinkt	Visk. steigt V.I. sinkt	Visk. steigt V.I. sinkt stark
Viele kurze Seitenketten → wenig lange Seitenketten	-	Visk. sinkt V.I. steigt	-	-
Relative Stellung der Ringe	-	Visk. und V.I. sinkt verändert	Visk. steigt V.I. sinkt in der Reihe: Naphthalen → Benzol → Bicyclicyl → Dibenzyl derivate	Visk. unverändert V.I. sinkt stark beim Übergang von isolierten → kondensierten Ringen

Hochdruckversuche
La 550

Zurück an *M. P. 1943*
Vorzimmer Djr. Dr. Pier
12. Juni 1943 Do/Fu

(10) Kolloquium am 12. Juni 1943.

933

Referat Nr. 4: Die Ansichten von Hugel über die Temperatur-Viskositäts-Kurve von Schmelzfäden

In seiner Arbeit in Öl und Kohle, 1939, Seite 27, weist H. auf die Unterschiede zwischen chemischen Reaktionen und dem Fließen einer Flüssigkeit hin. Während bei chemischen Reaktionen die Konstitution einer Substanz kennzeichnend, die energetische Prozesse benutzbar werden, muß man beim Fließen einer Flüssigkeit sämtliche Stöße in Rechnung setzen.

Es ist daher zu erwarten, daß manche chemische Eigenschaft, die für die Konstitution von Bedeutung ist, ohne Einfluß auf die Viskosität bleibt. Dies wird hier gezeigt an den Beispielen folgender drei Flüssigkeiten:

- 1) Dihydrodibenzylanthracen
- 2) Butandiol
- 3) n-Oktan

Abbildung 1 zeigt den Temperatur-Viskositäts-Verhalten dieser drei konstitutionell verschiedenen Substanzen.

Abb. 1

Das Dihydrodibenzylanthracen hat das höchste Molekulargewicht, ist kompliziert gebaut und unregelmäßig assoziiert.

Das Butandiol hat zwei OH-Gruppen, das höchste Molekulargewicht und ist stark assoziiert.

n-Oktan ist eine normale Flüssigkeit.

Auffällig in dieser Abwägung ist der steile Abfall der Viskosität mit der Temperatur beim Dihydrodibenzylanthracen. Trotzdem sind, mathematisch gesprochen, diese drei Viskosität-Temperatur-Kurven identisch.

H. beweist dies mit der von Gumbel abgeleiteten Formel

$$\log \eta = a + \frac{b}{T - c}$$

In dieser Formel sind

- η = Viskosität
- T = absolute Temperatur
- a, b, c = Konstanten.

H. schreibt diese Gleichung

$$(\log \eta) - a = (T - b) \cdot c$$

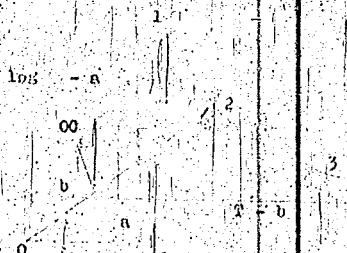


Abb. 2

Man hat damit die Gleichung einer Hyperbel mit rechteckigen Asymptoten, wenn man die Viskosität in Einheiten $\log \eta - a$ und die Temperatur in Einheiten $T - b$ anträgt. In Abbildung 2 ist dies getan und man sieht, daß Normal-Okтан in der Verlängerung der Temperatur-Viskositäts-Kurve des Dihydrodipentylparaffin nach hohen Temperaturen zu liegt.

Logarithmierung und Verschiebung gelingt so also nach H. zu bestimmen, daß das Temperatur-Viskositäts-Verhalten dieser drei außerordentlich verschiedenen Substanzen praktisch das gleiche ist.

Um festzustellen, ob dieses Verhalten für viele andere Flüssigkeiten auch gilt, trägt H. die Konstante a über der Konstanten c für verschiedene Stoffe auf.

Er findet, daß viele Stoffe auf einer Geraden liegen, z. B. Aliphaten, monocyklische Kohlenwasserstoffe, Alkohole bis C_6 , niedere cyclische Säuren und Halogenide. Diese Stoffe nennt er von viskositätsähnlichen Standpunkt aus verwandt.

Nicht auf dieser Geraden liegen polycyclische Kohlenwasserstoffe, höhere Alkohole, Säuren und Ester, Poly-Alkohole und Poly-Ester.

Y
T
E
L
S
A
T
E
L
L
I
E

In einem später vor der Faraday Society (Transactions Farad. Soc. Band XXIV, August 1939, Seite 1059 ff.) gehaltenen Vortrag besand H. auf die Guzman-Andrade'sche Formel für die Viskositätsänderung mit der Temperatur. Er behauptet, dass die Koordinate $\log \eta$ auf der Hyperbel an der Stelle $\log \eta = \log \eta_0 - \frac{a}{T - b}$ liegt, wobei η_0 die Viskosität bei der Koordinate $\log \eta = \log \eta_0 - \frac{a}{T - b}$ bei $T = b$ ist, sondern in dem Koordinaten $\log \eta$ und T aufgetragen ist, so erhält man einen neuen Nullpunkt 0 (vergl. Abb. 2).

Die Entfernung 0 ist dann nach H. der Mittelwert der Temperatur-Viskositäts-Kurve zu bestimmen. Sie ist also etwas wie ein absoluter Viskositäts-Index.

Bei der Untersuchung von Kerosinen weicht der Punkt 0 auf einer geraden Linie, sowohl die Bestimmung 00 mit der Temperatur bis zu einem bestimmten Wert zunimmt und dann abfällt.

Da die Temperatur-Viskositäts-Kurve sehr steiler ist, je größer b in der obigen Gleichung ist, und nach dem Zusammenhang zwischen b und der Viskosität, kann man erwarten, dass die Aliphatische Öle haben für die gleiche Viskosität den höchsten Molekulargewicht, den höchsten Fließpunkt, den niedrigsten Siedepunkt und Koksgehalt. Sie sind über den Bereich der niedrigsten Temperaturen bis zu Umwandlungen, stellen Temperatur-Viskositäts-Kurve und hohen Dampfdruck.

Für Temperaturen unter 300° entspricht H. aliphatische Öle mit hohem Viskositätsindex, Fließpunkt und hohem Koksgehalt.

Nach dem Öl beim Gebrauch ohne Rühren und verdampfen soll, so ist ein Öl von ganzem Charakter vorzuziehen.

Für hohe Temperaturen unlöslich sind Polyaromatische Öle unbrauchbar. H. gibt in Tabellen die Werte für $\log \eta$, $T - b$, Logarithmus η und $\log \eta$ für drei paraffinische und drei hydroaromatische, so veranschaulicht Viskosität um. Die paraffinischen Öle sind durch Reduzierung von Kerosin mit H. gewonnen worden.

Aus den Daten, die H. nicht näher spezifiziert, berechnen sich (mit einer Genauigkeit des spezifischen Gewichtes) folgende Werte:

	Paraff. Öl			Hydro-arom. Öl		
	1	2	3	1	2	3
Visk. G 31/20°	170	630	15.200	22	62	630.000
S.G.	1,93	1,97	1,93	300	265	211
V.L. geschätzt	15	1,20			-50	

Damit dürfte die Bestimmung 00 für die praktische Beurteilung von Ölen weniger brauchbar sein als der Viskositäts-Index.



KODAK

In einem Vortrag vor der Paraffin Society (Transactions Paraff. Soc. Lond. XXXV, April 1939, S. 105) hat Dr. G. W. G. Cameron, der die Untersuchung über die Eigenschaften der Paraffine durchgeföhrt hat, die folgenden Ergebnisse mitgeteilt: Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen. Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen.

Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen. Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen. Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen.

Für Temperaturen unter 300°C empfiehlt sich die Verwendung von Paraffin als Schmelzmittel. Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen.

Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen. Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen.

	Paraffin 01			Hydrocarbons 01		
	1	2	3	1	2	3
Viskosität bei 30°C	70	510	200	125	62	650,000
...
...

Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen. Die Paraffine sind in der Regel als feste Körper vorzufinden, die bei Erhitzung in flüssigen oder gasförmigen Zustand übergehen.

Zunächst wäre es unangebracht, die
festen, wohl über dem Zugsch
temperatur-Verhältnis verhalten werden
auf diese Weise ist nicht abzusehen, ob
von Schieberen noch nicht abzusehen
das präparierte Material von H₂ auf
einmal wurde, nach Ansehen der
Resultate gefordert haben.

Wichtigste Arbeit ist die
Abhängigkeit von Konzentration und
indolischer Verbindungen gab, die
die praktische Bedeutung
darf nicht. Dagegen dürfte
die nicht mehr auf
einmal zu verfahrenen

Синтез парафина из метана

Вопрос о возможности синтеза парафина из метана и о характере его строения является предметом настоящего исследования. Впервые синтез парафина из метана осуществлен в 1926 г. В. В. Рубининым [1]. В дальнейшем этот процесс был изучен в работах В. В. Рубинина [2], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [3], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [4], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [5], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [6], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [7], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [8], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [9], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [10].

Известно, что парафин представляет собой смесь высших алканов. В зависимости от способа получения парафин может быть насыщенным или ненасыщенным. В настоящее время наиболее распространены парафины, полученные из метана. Эти парафины имеют сложную структуру, которая обусловлена наличием в них различных примесей. В частности, в парафинах, полученных из метана, содержатся различные углеводороды, в том числе и непредельные углеводороды. Это приводит к тому, что парафины, полученные из метана, имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем парафины, полученные из нефти.

Вопрос о возможности синтеза парафина из метана является предметом настоящего исследования. Впервые синтез парафина из метана осуществлен в 1926 г. В. В. Рубининым [1]. В дальнейшем этот процесс был изучен в работах В. В. Рубинина [2], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [3], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [4], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [5], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [6], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [7], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [8], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [9], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [10].

Вопрос о возможности синтеза парафина из метана является предметом настоящего исследования. Впервые синтез парафина из метана осуществлен в 1926 г. В. В. Рубининым [1]. В дальнейшем этот процесс был изучен в работах В. В. Рубинина [2], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [3], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [4], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [5], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [6], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [7], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [8], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [9], В. В. Рубинина и В. В. Рубининой [10].

Известно, что парафин представляет собой смесь высших алканов. В зависимости от способа получения парафин может быть насыщенным или ненасыщенным. В настоящее время наиболее распространены парафины, полученные из метана. Эти парафины имеют сложную структуру, которая обусловлена наличием в них различных примесей. В частности, в парафинах, полученных из метана, содержатся различные углеводороды, в том числе и непредельные углеводороды. Это приводит к тому, что парафины, полученные из метана, имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем парафины, полученные из нефти.

944

Maximaler Gehalt Abspaltung und Niedrigtemperatur bei der Kondensat bildung	Spez. Gewicht d. Chloroformlsg. 20°C	Chlorform- gehalt	Viskosität bei 20°C 1/99	Stoek- punkt °C
150-250°	0,940	27	6	-7
169-280°	0,935	21	20	-14
100-290°	0,950	31	10	-18

Die Substanzen sind durch Zersetzung in
Toluol löslich, jedoch nur in 10%iger
Lösung mit einfachen Mitteln nicht
Auszühen, während sich die Halbstoffe
konstante Eigenschaften und vorzüglich
wirden. Die Substanzen sind durch
Zersetzung in Toluol löslich, jedoch
nur in 10%iger Lösung mit einfachen
Mitteln nicht Auszühen, während sich
die Halbstoffe konstante Eigenschaften
und vorzüglich wirden.

Gen. Puerer

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pfeil

(V2)

Begriffe und Definitionen zur Theorie der Schmierstoffe.

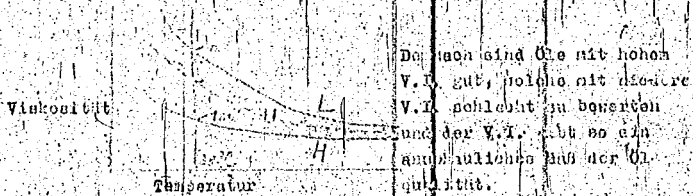
Eine wichtige Eigenschaft der Schmierstoffe ist die Viskosität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur; zur Kennzeichnung dieser Beziehung wird derzeit 3 Kennziffern im Gebrauch: der Viskositätsindex V.I., der Richtungsbeiwert n und die Polhöhe W .

Der V.I. wurde von Dean und Davis empirisch festgelegt. Wenn man in Viskositäts-Temperatur-Diagramm die beiden Kurven je eines Öl mit möglichst geringer bzw. möglichst großer Zähigkeitänderung einträgt, bei 30°C (= 100° F) einen Schnitt parallel zur Ordinate (Viskosität) legt und den oberen Schnittpunkt mit O, den unteren mit 100 bezeichnet, so kann man ein zu untersuchendes Öl zwischen diese beiden Kurven einzeichnen und an durch die Ziffer des Schnittpunktes mit der Skala bei 30°C kennzeichnen. Rechnerisch ergibt sich der Viskositätsindex aus

$$V.I. = 100 \cdot \frac{L - U}{L - H}$$

wo L die Viskosität des schlechteren

(low grade) H die des besseren (high grade) und U die des zu untersuchenden Öls bezeichnet. In der Abbildung sei das veranschaulicht:

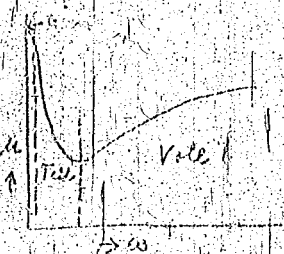


Walker fand, daß die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit sich in guter Linie darstellen läßt, wenn man den Doppellogarithmus d. Zähigkeit gegen den Logarithmus der Temperatur aufträgt. Die Steilheit dieser Geraden, gemessen durch den Wertesinkgang in der Ableitung, nennt er den Richtungsbeiwert n . Gute Öle sind durch kleineren n , schlechte durch größeres charakterisiert.

Ubbelohde zeigte, daß Öle gleicher Herkunft, jedoch verschiedener Zähigkeit, in Walker-Diagramm gerade Linien ergeben, die sich bei Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen in einem Punkte schneiden, der von ihm Viskositätsnullpunkt genannt wurde. Sein Abstand von der X-Achse heißt Polhöhe und steigt zusammen mit n zur Kameraltemperatur der Ölqualität.

Diese drei Größen (V.I., n , W) geben jedoch keine Auskunft über das Verhältnis der kinematischen Zähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen; auch wurde gezeigt, daß bei niedrigen Temperaturen Öle gleicher Herkunft ein Viskositätsnullpunkt existiert.

An Schmierstellen entsteht stets ein gewisser Energieverlust durch Reibung und Abrieb, der im entsprechenden Betrag an Arbeit ist gegeben durch $A = F \cdot v \cdot t$, wo F die Reibkraft, v die Geschwindigkeit und t einen Proportionalitätsfaktor, genannt Reibkoeffizient, bedeutet. Trägt man in einem Diagramm gegen die Drehgeschwindigkeit auf (genauer gegen v/F), doch wird in der Praxis bei der Messung die Temperatur, also auch die Viskosität (und die Last) konstant gehalten, so erhält man die sogenannten Stribeck-Kurven:



Der rechte Teil der Kurve im Bereich hoher Drehzahlen wird das Gebiet der Vollschmierung genannt, in dem die hydrodynamische Theorie erfaßbar und nur von der Zähigkeit abhängig ist. Links von diesem tritt neben der reinen Flüssigkeitsschmierung auch direkte Reibung bzw. Kraftwirkung monomolekularer Schichten auf, man nennt dieses Gebiet die Teil- oder Misch-Schmierung. Bei noch geringen Drehzahlen (bzw. hohen Geschwindigkeiten) endlich wird die Flüssigkeitsschmierung ganz unterbrochen, wir sind im Bereich der Grenzschmierung.

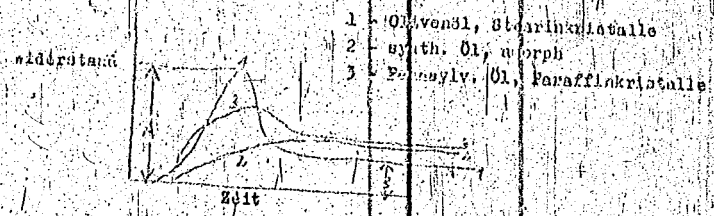
Messungen sind reproduzierbar nur hier möglich. Es wurde gezeigt, daß μ bei sehr kleinen v/F unabhängig von P und η wird, d.h. die Verhältnisse $\mu \cdot v/F$ konstant. In unmittelbarer Nähe von $v/F = 0$ findet man einen kleinen Anstieg oder Abfall von μ ; gute Öle (und fette Öle) zeigen hierbei eine steigende, schlechte (und Mineralöle) eine fallende Charakteristik.

μ dient zur Kennzeichnung der "Schmierfähigkeit" (oiliness, oiliness) und definiert neuerdings den Begriff der folgenden Weise: Von 2 Ölen gleicher Zähigkeit besitzt dasjenige die bessere Schmierfähigkeit, das bei steigender Belastung später den Übergang von Voll- zu Teil- und von Teil- zu Grenzschmierung zeigt als das andere.

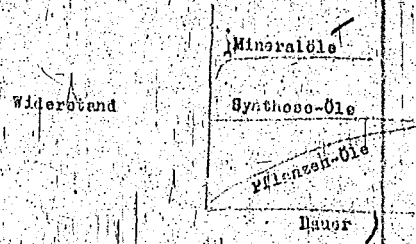
Zur Kültterhaltung der Schmieröle.

Nach Penzig (t. Fr. Op) muß man unterscheiden zwischen kristallinen und amorphen starrenden Ölen; jene haben echte, diese nur scheinbare Stockpunkte; d.h., daß bei jenen der Stockpunkt durch Zusatz von Kristallisationsvorwiderstern wie Paraffin erheblich gesenkt werden kann, bei diesen aber nicht.

In starrenden Ölen bildet sich eine mehr oder weniger ausgeprägte Struktur aus, am wenigsten bei amorphen starrenden (synthetischen) Ölen. Daraus resultiert ein besonders hoher anfänglicher Startwiderstand, der als Losbrechwidderstand bezeichnet wird. Maßgebend ist also nicht die Zähigkeit des Öles, sondern die durch den Startwiderstand Kraft A , wie die Abbildung zeigt:



Ferner ist der Startwiderstand abhängig von der Dauer der Kälteeinwirkung auf das Öl; besonders in Pflanzenölen vollzieht sich die Struktur-Ausbildung langsam.



Prof. Hilscher

Hochdruckversuche
Lv 558

16. Juni 1943, Br/K1

348

Beurteilung der Schmierung mit Hilfe von Prüfmaschinen.

Die Bewertung von Schmiermitteln beruht heute ausschließ-
lich auf Messungen der Reibungszahl μ und des Verschleißes. Für die
trockene Reibung gilt dabei das Coulombsche Gesetz:

$$\text{Reibungskraft} = \text{Reibungszahl} \cdot \text{Normalkraft}$$

$$R = \mu \cdot N$$

und für die Flüssigkeitsreibung:

$$\text{Reibungsmoment} = \text{Reibungszahl} \cdot \text{Zapfenradius} \cdot \text{Zapfenbelastung}$$

$$M = \mu \cdot r \cdot P$$

Daneben wurde auch versucht, die Schmierfähigkeit durch
indirekte Verfahren zu bestimmen, z.B. durch Messung der Oberflächen-
spannung, der Adsorptionwärme, der Benetzung- bzw. Haftfestigkeit, da
doch lassen sich die gefundenen Fortschritte keinen Zusammenhang bringen
mit den praktischen Erfahrungen.

Auch die Reibungsmessungen mit den verschiedenen Prüf-
maschinen leiden darunter, daß die Ergebnisse meist nicht wieder-
holbar sind: Absolute Bestimmungen der Schmierfähigkeit sind über-
haupt unmöglich, es können höchstens vergleichende Messungen durch-
geführt werden.

Nach Herzog sollen gute Prüfmaschinen folgende Forderungen
erfüllen:

- 1.) Messung der Reibung entsprechend der Definition der Schmier-
fähigkeit.
- 2.) Vermeidung von großer Abnutzung und von Fressen.
- 3.) Ausschaltung des Zähigkeitseinflusses durch hohen Druck und
kleine Geschwindigkeit.
- 4.) Untersuchung der Schmierfähigkeit in Abhängigkeit von Tempera-
tur, Druck und Geschwindigkeit.
- 5.) Wiederholbarkeit der Messungen.
- 6.) Die Vergleichsziele sollen beständig rein und den Prüfstoffen
in ihrer Zähigkeit und Schmierfähigkeit ähneln.

Bei den Prüfmaschinen, die auf Reibungsmessungen beruhen,
lassen sich mehrere Grundanordnungen unterscheiden:

49

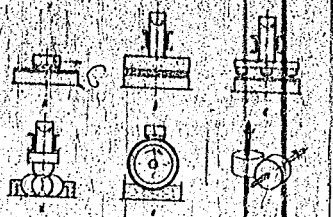


Abb. 1

Verschiedene Grundanordnungen für Reibungsmessungen

- a.) Für statische Messungen: ebene oder gekrümmte Gleitflächen, die durch Zug oder durch Neigung in Bewegung gesetzt werden (Haufig).
- b.) Ebene Flächen oder Ringe.
- b.) Dreipunktauflage mit Stiften, Kugeln oder Rollen (Davy, Herschel).
- d.) Vierkugelanordnung zur Untersuchung von Höchstdruckmessern (Boerlage).
- e.) Verlaufender Scheiben oder Ringe mit Prüfläufen (Tosken, MAN).
- f.) Gekrümmte Walzen (Thoma).

Statische Messungen:

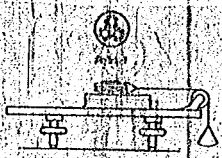


Abb. 2

Anordnung zur Messung der statischen Reibung

Die Haftreibung kann mit der Prüfmachine von Hardy ermittelt werden. Sie nimmt zwischen geschichteten Platten von einem unpolaren Hauptkern auf einen Endwert ab. Diese Zeit, als "latente Periode" bezeichnet, ist die Orientierungsdauer der polaren Moleküle in der Adsorptionsschicht. Sie ist vorhanden bei Flüssigkeiten mit Carboxyl- oder Hydroxylgruppen, während sie bei Paraffinen gleich null ist.

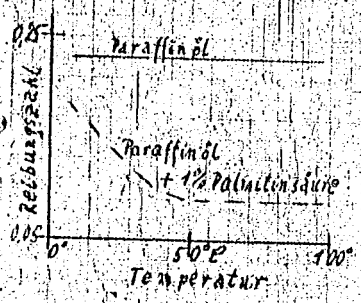


Abb. 3

Statische Reibung und Adsorption nach Hardy

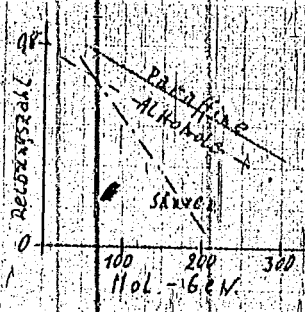


Abb. 4

Abhängigkeit der statischen Reibung von Mol.-Gewicht

Abb. 3 zeigt den Reibungsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Säurezusatz nimmt die Reibungszahl mit steigender Temperatur ab, bis die Adsorptionsschicht bei etwa 50°C konstant und temperaturabhängig ist. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Reibungszahl von Molekulargewicht einiger homologer Reihen.

Dynamische Messungen.

Für dynamische Messungen kann die Thurston-Maschine verwendet werden, bei der ein umlaufender Zapfen in einer Lagerchale läuft, das aufstretende Reibungsmoment wird durch Pendelausschlag aufgezeigt. Es konnte mit dieser Maschine gezeigt werden, daß ein Zusatz von 2 % Stearinsäure zu einem Mineralöl die Reibungszahl von 0,0084 auf 0,0052 herabdrückte, während 20 % neutrales Olivenöl wirkungslos blieben.

Bei der Prüfmaschine von Dattmar, Salmeier erfährt der Prüfzapfen Schmierung in einem Ringschmierlager. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor, der bei Höchstzahl ausgekuppelt wird. Die Anlaufzeit bis zum Stillstand ist dann ein Maß für die Reibung.

Stanton verwendet in seinem Pendelgerät ein in Öl schwingendes Pendel und bestimmt aus dessen Dämpfung die Reibung. Zapfen und Lagerschale tragen entgegengesetzt gerichtete Flachgewinde, wodurch viele kleine konforme Berührungsfächen gegeben sind.

Bei allen diesen Maschinen können aber nur Öle mit gleicher Zähigkeit verglichen werden. Dies kann oft durch entsprechende Temperaturgestaltung erreicht werden. Aber selbst dann sind die Ergebnisse nicht wiederholbar, da der mechanische Aufbau der erwähnten Maschinen unzulänglich ist (Kantenpressung, Durchbiegung, Wärmeausdehnung).

Bei der Dooley-Maschine wird mit einem Handrad eine in Öl laufende, horizontale Scheibe angetrieben, wodurch der auf ihr liegende Ring durch Reibung mitgenommen wird und eine Spiralfeder gespannt, die zur Messung der Reibungskraft dient. Der Druck kann verändert werden.

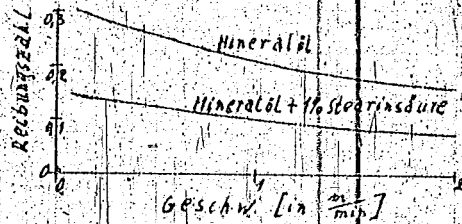


Abb. 5

Einfluß von Stearinsäurezusatz auf die Reibungszahl, gemessen auf der Dooley-Maschine.

Die Hartung-Maschine
 der Lay-Maschinenfabrik
 Dr. Ing. Carl Schenck & Co. AG.
 Metallplatte übertragbar

Die Hartung-Maschine
 der Lay-Maschinenfabrik
 Dr. Ing. Carl Schenck & Co. AG.
 Metallplatte übertragbar

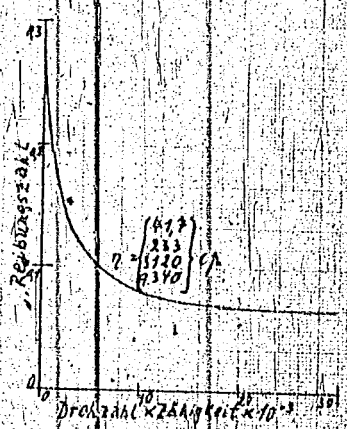
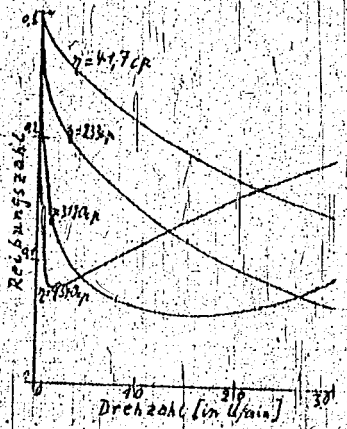


Abb. 6

Abb. 7

Reibungszahl...
 ...

Reibungszahl...
 ...

Mit der Hartung-Maschine werden Mineralite verschiedener
 Zähigkeit unterpocht. Erst nach die Grundzahl Reibungszahl
 die Drehzahl mit, ergibt man durch einander liegende Kurven, erst
 nach die abgerundete das Produkt Zähigkeit x Drehzahl auf, liegen
 alle Werte auf einer einzigen Kurve. Durch die Hartung-Maschine
 ...

Bei der Zahn-Hartung wurde zwei mal gekehrt kreuzen
 ...

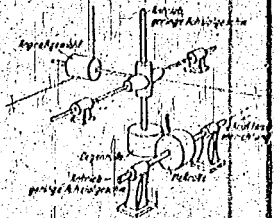


Abb. 10.

Schema der Ölprüfmachine nach Hiden

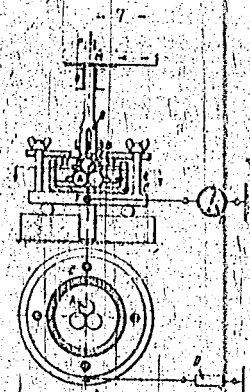
Die als verwechselbar konstruierten Rollen sind mit einer weichen Rolle, welche die am meisten oxidierbare, vorerprobte, nämlich die Kugelbarium-Ölfläche ständig abreißt, als die Flächen-Rolle, die abgelesen werden. Die Rollbreite wird durch die Zähigkeit und die Balkenablenkung der Verbinderpaare bestimmt. Die Rollen laufen in zwei Ölflüssigkeiten, deren Temperatur konstant gehalten wird, und die verschiedenen Ölflüssigkeiten gleicher Zähigkeit ausgetauscht werden können.

Die Entwicklung der Höchstgeschwindigkeit hatte den Zweck, die Prüfgeschwindigkeit zu erhöhen, bei denen alle Bedingungen von Ausdehnung zur Erprobung erfüllt werden. Bei diesen HPL-Testen kann die chemische Wirkung von Mineralölsäuren auf die Oberflächen studiert werden.

Bei der Testmaschine wird ein 18-Tonnen-Bodenrahmen als Basis verwendet, der mit einer 30-Tonnen-Gewichtslast besetzt ist. Die Ölflüssigkeiten sind vor dem Versuch abgemessen und der Vornachricht benachrichtigt. Die Abmessungen werden akademisch bestimmt. Mit dem HPL-Test wird vor allem die Brennstoffmenge bestimmt, d.h. die Benzinmenge als Parameter, die für die Ölflüssigkeit bestimmt. Dieser Punkt ergibt sich durch einen kleinen Ölflüssigkeit.

Die Testmaschine nach Algenstein hat nur zwei Halften, bestehende Lagerachse, die durch den Motor angetrieben werden. Die Bilanz für die Testmaschine wird durch die Reibung der vier Rollenpaare bestimmt.

Bei der Vierachselprüfung sind vier Paarrollen, denen als Brennstoff vier verschiedene Ölsorten gestellt sein, die die Richtung der mechanischen Arbeit nach dem französischen Gesetz



904

Abb. 9

Aufbau der Vierzylinder-Prüfmaschine nach
 Vorlage
 A und B Kugeln O Lager für die Belastungsrolle S
 C Ölbad P Belastung
 D Niveaueinzeiger T Grundplatte
 M Antrieb

Auch hier wird die Belastung in gleichen Zeitabständen
 bis zum Beginn des Pressens gesteigert. Mit dieser Maschine aus-
 geführte Messungen stimmen gut überein mit den praktischen Er-
 gebnissen über den Verschleiß in Zahnradpaarungen, überein mit
 Ergebnissen auf der Tinko-Maschine.

Es wird auch versucht, die Schmierfähigkeit und den Ver-
 schleiß in Getriebe-Prüfständen zu ermitteln. Als dritter Faktor
 kommt hier die Alterung hinzu, neben guter Schmierfähigkeit wird
 hohe Alterungsbeständigkeit gefordert. Aber auch in diesen Prüf-
 ständen ist die Schmierfähigkeit schwer zu fassen, da sich das
 Öl leicht mit dem Treibstoff mischt und die Kolbenringe abschlei-
 fen werden.

Ehrartige Messungen hat Philippov an einem Zylinder von
 Siemens ausgeführt, Soden-Frauenhofen benützt eine Zahnradprüf-
 maschine, auf der er die Zahnradflankenabnutzung mißt. Er definiert
 die Schmierfähigkeit als den reziproken Wert der Abnutzung.

Bei der Ölprüfmaschine MAN, Bauart Spindel wird ein
 Kohlenstück, das aus den verschiedensten Metallen bestehen kann,
 unter regelbarem Druck gegen eine, in Öl laufende Stahlrolle
 geprüf.

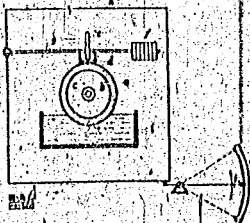


Abb. 10

- Schema der MAN-Ölprüfmachine
- a umlaufende Kühle-Scheibe
 - b Drehachse für Scheibe und Rahmen
 - c Heißdraht
 - d Versuchsfleck
 - e Thermometer
 - f Haupt-Spiegel
 - g Belastung
 - h Hebel
 - i Rahmen
 - j Öl-Öse
 - k Reibungsanzeiger

Das Schleifblock ist mit dem drehbaren Rahmen fest verbunden, der Rahmen drückt auf die Reibungsfläche. Die Messungen können ausgeführt werden in Abhängigkeit von Temperatur, Geschwindigkeit und Belastung.

Zusammenfassung

Eine einwandfrei arbeitende Prüfmaschine muß folgende Bedingungen erfüllen: Grenzschmierung ohne hydrodynamische Filmbildung und ohne Zähligkeitseinfluß, Temperaturmessung unmittelbar an der Grenzfläche, Kenntnis der Oberflächebeschaffenheit und Druckverteilung und Messung des Verschleißes.

G. v. Brode

Aus diesen Gründen hat ein Hochdruckschmiermittel keine bestimmte Filmdicke, sondern diese ist je nach dem Zustand der Grenzfläche, verschiedenen Schmiermitteln, die den Film schon bei niedrigeren Drücken bilden, sind besser als solche, die erst bei hohen Drücken einen Film geben, weil bei letzteren die Grenzfläche durch den Druck vorher zerstört.

Hochdruckschmiermittel müssen auch in anderen Eigenschaften den Ansprüchen an Schmieröle genügen, besonders dürfen sie nicht korrosiv wirken. Sie sind im allgemeinen weniger stabil als hoch raffinierte Mineralöle. Die Hochdruckschmiermittel finden Anwendung in Hypoid- und Schneckengetrieben als Schmieröle und Zahnradschmiermittel. Sowohl die hohen Flächenpressungen als auch die örtlichen Schweißwirkungen erfordern chemisch an der Grenzfläche verankerte Schmierfilme. Die Prüfung auf die Grenzflächenhaftigkeit erfolgt in besonderen hierfür konstruierten Maschinen¹⁾.

892 Harkelo
881

1) Kopyev, Salomonof, Petroblowa; 1938, Bd. IV, S. 250; Kasper, Schmierstoffe und Maschinenschmierung, 1940, S. 212. Hier durch weitere Literatur über Hochdruckschmiermittel.

Aktensoll
(Nr. 69)

Aethylätherabteilung aus Saargem-Aethan durch theoretische Spaltung und
Aethylätherabreinigung mittels Kupferlauge (Heber-Verfahren).

Wenden in Oppau nach Inbetriebnahme der Saargemätherabreinigunganlage
(Op 45), Dr. Heberer) seit Oktober 1941 Aethan zur Verfügung ist, wurde in
Vertrag mit Dr. Müller die mit Propan- und Butan angereicherte Gaseverwendung
zur Erzeugung von Aethyläther mittels Kupferlauge in Betracht gezogen, um das für
die Anlage vorgesehene Betriebsverfahren in Naturversuch zu erproben.
Erlaubte die aus den Ergebnissen der einzelnen Arbeitsvorgänge ver-
rechneten und der Voraus-Kalkulation zu Grunde gelegte Aethyläther-Ausbeute erzielt
werden, so ist bei den großtechnischen in Bezug auf die Ausführung
der bei derartigen Durchgang nicht gereinigten Aethans nicht durchgeführt werden
werden. Es werden die Versuche einige von den zu erwartenden Problemen der
Anlage, wie die Verformung von Rohrverbindungen, das Auslösen
von CO und dessen Entfernung aus der Prozessluft.

Kurze Beschreibung der Versuchsanlage (Op 339). (Siehe die Anlagen-
Skizzen 1049 - Stoff-Fluss
1050 - Apparats-Anordnung
1051 - Skizzen.)

Die von Op 45 drucklos angelaufene Anlage wird nach Eingabe des
entsprechenden Rückflusses auf 3-4 atm verdrückt und in der Sole-Verdichtungs-
anlage des Alkohols, der Kalk- oder Natronanlage gewaschen und anschließend
in dem Natrium-Apparat als Alkoholsäure regeneriert wird, getrocknet, um
die bei hohen Feuchtigkeiten durch Natrium-Cl-Bildung zu vermeiden. Nach
Heberung auf ca. 0,5 atm wird das Gas in einer mit Abgas behafteten Rohrleitung
aus gewöhnlichen Eisen auf ca. 450°C vorgetrieben und anschließend in einer FF-70-
Säule (27 cm Ø u. 15 m Länge) verflüssigt.

Die ersten Anlagen von Dr. Müller u. Dr. Müller entwickelten Sole-Verdichtungs-
anlagenverfahren werden ebenfalls in einer besonderen Anlage mitgeteilt.

10. Juni 1942
H. Müller

KODAK

Die Temperatur in Spaltöfen beträgt 965°C an der Äthaneintrittsstelle (Sl. 22, 23) bis 800°C an der Spaltgasaustrittsstelle (Sl. 30, Kopf) in Helman; siehe Skizze 1058. Das Spaltgas wird nach der in Op. 339 entwickelten Verfahren von Acetylen befreit und nach Entleerung des in geringer Menge bei der Olefinabtrennung durch Kupferlauge anfallenden Zwickhanges auf 21 atm komprimiert. Aus dem verdichteten Gas werden durch Aktivkohle (H-Kohle) die bei der Spaltung in geringer Menge entstehenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe abgeschieden. Die Olefinabtrennung erfolgt anschließend in der Olefinwäsche (Kupferlaugewäsche) die mit Rücklicht auf die für die Ätherabtrennung benötigte Ätherwäsche (Gallwäsche) bei 20 atm gefahren wird (für die Olefinwäscher an allen Stellen beträgt 15 atm Vorkommen). Die Ätherwäscher müssen aus technischen Gründen in einer Glockenbodenkolonne durchgeführt werden. Die Entgasung des mit Äther beladenen Dampfes erfolgt durch Entspannung auf Atmosphärendruck, also ohne Evakuierung, und ohne Erwärmung. Das hierbei freiwerdende Ethan wird nach Zurückführung des Freisetzungsgases der Spaltanlage zugeführt. Die für die obige Baylebrech vorgesehene Abtrennung des Aasabtriebs aus dem Restgas wurde bereits für einen erprobt 2).

Das die Kupferlauge-Wäsche verlassende Olefingas (Olefingehalt nach Baur'schen Analysen = 98-99 Vol.%, C_2H_4 = 96-97 Vol.%) wird in Flaschen mit Schwefelsäure und Kalilauge gewaschen zur Entfernung von Aceton und andere Verunreinigungen. Das anfallende Ethylen wird entweder an andere Betriebe abgegeben oder in Druckgasfässen für eigene Veräule gespeichert.

Versuchsanzahl und Versuchsergebnisse:

Die progressivste Darstellung der Versuche im Hinblick von Störungen durch Alarag und Refarag waren, sehr bedingt durch starke Schwankungen der Zubereitungszeit und -höhe, das Äthanon.

Über längere Zeit enthält das Äthanalgas mehr als 40% Olefine ($C_2H_4 + C_2H_6$), sodass die "Frischhalten" zur Olefinabtrennung zwingt durch die Kupferlauge-Wäsche gefahren werden muss.

Nach Überwindung der Anfahrchwierigkeiten in der Säuregas-Zerlegungsanlage ist das gasförmige Äthan in seiner reineren, praktisch olefinfrei, sodass jetzt die Äthylenderstellung nach dem Patentverfahren (Sl. 1049 u. 1050) erfolgt. Äthylendampf enthält das Äthanalgas nach der kürzeren oder längeren Zeit bis über 90 Vol. % Olefine, welche bei einer besseren Betriebsüberwachung (Analyse) und dementsprechender Temperaturregulierung bei 90°C

[2] Ständ. Aktennotiz (Nr. 77) vom 16. 12. 11. B. über Br. Hirschbeck.

offen ohne Gefahr (C-Abstrahlung) ertragen werden.

Größere Mengen an Propen und anderen hochsiedenden Kohlenwasserstoffen wurden im Athanase noch nicht festgestellt. Dagegen Methan und Wasserstoff, die sich in Spaltöfen und in den nachgeschalteten Apparaturen wie Inertgas verhalten und lediglich vorwiegend die Leistung der Anlage durch Leuchten starke Schwankungen treten in Schwefelgehalt (organ. S) des Athanases auf, der nach Untersuchungen des analyt. Laboratoriums zwischen 1 und 400 mg S/m³ Athan lag. Nach den analyt. Untersuchungen liegt der Schwefel hauptsächlich als Kohlenoxyd (COS) vor, da die Entfernung des Schwefels nicht nur im Interesse der Athan-Qualität, sondern auch wegen seiner Einstrahlung auf FeSO₄-Hydratierungskontakt und Kupferlage erforderlich ist, wurde die für die organ. S-Entfernung bekannten Verfahren geprüft und teilweise erprobt. In längerem Versuchen wurde die von Dr. Müller entwickelte COS-Entfernung und ferner die Entschwefelung mittels Natronkalk gefahren. Die unvollständige Ergebnisse wählten dann schließlich zur Entoxalung bis zur Zeit in Betriebbetrieb bestmögliche Entschwefelungsverfahren mit Alkohol- oder Alkohollösung. Der S-Entfernung sehr gering war, wurde den Athan Kohlenoxyd bis zu einer Menge von 200 mg S/m³ Athan zugesetzt, vor die nachfolgenden Anlagen laufend zu geben.

Die weitere Verreinigung enthält die Gasgas-Athene mitunter als ein solches Verfahren, das durch einen CO-Schmelzer ausgeführt wird. Infolgedessen erprobt wurde die CO-Entfernung aus den entschwefelten Gasen mittels Kupferlage, welche das eigene Kupferlage-Mittel erfordert und gleichzeitig die in Athanase vorhandenen O₂-Menge herabsetzt. Unbefriedigende Ergebnisse wurden erhalten bei der CO-Entfernung mittels Natronkalk und den entfallenden Athanase bei 300-500°C und 200 atm. Zur Zeit wird die Entschwefelung mit einem Stickstoff-enthaltenen Gas für die Entfernung des CO aus dem Gasstrom erprobt.

Spaltöfen, Acetylenhydratierung, Ölfl.- und Athan-Wäscher laufen einwandfrei unter Beibehaltung der in früheren Versuchen erzielten Ergebnisse und Leistungen.

Ein weiterer Fortschritt in der Katalyse der Spaltverfahren wurde durch den Einbau eines Vorwärmers aus gewöhnlichem Eisen, der die Aufheizung des zu spaltenden Athanases auf Temperaturen bis zu 450°C gestattet, ohne dass dabei Zersetzung unter Kohlenstoffabscheidung eintritt.

Einzelheiten dieses von Dr. Müller u. Dr. Frenn entwickelte Verfahren werden zur gegebenen Zeit bekannt gegeben werden.

Abgesehen von der durch die Vorwärmung erzeugten Leistungserminderung des Spaltofens, bringt diese hier erstmalig in Dauerbetrieb durchgeführte Verwendung nichtlegierten, sauerstoffarmen Stahls bei der derartigen hochdruckbetriebl. Verdrängungsmöglichkeit chromhaltiger Stahls wesentliche konstruktive Vorteile für die Bauanlagen in Hydrotrock- und Kohlsäureanlagen.

Gegentlichte Abscheidungen an Spaltrohrübergang (erst nach dem Anfahren nach Fliegsäurelauf) treten nicht mehr auf, nachdem der ausserhalb des Spaltofens, an beständiger Spaltrohrstelle beheizte wurde. Diese Maßnahme wurde in Anschluss an die letzte Versuchsperiode in Leuna (Oktober 1941) vorgenommen und bewirkt sich auch dort bei den derzeitigen Größtmengen.

Nachdem in vorstehenden Versuchen die bei milder Spaltung (Olefingehalt des Spaltgases = 25-30 Vol.-%) erzielte hohe Aethylenausbeute festgehalten werden soll, wurde auch eine stärkere Aufspaltung (Olefingehalt des Spaltgases = 30-32 Vol.-%) übergegangen und in Dauerbetrieb durchgeführt.

Die Acetylenhydratierung ist seit Oktober 1941 ohne Einwirkzeit in Betrieb. In Übernähmung mit den Betriebserfahrungen in Leuna verläuft nach Vergleichsbetrieb auch die hochdruckbetriebl. bei höheren Temperaturen (180° statt 230°) als bei noch Inbetriebnahme. Die derzeitigen Opbauer-Versuchen ergeben aber bereits bei Temperaturen unter 100°C eine einwandfreie Entfernung des Acetylen aus dem Spaltgas. Diese auffallende Leistungserminderung bei niedrigeren Temperaturen dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, dass bei Acetylenhydratierung rein überlastete Katalysatorkonzentration praktisch nur Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff enthält.

Auch die Zinkniederschlag (Kupfer-Lauge-Verfahren) ist seit Oktober 1941 ohne Einwirkzeit in Betrieb. Lediglich die geringen Unrichtigkeitsverluste wurden durch Fällfällung ersetzt. Nach einem im Jahr 1941-jährigen Betriebsverlauf beträgt der in den bisherigen Versuchskalkulationen angenommene Verlust von 50% der eingesetzten Kupferlauge pro Jahr als zu hoch berechnet worden.

Ergänzend zu den Ergebnissen der vier Versuchsanlagen in Leuna sind die Lauge-Verhältnisse bei quantitativer Olefinabscheidung auf 1:50 (in H_2O gehalten werden ⁴). Die Laugekonzentration wurde zunächst/sofort Erhöhung der Lauge auf ca. 3500 im Vakuum (Druck ca. 150 mm abs). Erwärmt auf jedoch die Lauge auf ca. 40-45°C, in Kombination mit dem 1. und 2. Versuch 40% des Olefins ausgeben und somit die Wasserausgang im diesen Betrag beträgt.

⁴ Kupferlauge auf Acetylenhydratierung mit ca. 18 g Cu/100 g H_2O Lauge.

Flüchtig mit dem so erhaltenen Äthylengas (höhere Olefine enthaltend) durchgeführten Verarbeitungsversuche ergaben bereits über 100 liegende V.I. Werte.

Die Äthylengruppe (Ol-Höhe) musste wegen eines geeigneten Nachturaca zunächst in einer Glockenbodenkolonne durchgeführt werden, die bei ähnlichen Versuchen bereits befriedigende Resultate ergab. Ausserdem zeigte das in vorliegender Versuchsperiode benützte Kolonnen nicht die mit anderen Ölen bereits erzielte Selektivität für Äthan. So musste zunächst mit einer ungenügenden Äthan-Ausgangung vollfah begonnen werden, auf die auch die auffallenden Unterschiede in den Ausbeuten bezogen auf C₂H₆ in Frischölchen und „bezogen auf ungesättigtes Äthan“ zurückzuführen sind.

Die Äthylengruppe wird ohne Nachkondensation und ohne Gefrierdrück gefahren. Es gelingt bereits durch partielle Entsäuerung des beladenen Nachturaca auf 2. all ca. 70-80% des gelösten Äthylens auszugleichen, wodurch nur ein 20-25% des ungelösten Äthylens - wie es bei der Äthylolvanlage Boylebreak durchgeführt werden wird - auf dem vor der Spaltenlage nachfolgenden geringen Überdruck verbleiben wird können.

Die Versuchsführung und Auswertung erfolgte einerseits durch Zentrifugalanalysen, Stickstoffanalysen und Regeltitrationen, andererseits durch Messungen der Dichtungen (Pollus-Dichtenschieber), andererseits durch Messung der Gasengen in gereinigten Gasuhren, die mit den nötigen Druck- und Temperaturmessungen versehen waren. Folgende Daten sind hinsichtlich des Nachturaca lediglich für die ersten drei Monate angegeben. Auf eine Auswertung dieser Messungen wurde verzichtet, da bei den hier in Frage kommenden Nachturaca eine einwandfreie Gasuhr-Messung schneller und sicherer durchgeführt werden kann. Ferner konnte bei der Auswertung die Bildung flüssiger Spaltprodukte nicht berücksichtigt werden, da dieselbe in so geringer Menge eintritt, dass die Gasuhr-Lyphenwerte innerhalb der Genauigkeitsgrenzen hierdurch nicht berührt werden.

Anlage 1 enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Gasengen und Dichtungen aus der Zeit von Mitte April bis Mitte Mai 4).

Anlage 2 zeigt aus den Messungen und Rechnungen die Ausbeuten und die gasförmigen Zerfallschritte.

4) In der vorangehenden Zeit war eine einwandfreie Messung über mehrere Tage wegen der unvollständigen Zusammenfassung der Frischölchen nicht möglich. Nicht verzeichnet sind in den Tabellen jene Versuche, die infolge Platteparalyse oder Verschmutzungen unterbrochen werden mussten.

In Bildg. 3 ist eine Reihe von Stockanlysen zusammengestellt. Da die Analysen keine wesentlichen Abweichungen von den bei früheren Versuchen (in G. Oppen und Lewin durchgeführten) ergaben, wurde die Abwage von Stockanlysen nur mit ein- oder zweifacher Genauigkeit (Schwefelbestimmungen) stark eingespart. Die unter Zugrundelegung der Stockanlysen (Kohlenstoffanalysen) sich ergebenden Ausdehnungswerte sind als aus den Betriebsanlysen (Zapendurchschnittswerte; Anlagen 1 u. 2) erhaltenen Werte.

Die vorliegenden Resultate zusammengefaßt ergeben sich folgende

Kohlenstoff		
bezogen auf atmosphärisches Frischschmelz		= 75 - 80 Gew.-%
" " " " " " " "		" 76 - 85 " "
" " " " " " " "		" 79 - 88 " "
Sauerstoff		
bezogen auf atmosphärisches Frischschmelz		= 25 - 24 Gew.-%
" " " " " " " "		" 24 - 25 " "
" " " " " " " "		" 20 - 22 " "

Die den obigen Kaputtationen zugrundegelegte Äthylenschwefel (60-70 Gew.-%) ist nicht nur praktisch, sondern weit überabnehmend.

Dabei sind die Angaben wiederum auch die beträchtlichen Gasverluste und sonst ausbleibende Verluste. Die dies bei einer Großanlage (1000 m³/h Ethylenschwefel) den Betrieb mit 100 m³/h nicht überstrichen werden.

Prüfung der Katalysatoranordnungen

Die Prüfungsanlage besteht aus einem Auslaß von Katalysatorprüfung in der beschriebenen Anlage, die nur kurz getriebeben 5- und 60-Wasserumkehrungen (Herstellung und Erprobung verschiedener Laugen im Dauerbetrieb). Einfluß des Katalysators der zu untersuchen sind die auf den Katalysator (z. B.) sind für die nächste Zeit vorzuziehende Anlagen (z. B. den Katalysator) vorzuziehende die sich zum Teil aus den Konstruktionen (z. B. Flüßungsrichtungen) der Anlage herleiten ergeben haben. So sind die Anlagen (z. B. geprüft) worden, ob die Einwirkung eines Katalysators (z. B. die Katalysator zur Ausbuchtung der bei der Katalysator- bzw. Katalysatorprüfung freier verbundenen Katalysator ist.

Der derzeitige Gleichheits-Versuch des Aethanocells wird entsprechend den Projektionen für Boyllecyclen durch eine Raschig-Fäuscher ersetzt werden, mit welchen bereits in früheren Versuchsreihen bei der Darstellung von Aethanocell die übliche Auswuchtung des Aethanocells erreicht worden ist, auszuwerden werden u. a. in der Aethanocells noch weitere Versuche auf ihre Selektivität geprüft werden.

Anschließend wird die bereits für sich erprobte He-Strennung auf dem Wege noch in der derzeitigen Betriebsphase aufgearbeitet werden.

Die im boyllecyclen Aethanocell gärselnden Versuchsbedingungen und Ergebnisse wurden bereits am 5. / 10. / 1955 in dem Bericht mit dem Herren Dr. Gortche, Dr. Kötting und Dr. Ing. Unger aus dem Bereich des Aethanocells in der schriftlichen Form in dem unten angegebenen Bericht an dem oben angegebenen Adressaten übergeben werden.

Wahlberechtigte - Aufwärts durch die Gemeinden, im unteren durch die Gemeinden und Gemeindefusionen mit rechtlichen Angehörigen.

Statistik der Gemeinden für das Jahr 1960

Datum	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte	Wahlberechtigte
	1960	1960	1960	1960	1960	1960	1960	1960	1960	1960	1960
7./8. 2.	5067	6.850	1.246	14.250	7.130	14.250	7.130	14.250	7.130	14.250	7.130
9./10. 4.	5089	6.465	7.373	14.053	14.053	14.053	14.053	14.053	14.053	14.053	14.053
13./14. 4.	5073	5.220	1.310	12.363	7.298	16.553	4.270	1.265	7.743	7.220	5.260
18./19. 4.	5078	5.078	3.271	11.258	6.227	15.499	4.067	1.267	5.720	7.122	5.142
19./20. 4.	5079	5.026	2.513	11.267	7.223	15.202	4.287	1.259	5.823	7.893	4.750
20./21. 4.	5080	5.027	3.213	12.133	7.371	17.515	5.232	1.244	6.277	8.582	6.216
22./23. 4.	5082	4.287	1.206	12.042	1.233	15.429	4.944	1.244	7.185	7.210	5.180
23./24. 4.	5083	5.582	7.202	11.409	7.245	15.723	4.957	1.243	5.311	7.201	4.205
24./25. 4.	5084	5.313	1.291	11.455	1.255	15.353	4.906	1.268	5.156	1.194	4.021
26./27. 4.	5085	5.827	1.202	12.490	7.250	17.034	4.914	1.250	5.653	1.250	5.426
28./29. 4.	5086	5.287	1.312	12.202	7.312	15.916	4.847	1.271	1.256	7.507	5.250
29./30. 4.	5089	5.135	1.224	12.723	7.252	15.734	4.950	1.255	7.529	8.216	4.226
30./1. 5.	5090	5.105	7.250	12.642	7.270	15.314	7.000	4.432	1.253	7.233	1.213
31./1. 5.	5093	5.585	1.202	12.750	7.260	15.700	4.950	1.260	7.260	1.260	5.162
8./ 9. 5.	5097	6.208	1.280	11.596	1.212	16.688	0.845	5.355	1.263	5.256	7.140
9./10. 5.	5098	6.180	1.282	12.509	1.235	16.296	0.888	5.276	1.245	5.329	1.110
10./11. 5.	5099	6.276	1.290	12.421	1.205	16.572	-0.658	5.333	1.262	16.745	1.267
11./12. 5.	5100	4.663	1.276	12.970	1.257	14.782	0.214	5.245	1.255	7.500	4.990
Mittelwerte:	5.602	7.285	1.222	12.356	7.222	16.746	0.315	4.245	1.259	6.743	7.202

Eingangs-Zustände: Sanftmützig ...

Hilfsz. 2

Methoden zur Bestimmung derer. Sp. 1.2 bis 1.4. Bestimmung derer. Sp. 1.2 bis 1.4. Bestimmung derer. Sp. 1.2 bis 1.4.

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

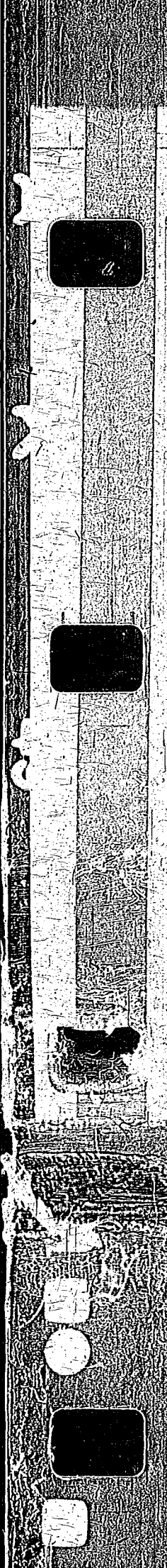
Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2

Hilfsz. 2



Die hier angegebenen Verfahren sind nur als Richtschnur zu betrachten. Die genaue Bestimmung der Sp. 1.2 bis 1.4 ist durch die in den Tabellen angegebenen Methoden zu erreichen. Die hier angegebenen Zahlen sind nur als Richtschnur zu betrachten. Die genaue Bestimmung der Sp. 1.2 bis 1.4 ist durch die in den Tabellen angegebenen Methoden zu erreichen.

Table with multiple columns and rows, containing numerical data. The columns include various labels such as 'Sp. 1.2', 'Sp. 1.3', 'Sp. 1.4', 'Sp. 1.5', 'Sp. 1.6', 'Sp. 1.7', 'Sp. 1.8', 'Sp. 1.9', 'Sp. 1.10', 'Sp. 1.11', 'Sp. 1.12', 'Sp. 1.13', 'Sp. 1.14', 'Sp. 1.15', 'Sp. 1.16', 'Sp. 1.17', 'Sp. 1.18', 'Sp. 1.19', 'Sp. 1.20'. The rows contain numerical values, some with signs like '+', '-', and '0'. The table is organized into several sections, likely corresponding to different parts of the experiment or analysis.

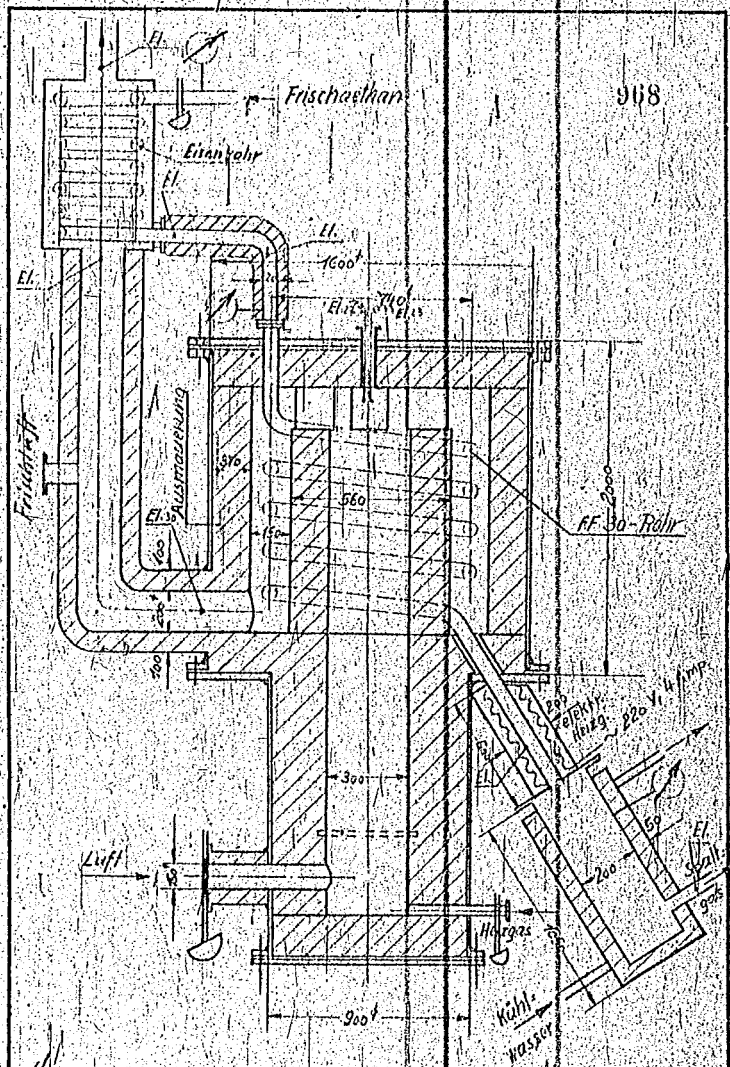
966

Geldien aus Störger-Aktion durch Verh. Spaltung u. Vertheilung mittels Aufzinsung

in Rubeln

Datum 1942	Zerst. Nr.	Hörsch. Maßfne	Prozent	Capit.	Verh.	Spalt.	Vertheilung	Spaltung	Vertheilung	Spaltung	Vertheilung	Spaltung	Vertheilung	Spaltung	Vertheilung	Spaltung	Vertheilung
7./5.4.	5067	0,0	0,0	54,0	2,6	3,4	79,9	81,6	85,5	78,9	81,6	85,2	7,5	4,4	4,4		
9./10.4.	5069	1,2	1,0	94,2	0,0	3,7	78,7	80,2	84,8	84,8	80,4	85,0	6,6	9,8	9,8		
13./14.4.	5073	0,0	2,0	93,5	3,9	1,6	77,2	79,5	83,3	80,9	82,4	85,0	3,3	3,7	3,7		
18./19.4.	5078	2,2	1,0	84,0	10,8	2,1	76,5	82,6	87,7	79,7	82,6	87,2	16,8	16,8	16,8		
19./20.4.	5079	0,4	0,4	94,0	3,2	2,0	79,5	81,2	83,5	82,4	83,6	88,0	7,7	6,1	6,1		
20./21.4.	5080	0,0	0,0	95,0	2,3	2,7	77,6	78,3	81,5	81,4	82,1	87,3	6,4	5,7	5,7		
22./23.4.	5082	0,3	3,2	87,6	5,7	3,3	79,9	82,8	88,3	81,8	84,3	89,5	5,3	3,2	3,2		
23./24.4.	5083	0,0	1,5	92,0	3,5	3,2	80,0	81,5	83,7	82,5	84,3	89,5	7,9	6,2	6,2		
24./25.4.	5084	0,0	0,7	90,7	6,1	2,5	80,0	83,6	88,3	83,6	87,3	91,9	5,3	3,1	3,1		
26./27.4.	5085	0,0	6,2	87,0	7,0	3,6	80,9	84,5	88,4	85,0	88,8	93,8	6,2	4,8	4,8		
28./29.4.	5088	1,5	0,4	94,0	2,0	2,4	78,2	80,2	85,2	80,3	85,2	90,2	6,6	5,2	5,2		
30./1.5.	5090	0,0	5,5	87,6	2,4	3,4	80,6	83,0	87,7	82,5	85,2	91,0	6,1	2,8	2,8		
5./7.5.	5093	0,0	0,0	91,8	7,6	3,6	83,5	84,0	89,5	89,2	86,0	91,6	4,3	3,1	3,1		
6./9.5.	5097	3,6	2,1	85,0	3,7	5,6	80,0	80,0	85,2	81,7	83,8	89,8	6,8	4,9	4,9		
9./10.5.	5098	0,0	3,5	84,8	6,6	3,6	81,5	81,5	87,7	82,7	84,0	88,9	5,4	4,2	4,2		
10./11.5.	5099	0,0	0,9	87,4	8,6	4,0	82,5	82,5	88,3	82,0	84,9	89,7	7,6	4,5	4,5		
11./13.5.	5100	0,0	0,0	91,1	5,7	5,6	80,6	83,3	88,2	86,5	89,2	93,9	6,6	1,8	1,8		
Mittelwerte:		0,5	1,8	90,1	4,4	3,2	79,5	81,7	86,5	82,2	84,0	88,9	7,0	4,7	4,7		

Die diese Rubriken führen nicht berechnet werden, da das Prämienverh. nicht höher ist als das Spaltungverh. und die Auswertung - die Aufzinsung - aus dem Rubrikenverh. nicht erfolgt.

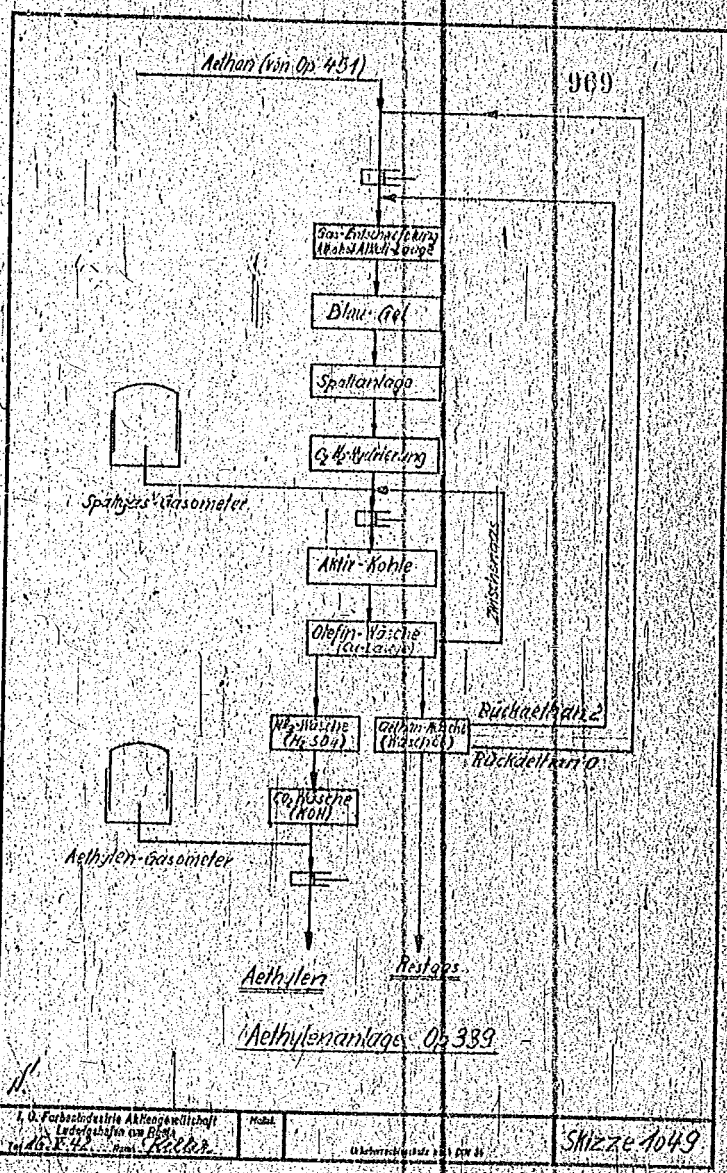


968

L. O. Fabrikant der Aktiengesellschaft
 Ludwigslohn am Rhein
 Tel. 78. V. 12. ... Name: Keller

Spaltofen Typ 339
 in der Ausführung nach DIN 14

Skizze 1058



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Leberstr. 124
 10146 Berlin

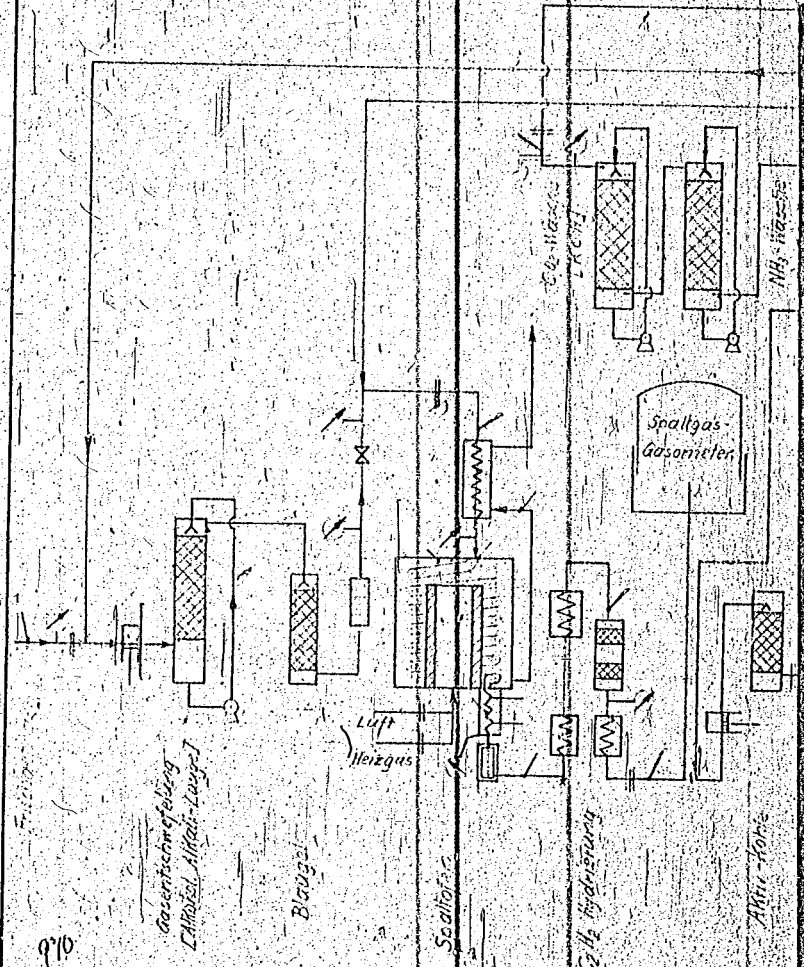
Modell

Übersichtsplan

Skizze 1049

970

• Druckmeßstelle
• Temperaturmeßstelle
• Mengenmeßstelle



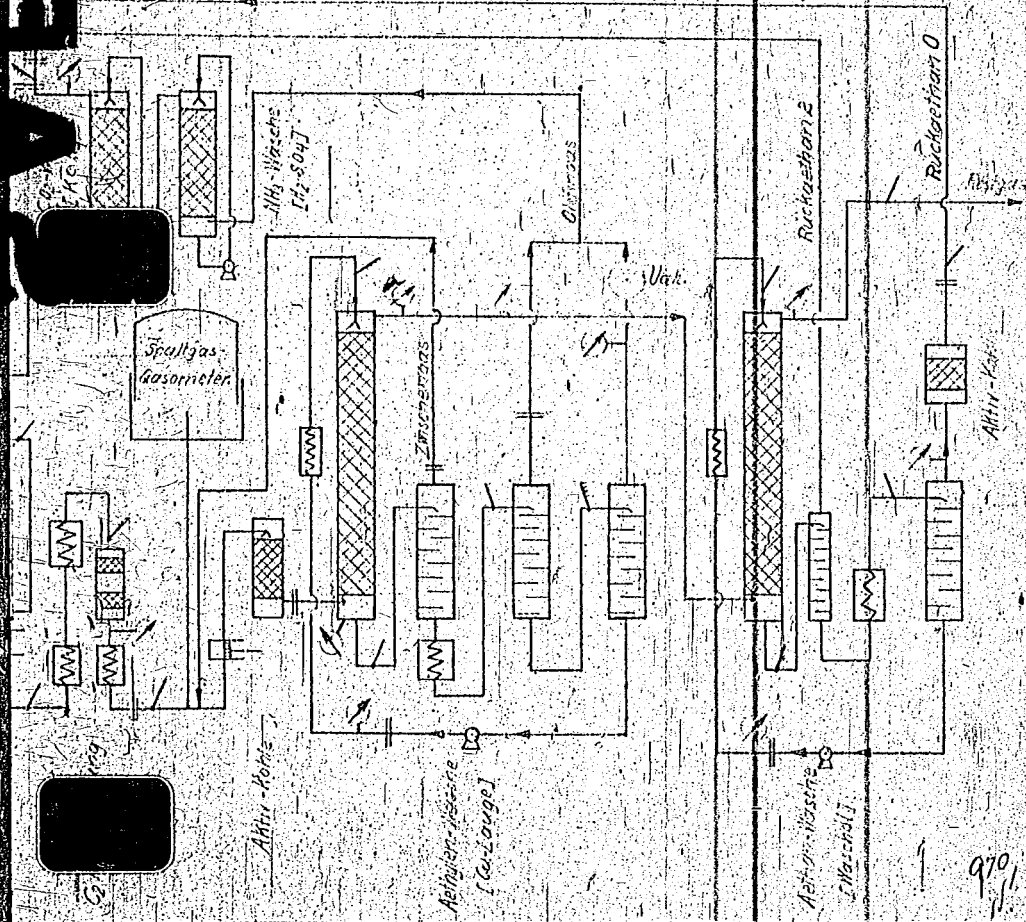
970

L. O. Fabrikindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
1919. K. 42. Nr. 1000

Aethylenanalyse Op. 339

970

Aethylen
zum Gasometer



anlage Op. 339

Metil

Diabene-Glaswerk AG, CW 11

SK. 1050

970

Kern Dr. Pier
971

Literaturzusammenstellung über Äthylenschnieröl
(ohne Geheimanmeldungen)

Die Polymerisation von Äthylen unter Druck in Gegenwart von AlO_3 wurde zuerst von Ipatieff (B. 44 (1911) 2976) untersucht. Später veröffentlichten Ipatieff u. Koutala (B. 46 (1913) 1748) und Szénya (Przemysł Chyml. 12 (1928) 637) weitere Arbeiten über die Äthylanpolymerisation.

Stanley, Nash, Bowen (J. Inst. Petrol. Techn. 16 (1930) 830) berücksichtigen zuerst die Schnierölfabrikationen bei ihren Untersuchungen.

Literaturzitat	Reaktionsbedingungen	Ausbeute	Eigenschaften
Nash, Bowen, Stanley J. Inst. Petrol. Techn. 16 (1930) 830	5-110°C, 35-40 atm in Petroläther, AlO_3 AlO_3 , 35 atm 75°C 100°C 150°C 180°C	0,4 g/Stde Öl 5 g/Stde Öl 8 " " 10 " " 23 " "	davon 36 % Schnieröl-Fraktion Bei Reaktionstemp 150° V.I. - 30° Spez. Gew./15,5° 0,956 Viskosität centistokes/37,8°: 112 Bei 150° V.I. - 230° Spez. Gew./15,5°: 0,921 Viskosität centistokes/37,8°: 200
Waterman, Tulleners Chim. et Ind. Synth. 29 (1933) 496 J. Soc. Chem. Ind. 49 (1930) 349 F	70-150 atm in Pentan 125-150°C	105 g/Stde Öl mit 30% Schnieröl-Fraktion	V.I. + 13 Viskosität: Saybolt sec./99°C 61,4
Sullivan, Voorhees, Keeley, Shankland Ind. Eng. Chem. 23 (1931) 604	21-33°C in Benzol-Lösung AlO_3		V.I. - 150 Viskosität: Saybolt sec./99°C: 80
Ipatieff, Grossman Ch. Soc. 58 (1936) 915	AlO_3 + HCl 20-30°C, 20 atm	Öl mit 2% Schnieröl	
Waterman, Tulleners, Deandere Trans. Faraday Soc. 62 (1936) 522	stellten fest, daß die cyclische Kohlenwasserstoffe enthalten mit dem Mol. Gew. 250-300 mit dem Mol. Gew. 530 niederen Werte des V.I. erklärt werden.	Schnierölfractionen enthaltend 1 King/Mol; 2 Kingen/Mol., wodurch die	
Heasles, von Revelon, Jataran No. 52 (1940) 702 (Istnafscho, Petrol. Mij)	125 atm, 175°C in Gegenwart von H_2 , H_2 , $AlCl_3$ in Pentanlösung	280 g/Stde Öl mit 70-80% Schnieröl-Fraktion	V.I. 70-100 gesättigte Produkte mit wenig cyclischen Verbindungen

203841

Literaturzitat	Reaktionsbedingungen	Ausbeute	Eigenschaften
Atkinson, Storoh Ind. Eng. Chem. 26 (1934) 1120	Zwei-Stufen-Verfahren: 1. Therm. Polym. ohne Kat. 370-390°; 50-70at. 2. Polym. der ungesätt. flüss. Produkte 25°; Gew. Druck; AlCl ₃	30-35% Schmieröl bezogen auf flüss. Polymoriert der 1. Stufe	V.I. 108 Viskosität Saybolt sec./99° 44
Hall, Wiggins, Wash. J. Inst. Fuel 9 (1935) 44, 108	Al + AlCl ₃ , 600° 300°		V.I. 67 Viskosität centistokes/ 37,8°: 161° spez. Gew./15,5° 0,902 V.I. 40 Viskosität centistokes/ 37,8°: 217 spez. Gew./15,5° 0,890
Skillington B.P. 358 068; 1931	AlCl ₃ oder andere anorg. Halogenide + organische, polare Verbindungen (Nitrobenzol) + inakt. metall. Halogenide (NaCl)		
Howes B.P. 372 763; 1932	Fluorideerde		
Otto, Rohmstoffchem. 8 (1927) 321	22%, 70. atm, 20%. Temp.		V.I. 45 Viskosität centistokes/ 37,8°: 133. Die Gegenwart von CO setzt die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab.
Hefmann, Otto, Stagemann B.P. 313 067; 1928 B.P. 307 802 W.P. 1 085 060; 1929 1933: 434	22%, Druck, in Gegenwart von H ₂ O, Halogensulfuren, Halogensulfaten, Kohlenwasserstoffen		

Literaturzitat	Reaktionsbedingungen	Ausbeute	Eigenschaften
Hoffmann, Otto, Stagemann, S.P. 293 487; 1927 A.P. 1 811 130; 1931 S.P. 632 766 Nash, Stanley, Brown, Petrol. Times 24 (1930) 799	BF ₃ oder AlCl ₃ ; Ni als Beschleuniger		100 Mge Polymerisation statt 20% ohne Ni. Ole dünnflüssiger als ohne Ni.
Hoffmann, Otto, Stagemann, D.P. 507 919 A.P. 1 805 060 du Pont de Nemours, A.P. 2 183 503 J.G. Ital. P. 373 953 FF 793 226	BF ₃ , H ₂ O oder HF		Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von H ₂ O oder HF
Standard Oil Co. A.P. 2 111 831; 1932	350 - 400°C, 1350 atm, ohne Katalysatoren		V.I. mindestens 100. Viskosität Saybolt 93°: 79
Standard Oil Co. P.P. 800 155; 1936	Polymerisation von Crackgasen; 49°C, AlCl ₃		Viskosität Saybolt 300/99°: 40 - 10 000
Standard Oil Co. A.P. 2 216 372; 1937	Polymerisation von Crackgasen; AlCl ₃ , BF ₃ oder unlösliche, wenig erhöhte Temp. und Druck. Anschließend Hydrierung: 150 atm, 260°C Ni		Siedepunkt: 178°C
Standard Oil Co. A.P. 1 047 306; 1932	Polymerisation von Olefinen; 225-1350 atm, 400-676°		

Die in Gegenwart von AlCl₃ erhaltenen Polymerfraktionen sind gesättigt und stabil, haben aber einen zu kleinen V.I.. Die höhermolekularen Kohlenwasserstoffe sind zu viskos.

Durch Temperatursteigerung wird die Polymerisationsgeschwindigkeit merklich gesteigert, die Lebensdauer des Kontaktes jedoch erheblich verkürzt. Außerdem werden Nebenreaktionen wie Cracken und Dehydrieren begünstigt.

Nach dem Patent der Standard Oil Co. (A.P. 2 111 831) wird der V.I. wesentlich verbessert, wenn man die Polymerisation ohne Kontakt bei über 1000 atm vornimmt. Die Oxidationsbeständigkeit der Äthylbenzole ist

geringer als die der natürlichen Schmieröle, obwohl die Harzbildung gering ist. Die Öle, die bei niedriger Temperatur hergestellt werden, sind stabiler.

In Gegenwart von metallischem Al entsteht bei höheren Temperaturen eine metallorganische Zwischenverbindung der Kohlenwasserstoffe, die katalytisch aktiv ist, so daß sich beträchtliche Mengen flüssiger Olefine bilden, die in einer zweiten Stufe zu Schmierölen mit hohem V.I. polymerisiert werden können. (Hall, Birmingham, 1937; Howes, S.P. 363 846; 1931).

Die Anwendung von BF_3 als Katalysator bei höherer Temperatur bewirkt eine Verminderung des V.I.

Die Eigenschaften von Schmierölen, die bei der Polymerisation hochmolekularer Äthylenkonzentrate entstehen, werden von Petrov, Antzuz, Poshiltseva, *Woffner* 12 (1933) 293 beschrieben (Jahrgang unvollständig in Werk; die betreffende Nummer fehlt).

Der Polymerisationsmechanismus wurde von Stanley, (J. Soc. Chem. Ind. 49 (1930) 349 f) von Sauter, Yoho (Am. Soc. 55 (1933) 1248, 5075), Ipatief (Catalytic Reactions at high temperatures and pressures, 1936) untersucht.

Ende

SS 900-Anlage Pöhlitz

Herrn Dr. Pflor

975

A. Allgemeine Angaben

- 1.) Name und Bezeichnung der Anlage:
Genauere Adresse:
Fonnruf:
- 2.) Standort der Anlage:
- 3.) Bauherr:
- 4.) Sachbearbeiter für die Baudurchführung:

SS 900-Anlage Pöhlitz

Stettin-Pöhlitz

I.G. Vulkanindustrie Ludwigschafen a.H.
Ol. J. Gauth, Dr. Burian,
Ol. Mellnitz, Dr. Huber,

B. Kapazität bereits

bestehender Anlagen

Kapazität des Werkes nach Durchführung des Bauvorhabens 12 500-Jato

SS 900 aus Äthylen, das durch Dehydrierung von Äthan gewonnen wird
Jühr. Arbeitstage 330,
bei 3 Schichtenbetrieb,

Begründung des neuen Bauvorhabens:

Sicherstellung der Versorgung der Luftwaffe und der Reichsbahn mit kältefreier Schmieröl.

C. Genaue Beschreibung der zur Anwendung kommenden Verfahren:

Äthan wird bei geringen Überdruck thermisch gespalten, die Spaltkase werden auf etwa 20 atü verdichtet und durch eine Kupfer-Laugewäsche und eine Ölwäsche bei 20 atü wird das Äthylen von den übrigen Cätkomponenten getrennt. Durch Polymerisation unter Druck, Zersetzung, Destillation, Raffination wird SS 900 in bekannter Weise hergestellt.

D. Unbedenklichkeitserklärungen

Die Unbedenklichkeitserklärung des zuständigen Luftgaukommandos sowie der Werkluchtschutzbereichsvertrauensstelle wird nachgereicht. Über die Gesamtplanung des Werkes wurden die erforderlichen Verhandlungen eingeleitet.

Den Anforderungen nach Sicherung der Anlagen wird bereits bei der Planung durch Auflockerung, Einbau von Splitterrechtswänden, unterirdische Anordnung von Lagerbehältern, Parallelschaltung von Anlagenteilen zwecks Reservebeschaffung usw. Rechnung getragen.

Die Verhandlungen über den Wasserbezug und die Abwasser werden von den Hydrantenwerken Pöhlitz unangeleitet.

Der Hauptingoplan mit den Detailplänen der Anlage werden nachgereicht. Durchschnittliche Bauausgangslage der geplanten Anlage beträgt 20 %.

8/289

Nach den Vorschlägen der Werkluftschutzprüfungsvertrauensstelle wird ein Splitter-, Trümmers- und mechanischer Brandschutz bei besonders wichtigen, empfindlichen Betriebsrichtungen durchgeführt.

Gegen Brandausbreitung werden neben neuesten hohen Feuerlöschrichtungen Brandrauern und Auffangtischen vorgesehen.

Die Aufstellung von Dehlitern mit brennbarem Produkt erfolgt im Keller bzw. unterirdisch.

Besonders auffällige Teile sind nicht vorhanden. Die Bauten werden in dunklen Mauerwerk ausgeführt.

Ausreichende Luftschutzräume werden vorgesehen.

E. Technische Angaben

1.) Neu zu erstellende Anlagenteile

a.) Hauptanlage

- Schwefelreinigung (2 Wochttürme 1600 mm Ø)
- Aethan-Spaltanlage (4 Spaltböden) mit nachgeschalteter
- Aethylenherstellung (Ø von 3000 mm Ø)
- Kupferlangweiche (2 Wochttürme 2400 mm Ø)
- Übrleiche (2 Wochttürme 2400 mm Ø)
- Aethylenpolymerisation
- 10 Rührwerksklaven 1200 bzw. 9000 kg, 100 atü
- Zeretzungsanlage 4 Vorzeretzer
- 7 Hauptzeretzer
- Destillationsanlage f. 2 to Öl/Std.
- Raffinationsanlage
- Abfallanlage
- Tanklager
- Tanks 100 - 500 m³ Größe, eingeschüttete
- zweiweise, Genehmigung hierfür wird bei den
- der Bestimmungen eingeholt.

- 1 Gasbehälter 2000 m³
- 1 Gasbehälter 3000 m³

b.) Nebenanlagen

Statische Energien werden aus den Hydraulischen Pöhlitz gezogen. Die erforderlichen Erweiterungsbauten werden im Rahmen eines getrennten Bauvorhabens beantragt.

Neu zu errichten sind:

- Elektrische Schaltanlagen, Rohrleitungen für Wasser, Stickstoff, Freiluft, Dampf, verschiedenen Gasleitungen, Straßenkanalisation, Gasanlagen, Rohrbrücken, Betriebswerkstätten, Bürobrücken und sonstige spezielle Bauten.

Größe der Betriebsfläche: davon verbaut 20 %

etwa 50.000 m²

2.) Bauzeit

Voraussichtlicher Beginn der Arbeiten auf der Baustelle am:	1. 3. 1943
Voraussichtlicher Beginn der Montagearbeiten am:	1. 10. 1943
Voraussichtliche Beendigung derselben am:	1. 3. 1945
Voraussichtliche Inbetriebnahme am:	1. 10. 1944

077

Voraussichtliche Vollproduktion am: 1. 2. 1945
 Voraussichtliche Beendigung aller Arbeiten auf d. Baustelle 1. 4. 1945

3. Bau- und Montagearbeiten

	Betriebs-eigene	fremde Kräfte	Beschäftigungsdauer 1 Tagewerk
Bauarbeiters:	-	300-600	140.000
Montagearbeiters:	-	150-300	80.000

Die Beschäftigungsdauer ist nach Tagewerken zu berechnen.
 1 Mann = 25 Tagewerke/Monat.

4. Kostenangaben

- 1.) Gesamtinvestierung: RM 13,0 Mill.
- 2.) Finanzierung: Die Frage der Finanzierung wird noch geregelt.
- 3.) Veranschlagte Baukosten:
 - a) für den bautechn. Teil (Gebäude, Fundamente usw.): RM 4,5 Mill.
 - b) für den apparatetechn. Teil (Maschinen, Apparate usw.): 0,5 Mill.
- 4.) Welcher Anteil an den unter 3a) angeführten bautechnischen Kosten wird voraussichtlich bis zum 31. 12. 1942 verbaut?

5. Materialbedarf

a) Eisen Gesamtmenge an

Maschineneisen	8 900 to
Bauisen	4 000 to

Ungefähre Aufteilung des Bedarfs auf die einzelnen Quartale über die Bauzeit:

Hier von:	IV/42	I/43	II/43	III/43	IV/43	I/44
Masch. E.	1 500 to 2 000 to	2 000 to	1 500 to	1 000 to	900 to	
Bau. E.	500 to 1 000 to	1 000 to	1 000 to	500 to		

b) Nichteisener Metalle

	ges. Fo.	IV/42	I/43	II/43	III/43	IV/43
Kupfer	43 to	-	20 to	20 to	3 to	-
Blei	4 " "	-	15 " "	20 " "	8 " "	2 to
Zink	14 " "	-	6 " "	6 " "	2 " "	-
Zinn	1,4 " "	-	1 " "	0,4 " "	-	-
Nickel	2,2 " "	-	2 " "	0,2 " "	1 " "	-
Aluminium	29 " "	-	14 " "	10 " "	5 " "	-
Chrom	12 " "	-	10 " "	2 " "	-	-
Quecksilber	0,5 " "	-	-	0,3 " "	0,2 " "	-

- o) Zement 4 500 to
- Kies 30 000 to
- d) Ziegelsteine 1,0 · 10⁶ Stück
- e) Holz
 - a) Bohrittholz 1 500 m³
 - b) Rundholz 800 m³
- f) Natur- und Kunstkautschuk für
 - a) Kabel 10 to
 - b) sonstige Isolierungen Dichtungen usw. 8 to

978

F. Betriebswirtschaftliche Angaben:

- 1.) Angaben über die zu verarbeitenden Roh- und Betriebsstoffe:
- a) Art und Beschaffenheit:
 - 1. Acetangan.
 - 2. Acetylen
 - b) Menge
 - 1. 17 500 Jato
 - 2. 2 500 "
 - c) Sicherstellung des Bezuges: Hierüber werden Verhandlungen eingeleitet.

2.) Kontaktbedarf:

- a) für erstmaligen Einsatz Cr-Ni-Kontakt 10 to
- b) für die ersten 2 Jahre nach Inbetriebnahme Cr-Ni-Kontakt 10 to
Aluminium-Chlorid 2000to.

- c) Welche Metalle sind für den Kontakt erforderlich:
 - Cr₂O₃ 12,5 to
 - Ni (NO₂)₂ · 6 H₂O 2,5 to

Die Herstellung des Kontaktes erfolgt in Oppau.

Ferner sind folgende Hilfstoffe erforderlich:

	Menge	Herkunft
Methanol	150 Jato	
Rauchöl,	150 to	I.O.
Aethylglykol	100 to	I.O.
Silicagel	20 m ³	Ludwigshafen
M - Kühle	20 m ³	Ludwigshafen
Bleicherde	90 Jato	
Kalk	300 "	
Cu-Lauge	150 to	Haydetrack
hierzu ist erforderlich:		
Aethanolamin	80 to	Ludwigshafen
Kupfer in Form von Kupferoxydul	30 to	
Ammonitrat	50 to	Bitterfeld

Arbeits- und Materialbedarf

	Betriebs- eigene	Grunde- kräfte	Beschäftigungs- dauer 1. Quartier
Arbeiter		300-400	40.000
Montearbeiter		150-300	40.000

Die Beschäftigung ist in diesen Tagen zu berücksichtigen.
1 Mann = 25 Tagewerke/Arbeitsstunden

4. Kontenabgrenzung

- 1.) Gesamtinvestition: RM 15,0 Mill.
- 2.) Finanzierung: Die Frage der Finanzierung wird noch geregelt.
- 3.) Veranschlagte Baukosten:
 - a) für den bautechn. Teil: RM 4,5 Mill. (Gebäude, Fundamente usw.)
 - b) für den apparatetechn. Teil: RM 6,5 Mill. (Maschinen, Apparate usw.)
- 4.) Welcher Anteil an den unter 3a) angeführten bautechnischen Kosten wird voraussichtlich bis zum 31. 12. 1942 verbaut?

5. Materialbedarf

- a.) Eisen Gesamtmenge an:
 - Maschineneisen: 8 000 to
 - Stabeisen: 4 000 to

Ungfähre Aufteilung des Bedarfs auf die einzelnen Quartale über die Bauzeit:

	IV/42	I/43	II/43	III/43	IV/43	I/44
Masch. E.	1 500 to 2 000 to	2 000 to	1 500 to	1 000 to	900 to	
Bau. E.	500 to 1 000 to	1 000 to	1 000 to	500 to		
b.) Nichteisenermetalle	ges. 70	IV/42	I/43	II/43	III/43	IV/43
Kupfer	45 to	-	20 to	20 to	3 to	-
Eisen	45 "	-	15 "	20 "	8 "	2 "
Zinn	14 "	-	6 "	6 "	2 "	-
Zink	1,4 "	-	1 "	0,4 "	-	-
Nickel	2,2 "	-	2 "	0,2 "	-	-
Aluminium	29 "	-	14 "	10 "	5 "	-
Chrom	12 "	-	10 "	2 "	-	-
Quecksilber	0,5	-	-	0,3 "	10,2	-

- e) Zement 4 500 to
- Kies 30 000 to
- d) Ziegelsteine 1.0.10⁶ Stück
- e) Holz
 - a) Schnittholz 1 500 m³
 - b) Rundholz 1 000 m³
- f) Natur- und Kunstkautschuk für
 - a) Kabel 10 to
 - b) sonstige Isolierungen Dichtungen usw. 8 to

1978

F. Betriebs-technische Angaben:

- 1.) Angaben über die zu verarbeitenden Roh- und Betriebsstoffe:
 - a) Art und Beschaffenheit:
 1. Aethanagau
 2. Aethylch.
 - b) Menge:
 1. 17 500 Jato
 2. 2 500 "
- c) Sicherstellung des Bezuges: Hierüber werden Verhandlungen eingeleitet.
- 2.) Kontaktbedarf:
 - a) für erstmaligen Einbau: Cu-Ni-Kontakt 10 to
 - b) für die ersten 2 Jahre nach Inbetriebnahme: Cu-Ni-Kontakt 10 to
Aluminium-Chlorid 2000to.
 - c) Welche Metalle sind für den Kontakt erforderlich:
 - CrO₃ 12,5 to
 - Ni (NO₃)₂ · 6 H₂O 2,5 to

Die Herstellung des Kontaktes erfolgt in Oppau.

Ferner sind folgende Hilfstoffe erforderlich:

	Menge	Herkunft
Methanol	400 Jato	
Wachöl	130 to	I.G.
Aethylglykol	100 to	I.G.
Silicagel	20 m ³	Ludwigshafen
M - Kohle	20 m ³	Ludwigshafen
Bleicherde	90 Jato	
Kalk	300 "	
Cu-Lauge	150 to	Heydobreck
hierzu ist erforderlich		
Methanolamin	80 to	Ludwigshafen
Kupfer in Form von Kupferoxydul	30 to	
Ammonitrat	50 to	Buttersfeld

3. Angaben über die Fertigerzeugnisse:

- a) Art und genaue Qualitätsangaben: SS 900
 - b) Menge: 12 500 Jato
 - c) Verwendung bzw. Absatz: -
- Angaben über Gasverwertung:
 Gasförmige Kohlenwasserstoffe:
 Gesamtanfall

979

ca. 1700 m³/h Restgas
 enthaltend 30 Vol. % H₂

6. Arbeitskräfte:

An Betriebsarbeitern sind erforderlich:

- 1.) Angestellte:
 - a) kaufmännische
 - b) technische: 30
- 2.) Arbeiter:
 - a) Facharbeiter: 50
 - b) ungelernte Arbeiter: 150
 - c) jugendliche Arbeiter: 0

II. Energiebedarf:

- | | Menge | Herkunft |
|--|---|--------------------|
| 1.) <u>Strombedarf</u> (kWh/Tag) | | |
| a) Fremdbezug | 105000 kWh/Tag | Hydriormark Pölitz |
| b) Eigenherzeugung | | |
| 2.) <u>Wasserverbrauch</u> (cbm/Tag) | | |
| a) Fremdbezug | 30000 m ³ /Tag | " " |
| b) Eigenbeschaffung | | |
| c) Wieviel der unter a) und b) aufgeführten Mengen werden durch Rückkühlung wieder gewonnen? | 25000 m ³ /Tag | " " |
| 3.) <u>Dampfbedarf</u> (t/Std.) | | |
| a) Fremdbezug | Dampf 16 atü, 4 to/h
" 1,5 atü 12 to/h | " " |
| b. u. c) Eigenherzeugung und Betriebsdruck | | |
| d) für welche Betriebszwecke? | Heizzwecke | |
| 4.) <u>Kraftgasbedarf</u> (cbm/Tag) | | |
| a) Fremdbezug | 11,2 · 10 ⁶ cbm/Tag | " " |
| b) Eigenherzeugung | | |
| c) Art des Gases: | Generatorgas | |
| d) für welche Betriebszwecke? | Heizzwecke | |
| 5.) <u>Kohlenbedarf</u> | | |

J. Verkehrs- und Transportfragen

1.) Welcher Bahnanschluß ist vorhanden?
(Werkbahn, Reichsbahn)

Werkbahn
Hüttenwerk, Pöhlitz

980

Sollen neue Reichsbahnanschlüsse
verlegt werden?

nein

2.) Vorabsehtliche Mittelszahl der
täglich aus- und eingehenden Wagen?

a) in der bestehenden Anlage?

b) zusätzlich, nach Ausbau?

zusätzlich 6 - 8 Wagen

3.) Ist Wasseranschluß vorhanden?

ja

4.) Gesamtbedarf an Transportmitteln
(Lastkraftwagen, Eisenbahnwaggons,
Kesselwagen)

a) für den Transport der Baustoffe
(für welchen Zeitraum?)

6 - 10 Waggons pro Tag
auf 10 Monate

b) für den Transport der Rohstoffe
(pro Tag bzw. pro Monat)

2 Waggons/Tag

c) für den Transport der Zwischen-
produkte und Fertigwaren
(pro Tag bzw. pro Monat)

6 - 10 Kesselwagen pro Tag

Welche werkseigenen Transport-
mittel sind bereits vorhanden?

-

Zur Einführung von Schwefel in die Ester-Schmieröle. 981

In Frage käme ein Zusatz von Estern der Thio-carbonsäuren an den üblichen Carbonsäure-Estern. Von Interesse ist hier die Ester der Thioäuren $R^1(C:O-S-R^2)$, der Thioäuren $R^1(C:S)-O-R^2$ und der Dithioäuren $R^1(C:S)-S-R^2$.

Die Thioäure-Ester siedeten etwa 40° höher als die entsprechenden Carbonsäure-Ester; Schmelzpunkte sind meist nicht bekannt. Es sind bewegliche Flüssigkeiten von höchst unangenehmem Geruch, ziemlich leicht oxydabel, unter Bildung von Sulfonäuren.

Die Thioäure-Ester siedeten etwa 10° tiefer als die Thioäure-Ester, sie sind leichter zeretzlich als diese und riechen noch übler.

Ester der Dithioäuren siedeten etwa 60° höher als die der Carbonsäuren und besitzen einen widerlich stechenden Geruch.

Die Säuren selbst sind rotgelblich dicke, zähflüssige Flüssigkeiten mit Siedepunkten, die etwa denen der Carbonsäuren gleichen.

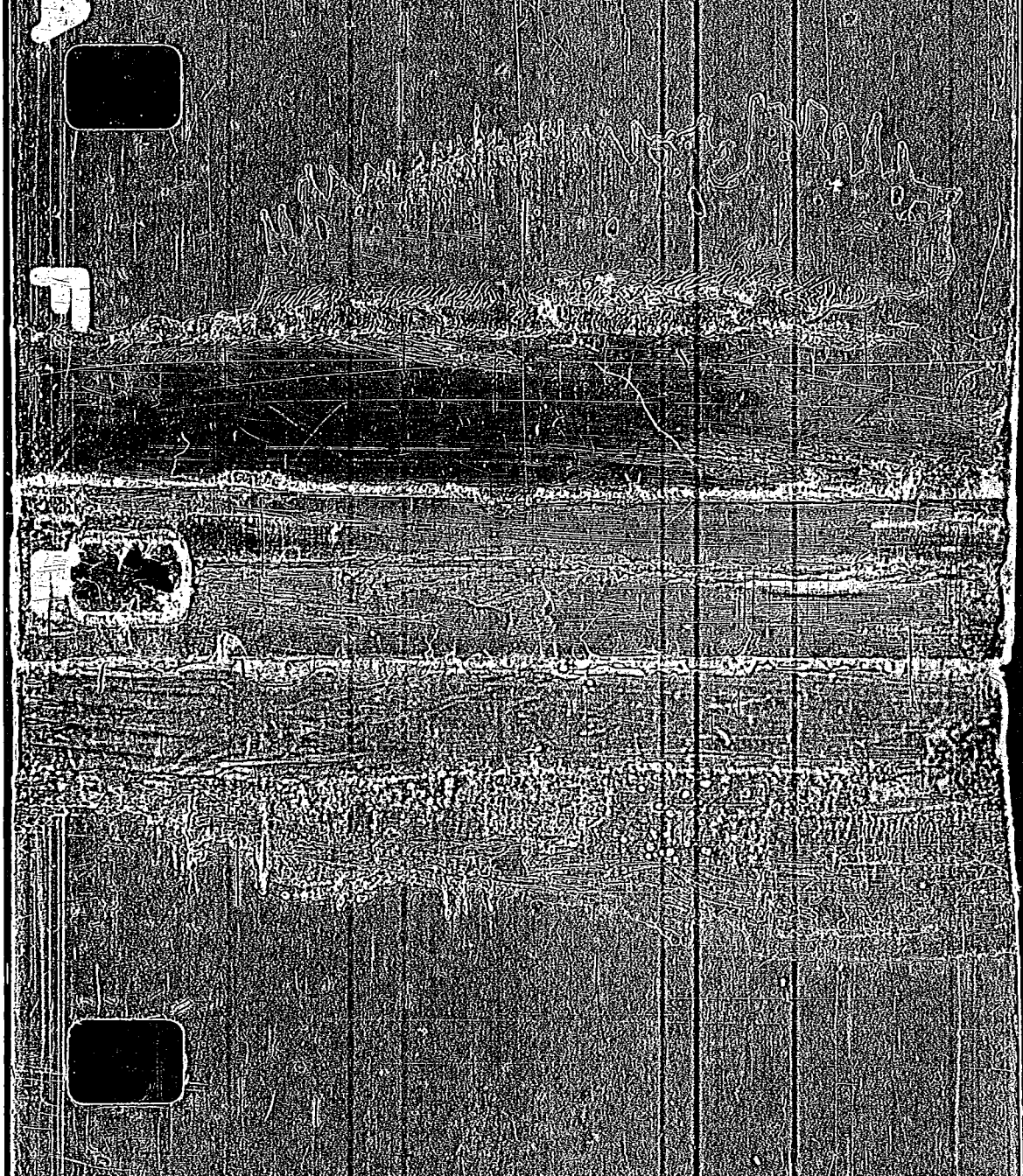
Darstellung: Thioäure-Ester aus den Alkylhalogeniden mit den (Ester-) Salzen der Mercaptane (z.B. VB 20, 222); Thioäure-Ester aus den Imidestern mit Schwefelwasserstoff (z.B. C 1907, II, 423); die Dithioäure-Ester mittels Alkylaldehyden aus den Dithioäuren, diese aus Alkylmagnesiumhalogeniden mit Schwefelkohlenstoff.

Die Ester der Thioäuren erscheinen, vor allem wegen ihrer Zeretzlichkeit, als nicht geeignet für Schmierölzusätze. Schwefel-Analoga der Bicarbonensäuren oder deren Ester sind bisher nicht beschrieben.

Möglicherweise lassen sich aber die Thioether höherer Alkohole verwenden, welche recht tiefe Schmelzpunkte (etwa 30° höher als die entsprechenden Sauerstoff-Ather) und etwa 60° höhere Siedepunkte als die C-Ather besitzen. Störend ist nur die Neigung der Thioether, mit Metallalkoholkomplexe zu bilden und ihre Eigenschaften durch Oxydation in hochschmelzende Sulfide überzugehen. Die Darstellung der Thioether geschieht aus den Natriumsalzen der Alkylschwefelsäuren mittels Alkylaldehyden.

Wegen der korrodierenden Eigenschaften der Sauerstoffverbindungen des Schwefels können nur geringe Zusätze oxydabler Schwefelverbindungen zu Schmierölen erfolgen. Die genannten erscheinen daher als nicht verwendbar; auch würden kleine Mengen einen wesentlichen Einfluss auf die Güte der Öle ausüben. Hinzu kommt noch die teure und unvollständige Darstellung mit dem üblen Geruch.

G. Pfl.



Über ein neues Aufbereitungsverfahren in zäher Phase.

Referat zum anorganischen Austausch in Bitterfeld
am 4/5. Mai 1937. *)

Zusammenfassung:

- 1.) Es wird ein Verfahren beschrieben, nach dem es möglich ist, wässrige Suspensionen aschehaltiger Kohlen mit Ölen in Knetapparaten so zu behandeln, dass eine sehr weitgehende Abtossung von Asche und Wasser unter Bildung einer Kohle-Öl-Faste bewirkt wird.
 - 2.) Je nach dem Charakter des Öls und der Beschaffenheit der Kohle ist es möglich, Steinkohle-Öl-Pasten für die Feuerungstechnik wie auch für die Zwecke der Steinkohlenhydrierung bis zu einem Aschegehalt von 1% herunter herzustellen.
 - 3.) Unter Zusatz von Salzsäure lässt sich grubenfeuchte Braunkohle durch das gleiche Umknetverfahren bis auf 20% des anfänglichen Wassergehaltes entwässern. Der Aschegehalt kann bis auf 2 - 3% heruntergedrückt werden.
 - 4.) Ausser für die Zwecke der Hydrierung eignen sich solche asche-armen Kohle-Öl-Pasten zur Herstellung von Braunkohlenschwelkoks, der sich durch geringen Aschegehalt und hohe Festigkeit auszeichnet.
 - 5.) Je nach dem Charakter des Öls wird ein selektives Austreten der Asche beobachtet. Von phenolhaltigen Ölen wird vornehmlich eisenhaltige Asche zurückgehalten. Es soll versucht werden, auf diese Beobachtung ein Aufbereitungsverfahren für arme Eisenerze aufzubauen.
- *) Das Referat gibt einen Auszug aus einem umfangreichen Arbeitsgebiet, dessen Ergebnisse in zahlreichen Teilberichten niedergelegt sind.

Die Vorgänge der Flotation beruhen darauf, dass nahezu alle festen Stoffe sich hinsichtlich der Benetzbarkeit ihrer Oberfläche in zwei Gruppen einteilen lassen: In solche Stoffe, die vorwiegend hydrophoben Charakter haben, d.h. mit organischen wasserunlöslichen Flüssigkeiten benetzbar sind, und in solche, die gegenüber Wasser leicht benetzbar sind. Man verwendet dieses unterschiedliche Verhalten der karpophylen und hydrophilen Stoffe zur Trennung derartiger Körper voneinander, z.B. trennt man so die hydrophobe Kohle von der Gang-*Art*. Bei Körpern mit ähnlicher Benetzbarkeit vergrößert man die Unterschiede dadurch, dass man dem System selektiv wirkende Stoffe zusetzt, die an der Oberfläche eines der Gemischbestandteile adsorbiert werden und dessen Benetzbarkeit vergrößern. Neben diesen unter dem Begriff der Flotationsverfahren zusammengefassten Arbeitsvorgängen gibt es ein anderes Gebiet von Verfahren, das darin besteht, einen Stoff zwischen zwei ineinander unlöslichen Flüssigkeiten in gewisser Richtung zu verteilen. Ein Beispiel dafür sind die in sehr grossem Masstab hergestellten Farbstoffpasten aus Leinölfirnis und sulfurierten Ölen, sogen. Faktis. Die zu ihrer Herstellung verwendeten Pigmente fallen aus der Fabrikation meist als wässrige Dispersionen an. Das Trocknen solcher Dispersionen ist wegen der grossen Empfindlichkeit der Pigmente hinsichtlich ihrer Oberflächenausbildung äusserst schwierig. Man kann die Wasserabstossung so durchführen, dass man die wässrigen Dispersionen mit den Ölen ansieht oder verknetet. Ein Pigment mit karpophylen Charakter hat bei einer solchen Behandlung das Bestreben, aus der wässrigen, ihm wesensfremden Phase in die des organischen Lösungsmittels, z.B. Leinöl, überzugehen. Wenn man für eine intensive Berührung beider Phasen Sorge trägt, z.B. durch Anwendung eines Werner-Efleiderers, so lässt sich ein solcher Prozess in wenigen Minuten in einem einzigen Arbeitsgang durchführen. Man beobachtet, dass sich bei Zugabe des Firnis zu der wässrigen Dispersion des Pigments, z.B. eines unlöslichen Azofarbstoffes, zuerst eine Emulsion aus Firnis, Wasser und Pigment bildet. Nach kurzer Einwirkung scheidet sich diese Emulsion in eine Firnisphase, in der nunmehr das Pigment enthalten ist, und in klares Wasser.

Das Ausmass dieser Abscheidung ist im wesentlichen davon abhängig, inwieweit das Pigment und die organische Phase karbophylen Charakter haben. Zwischen dem reinen Kohlenwasserstoff und dem Wasser als Grenzflächen gibt es eine grosse Reihe mehr oder weniger hydrophiler Flüssigkeiten, die entweder zu geringen Anteilen in Wasser löslich sind oder zum mindesten leicht Wasser als Emulgat aufnehmen. Infolgedessen erhält man in vielen solchen Fällen zwar eine klare Abscheidung des Wassers, jedoch hält die organische Phase mehr oder weniger grosse Mengen Wasser zurück, die dann doch noch thermisch entfernt werden müssen.

Andererseits unterscheiden sich die in Frage kommenden Pigmente ausserordentlich hinsichtlich ihres karbophylen Charakters. Unter den als wasserunlöslich bezeichneten organischen Verbindungen z.B. gibt es solche, die auf Grund der im Molekül vorhandenen hydrophilen Gruppen (-O-, -OH, -COOH) zwar in Wasser unlöslich bleiben, jedoch eine gegenüber dem reinen Kohlenstoff gesteigerte Benetzbarkeit mit Wasser zeigen. Selbst bei vollständig wasserunlöslichen organischen Pigmenten findet man deswegen zuweilen, dass der Uebergang von der wässrigen in die organische Phase, Phaseumkehr genannt, schwer oder überhaupt nicht stattfindet. Es muss dann durch Zusatz von grenzflächenaktiven Substanzen dafür gesorgt werden, dass die wasserabscheidende verhindernden hydrophilen Gruppen abgeschirmt werden.

Ein Beispiel hierfür ist die betriebsmässig mit Alkaliblu durchgeführte Phasenumkehr, wobei das Pigment aus der wässrigen Phase in Leinölfirnis überzuführen ist. Es wurde gefunden, dass man die Abscheidung des Pigments (einfach sulfiertem Pararosanilin) dadurch herbeiführen kann, dass man geringe Mengen unlöslicher organischer Amine zusetzt. Die Wirkung dieser Amine ist wohl darin zu suchen, dass sie die Sulfogruppen des hydrophilen Pigments abschirmen und dadurch wasser abstossend machen.

Entaschung von Graphit und Steinkohle.

Im Anschluss an das Studium solcher Vorgänge ist in Höchst versucht worden, ein derartiges Verfahren, das wir als Umknäten bezeichnen möchten, über die Farbstoffzwecke hinaus auf andere Aufbereitungsverfahren auszudehnen. Wir haben versucht, Kohle-Oel-Gemische, wie sie für die Zwecke der Feuerungstechnik, der Hydrierung und auch der Schmiermitteltechnik, z.B. in Gestalt von Graphit-Oel-Anreibungen, Verwendung finden, durch Umknäten herzustellen.

Wenn man eine wässrige Dispersion von ca. 40 % aschehaltiger Kohle in einem Werner-Pfleiderer mit einem rohen Mineralöl verknetet, kann man - ähnlich wie beim Umknäten der Pigmente - beobachten, dass nach anfänglicher Bildung einer Emulsion zwischen Oel und Wasser eine Phasenumkehr eintritt, bei der sich die Kohle mit dem Oel, die Asche mit dem Wasser verbindet. Dieser Vorgang spielt sich in kürzester Zeit quantitativ ab, sofern für eine Freilegung der Asche durch vorherige Zerkleinerung Sorge getragen ist. Man erhält aus einem derartigen Umknätvorgang ein Kohle-Oel-Gemisch, das je nach Verwachsung der Kohle bis auf 1 % herunter ohne Schwierigkeit entascht werden kann.

Diese Arbeitsweise zur Aufbereitung von Kohle erinnert an die aus der Literatur bekannten Trent- bzw. Elmore-Verfahren, die als Vorläufer der Flotationsverfahren zu bezeichnen sind und gleichfalls mit mehr Oel arbeiten, als es heute in der Flotationstechnik üblich ist. Der Unterschied der hier zur Diskussion stehenden Umknätung von diesen Verfahren liegt darin, dass es sich dort immer um ein Aufschwimmen der mit Oel benetzten Anteile handelt, während bei unserem Umknätverfahren grundsätzlich Wert darauf gelegt wird, dass sich die Phasenumkehr in einer zähen plastischen Phase abspielt, wobei möglichst wenig Wasser vorhanden sein soll, so dass keinerlei

KQDAK

26

- 4 -

Abbleimen der in Oel eingebetteten Kohle mehr stattfindet. Diese Arbeitsweise der Aufbereitung in zäher Phase hat den Vorteil kleiner Arbeitsvolumina. Sie bietet die Möglichkeit, mechanische Einwirkungen und chemische Reaktionen auf die Kohle, z.B. Säurebehandlung in geringer Verdünnung durchzuführen.

Die Arbeiten, die zur Ausgestaltung dieses Vorgangs durchgeführt werden müssen, erstrecken sich aus diesem Grunde einerseits auf die chemische Beeinflussung des Systems und andererseits auf die mechanische Durchgestaltung der Apparaturen, in denen solche Knetvorgänge durchgeführt werden können.

Einfluss der Beschaffenheit von Kohle und Oel auf die Entaschung von Steinkohle.

Hinsichtlich des Ausmasses der Phasenumkehr und damit des Grades der Entaschung und Entwässerung unterscheiden sich die verschiedenen Kohle-Oel-Sorten ausserordentlich. Den einfachsten Fall stellt die Entaschung von Steinkohle mit Mineralölen dar. Nahezu unabhängig vom Aschegehalt erhält man bei einem solchen Vorgang eine Kohle-Oel-Dispersion mit 1% Asche auf die Kohle gerechnet und ca 8 - 10 % Wasser, das durch Pressen oder durch Abtrocknen nahezu vollständig entfernt werden kann. Für die Herstellung solcher für Feuerungen in Frage kommenden F l i e s s k o h l e n bestehen demnach keinerlei Schwierigkeiten.

Im Rahmen derartiger Arbeiten interessieren mehr als diese feuerungstechnischen Fragen die Kohle-Oel-Gemische, die für die Hydrierung benötigt werden. Es handelt sich dabei z.B. um die Anreicherung von Steinkohlen mit denjenigen Oelen, die in der Sumpphase der Hydrierung selbst entstehen.

Tabelle 1

Entaschung verschiedener Steinkohlen
mit verschiedenen Oelen.

Kohlesorte	Asche- gehalt %	Kompressoröl %	Teerfettöl %	Steinkohlen- hydrieröl %
Lohberg	10,90	2,74	3,74	5,70
Brassert Flöz 7	8,88	2,32	3,66	4,70
Brassert Flöz 23	7,21	2,52	3,20	4,47
Blumenthal	9,07	2,46	3,04	4,37
Brassert (Grosslieferung von Lu.)	11,50	3,20	3,64	6,22
Abghlamm Zeche Viktoria	26,40	1,66	2,12	4,10

Die Tab. 1 zeigt, dass bei gleicher Kohlesubstanz der Grad der Entaschung ausserordentlich stark von dem Charakter des Oeles abhängt. Man sieht, dass mit Mineralölen vom Typus eines raffinierten Kompressoröls bei einem Anfangsaschegehalt, der zwischen 25 u. 5 % schwankt, eine Entaschung bis auf unter 2% herab erreicht wird. Es wurde bei diesen Versuchen bei einer bestimmten Mahlfeinheit aufgehört. Durch Steigerung der Mahlung lässt sich die Entaschung, wie oben erwähnt, bis auf 1% herunter drücken. Schlechter als das rein paraffinische Kompressoröl ist das Teer-Fett-Oel, wie es aus einer normalen Steinkohlenteerdestillation anfällt, mit dem eine durchschnittliche Entaschung von 3% erreicht wird. Noch viel schlechter

Ist, das aus der Sumpphase der Hydrierung kommende Steinkohlehydratöl, dessen Entaschungen bei ca. 42 - 6% liegen.

In Anbetracht dieses unbefriedigenden Ergebnisses war es wichtig zu untersuchen, welche Eigenschaften des Oels an dieser mangelhaften Entaschung schuld waren. Es wurden einige Modellversuche mit Paraffinöl durchgeführt, denen die verschiedensten Substanzen, wie sie auch in der Steinkohle vorkommen, zugesetzt wurden.

Tabelle : 2

Entaschung mit Paraffinöl.

100 Teile Steinkohle (Brassert mit 11,5% Asche).

100 Teile weisses Paraffinöl.

	Wassergehalt des Gemisches	Aschegehalt auf trockene Kohle
ohne Zusatz		keine Phasenumkehr
mit Zusatz von		
5% Inden	11,4	2,14 Asche braun
5% Hydrinden	10,8	1,06 " "
5% Phenanthridon	13,3	3,20 " "
5% Stearinsäure	17,9	9,48 Asche weiss
5% Kresol	10,9	3,09 Asche braun
5% Diphenylamin	18,8	3,80 " "

Tabelle 2 zeigt das einigermaßen überraschende Ergebnis, dass mit einem vollständig sauerstoff-freien weissen Paraffinöl eine Entaschung überhaupt nicht möglich ist. Es bildet sich eine beständige Emulsion, ohne dass eine Phasenumkehr oder eine Phasentrennung in Wasser und Öl stattfindet. Offensichtlich ist die Verdrängung des Wassers von der Kohlenoberfläche gebunden an den polaren Charakter

des Oels. Man sieht, dass durch geringe Zusätze von Aminen, organ. Säuren und Phenolen die Entaschung eingeleitet wird. Man kann sich diesen Einfluss polarer Gruppen vielleicht wie folgt vorstellen.

Das vollständig in Wasser unlösliche Paraffinöl vermag die Wasserhüllen, die sich um das Kohleteilchen gebildet haben, nicht zu durchdringen. Erst bei Anwesenheit von Spuren von Estern, Aminen oder Phenolen durchdringt das Öl den Wasserfilm und verdrängt ihn von der Kohlenoberfläche. Schon an dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Art der Zusammensetzung der abgeschiedenen Asche ausserordentlich verschieden ist, dass also je nach dem Charakter des Oels eine selektive Abscheidung stattfindet. Man sieht aus der Tab., dass bei Anwesenheit von Karbonsäuren lediglich eine geringe Menge weisser Asche austritt, also das Eisen zurückgehalten wird, während bei Anwesenheit von Basen eine wesentlich grössere Menge einer durch viel Eisenoxyd braungefärbten Asche abgestossen wird.

Die Verwendung des Steinkohlenhydrateröls für die Abscheidung war erst dann möglich, nachdem man das Steinkohlenteeröl in Fraktionen teilte.

Taboile 13

Entaschung mit Steinkohlenhydrateröl.

100 Teile Kohle mit 11,5 % Asche, 100 Teile Oel.

Steinkohlenhydrateröl Gesamt	% Asche in der Kohle
1. Fraktion 14,8 %	6,22
2. Fraktion 14,2 %	2,53
3. Fraktion 17,6 %	2,68
4. Fraktion 12,6 %	3,80
5. Fraktion 40,8 %	6,24
1. + 3. Fraktion	2,46

Tabelle 3 zeigt, dass diese 5 verschiedenen Fraktionen sich in ihrer Entaschung ausserordentlich verschieden verhalten. Die ersten 3 Fraktionen, die ca. 40 - 50 % der Gesamtmenge ausmachen, leisten die gleiche Entaschung wie ein Mineralöl. Fraktion 4 u. 5 sind offensichtlich schuld an der mangelhaften Entaschung. Dies hat wohl seine Ursache in ihrem hohen Asphaltgehalt, der die basischen Bestandteile der Asche festhält.

Die Umknetung mit Steinkohlensydrieröl ist dann so möglich, dass man den Prozess mit den ersten Fraktionen des im Abstreifer anfallenden Oels durchführt und anschliessend den Rest, der den Fraktionen 4 u. 5 entspricht, zumischt, um zu dem in der Hydrierung gebräuchlichen Gemisch von 45 Teilen Kohle auf 55 Teile Oel zu kommen.

Auf diese Weise liess sich ein Hydrierbrei mit einem Aschengehalt von ca. 1 % herstellen.

Entaschung von Braunkohle :

Das Verfahren der Entaschung durch Umkneten eignet sich in besonderen zur Bearbeitung von Braunkohle, die sich mit Hilfe der üblichen Flotationsverfahren nicht entaschen lässt.

Die in Louisa verwendeten Braunkohlen enthalten in grubenfeuchtem Zustand ungefähr 50 % Wasser sowie Aschengehalte, die um 12 % herum schwanken. Die Braunkohle enthält ihre Asche nur zu einem geringen Teil als mechanische Verunreinigung, der grössere Teil ist an die organische Substanz gebunden und kann durch mechanische Einwirkung, wie Schlämmen oder Flotieren, nicht entfernt werden. Die Abtrennung der Asche gelingt jedoch nach Zusatz von Salzsäure, wobei jeder Kohle, je nach ihrer Herkunft, eine charakteristische Alkalität zukommt. Bei diesem charakteristischen Salzsäurezusatz gibt die Braunkohle ihre Asche ab, so dass diese jetzt durch ein mechanisches

Verfahren abgetrennt werden kann. Bei diesem Vorgang handelt es sich nicht um ein Herauslösen der Salzsäure. Die Asche wird vielmehr zum grössten Teil in unlöslicher Form abgeschieden.

Es wurden Versuche unternommen, um unter Zusatz von Salzsäure unter Verwendung von Braunkohlen-Anreiböl, dem Rückstandsöl der Hydrierung, Umknetungen nach dem beschriebenen Verfahren durchzuführen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass es ausser der gewünschten Entaschung auch noch einen wesentlichen Anteil des in der grubenfeuchten Kohle enthaltenen Wassers ohne Wärmebedarf abtrennt.

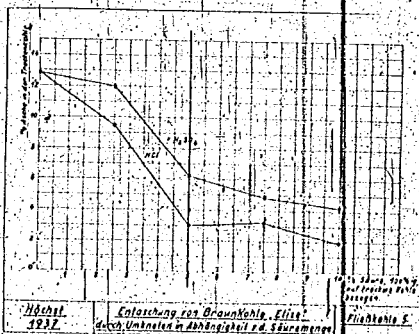


Abb. 1 zeigt den Grad der erzielten Entaschung in Abhängigkeit von dem Säurezusatz. Man erkennt, dass Schwefelsäurezusatz unwirksamer ist als Salzsäure und dass bei Verwendung von Salzsäure bei einem Zusatz von ca. 5% auf Trockenkohle gerechnet, eine Entaschung bis auf 3% herunter erreicht wird. Ein weiterer Zusatz von Salzsäure hat nur eine verhältnismässig geringe Bedeutung.

Das Entaschungsverfahren wird so durchgeführt, dass in einem geeigneten Knetapparat die grubenfeuchte Braunkohle mit wässriger Salzsäure so angeteigt wird, dass eine wässrige Paste mit ca. 40% Kohle entsteht. Zu dieser wässrigen Paste wird das Braunkohlenhydrieröl zugesetzt, und zwar ca. 500 Teile Braunkohlenhydrieröl auf 1.000 kg Trockenbraunkohle. Nach wenigen Minuten scheidet sich das Wasser ab und nimmt bei weiterem Kneten in Verbindung mit Waschen den grössten Teil der Aschebeimengungen mit.

Im Gegensatz zur Steinkohle wurde beobachtet, dass die Vorzerkleinerung auf den Grad der Entaschung einen nur geringfügigen Einfluss hat. Die in Leuna gemahlene Kohle war auf einer Hammermühle gebrochen und enthielt Stücke bis zu 5 mm Korngrösse. Selbst bei dieser groben Körnung liess sich die Braunkohle im Kneten gut verarbeiten. Durch das Kneten in zäher Phase werden die Teilchen weitgehend zerkleinert, da die Braunkohle verhältnismässig weich ist. Der auf diese Weise hergestellte Hydrierbrei enthält die Kohleteilchen nach Feststellungen von Ludwigshafen in wesentlich feinerer Form als es bei der normalen Zerkleinerung in der Konzentrationsmühle erreicht wird.

Diese starke Zerkleinerung war auch die Ursache dafür, dass bezüglich der Fließbarkeit der Paste nach der Entaschung Schwierigkeiten auftraten. Die infolge der Entaschung und Zerkleinerung sehr grossoberflächige Kohle saugt das Öl wie ein Schwamm auf. Die Paste wird trotz Beimengung von 35 Teilen Öl auf 45 Teile Kohle nicht flüssig. Zunächst konnte diesem Nachteil dadurch behoben werden, dass man die Kohle bis auf einen Trockengehalt von ca. 35 % Wasser antrocknete, wodurch allerdings ein wesentlicher Teil des Trockenspanns verloren ging.

Es wurde dann gefunden, dass man zu dünnflüssigen Pasten dadurch kommen kann, dass man die Entaschung und Umknetung mit dem dünnflüssigeren Teil des Anreiböls, der als Abstreifenökstabsöl in einer

Menge von 55 % der Gesamtmenge anfällt, durchführt. Die auf diese Weise hergestellte Paste liess sich im Kleinversuch in Ludwigshafen unter zufriedenstellenden Bedingungen hydrieren.

Entaschung von sandhaltigen und kochsalzhaltigen Braunkohlen.

Das beschriebene Verfahren eignet sich besonders gut zur Verarbeitung der im Leunaer Gebiet vorliegenden sand- bzw. salzhaltigen Kohle.

Der Grad der Entaschung ist nahezu unabhängig vom anfänglichen Aschegehalt der Kohle. Es könnten Kohlen mit sandartigen Beimengungen von bis zu 25% gleichfalls bis auf einen Aschegehalt von 3% herunter entascht werden. Ein Kochsalzgehalt der Asche kann durch die Entaschung vollständig entfernt werden. Die von Leuna gelieferte salzhaltige Kohle „Hermine Henriette“ konnte nach dem beschriebenen Verfahren so entascht werden, dass in der fertigen Paste keine Chlorid-Ionen nachweisbar waren.

Technische Durchführung.

Zur technischen Durchführung des beschriebenen Verfahrens war es zunächst notwendig, an Stelle des im Laboratoriumsmaassstab verwendeten Werner-Pfleiderers einen kontinuierlich arbeitenden Grossapparat aufzufinden.

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Kiesskalt wurden die Knetpumpen Modell „A“ bzw. „Z“ entwickelt. Diese Knetpumpen stellen Abarten der von der Firma Leistritz in Nürnberg gelieferten Schneckenpumpen dar und unterscheiden sich von diesen im wesentlichen dadurch, dass die beiden ineinandergreifenden Schnecken mit einer konstanten Steigung versehen sind, so dass die Schnecken miteinander in dauerndem Eingriff stehen und vom Eintrittstutzen ab ein dauernd abnehmendes

Gangvolumen haben, während am Austrittsende die Gänge dicht schließen. Ein Schema eines derartigen Knetapparates geben die Abb. 2, 3 u. 4.

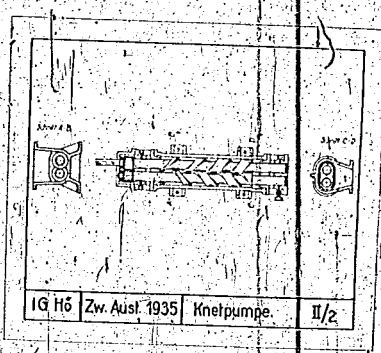


Abb. 2

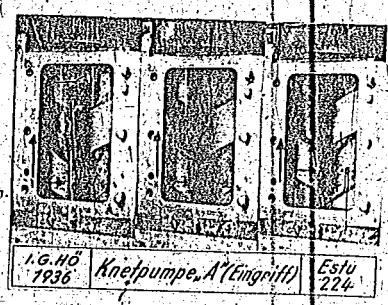


Abb. 3

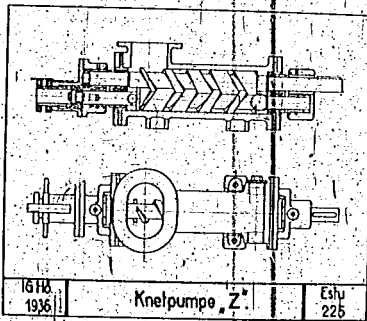
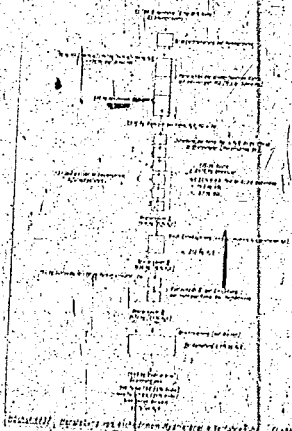


Abb. 4

In Zusammenarbeit mit Leistriz entstand aus dieser ersten Knetpumpe „A“ die Knetpumpe „Z“, bei der die Schnecken gegenläufig angeordnet sind, so dass bei der einen Schnecke das Gangvolumen abnimmt, während es bei der anderen in der gleichen Richtung genohenzunimmt.

Derartige Knetpumpen sind für die Durchführung des oben beschriebenen Entasungsvorgangs vorzüglich geeignet. Bei einem Spindel-durchmesser von 100 mm, einer Spindellänge von 1000 mm und einer Umdrehungszahl von 300/min lassen sich in einer Knetpumpe nach Abb. 4 ca. 10 t Kohlbrei je Stunde verarbeiten. Die Versuche haben gezeigt, dass zur vollständigen Entaschung ein achtmaliger Durchgang durch die Knetpumpe erforderlich ist, so dass bei einer großtechnischen Durchführung 8 derartige Pumpen nebeneinander aufgestellt werden müssen, wobei zwischen den einzelnen Pumpen kurze Förderbänder angeordnet sind, die das Abfließen der aschehaltigen Brühe ermöglichen.

Das Schema einer technischen Anlage, wie sie augenblicklich kalkuliert und geplant wird, zeigt die Abb. 5



In einer Mischschnecke wird die grubenfeuchte Kohle mit wässriger Salzsäure vermischt. Im letzten Teile dieser Mischschnecke wird die zur Phasenumkehr erforderliche Oelmenge zugegeben. In den folgenden Knetpumpen wird die Entschung durchgeführt. Das anfallende Produkt enthält ca. 20% Wasser, entsprechend 35% des in der grubenfeuchten Kohle vorhandenen. Die restliche 65% sind durch die Umknetung ohne Wärmeaufwand entfernt worden.

Durch weitere mechanische Behandlung in einem der Knetpumpe ähnlichen Apparat war es möglich, den Wassergehalt des Knetprodukts bis auf 10% herunterzudrücken, d.h. es sind nunmehr 80% des der

grubenfeuchten Kohle anhaftenden Wassers entfernt worden.

Der restliche Wassergehalt von 10 %, der für die Hydrierung noch zu hoch ist, muss durch thermische Trocknung entfernt werden. Es sind hierfür zwei Wege in Aussicht genommen:

Entweder wird der Kohlebrei in einer Heizschlange unter Druck auf eine Temperatur gebracht, die dazu ausreicht, um bei Druckentlastung das Wasser zu verdampfen,

oder die Breitrocknung erfolgt in einer beheizten Schnecke oder Walze.

Entaschung von Braunkohle mit Hilfe von Abschlamm.

Es wurde weiterhin beobachtet, dass sich die Entaschung auch mit dem in der Hydrierung anfallenden Abschlamm durchführen lässt, der ca. 30% Asche enthält. Allerdings verläuft die Entaschung in diesem Falle in Anbetracht des hohen Aschegehaltes des Abschlammes nur unvollkommen. Man kann die Entaschung jedoch leicht so weit treiben, dass der jetzige Aschegehalt des Hydrierbreis von 6% erhalten bleibt. Die Umknetung läuft dann darauf hinaus, dass man die von dem Abschlamm mitgeführte Aschemenge auf bequeme Weise entfernt und auf eine eigentliche Entaschung der Kohle verzichtet. Diese Abschlämmentaschung ist noch im Versuchstadium begriffen.

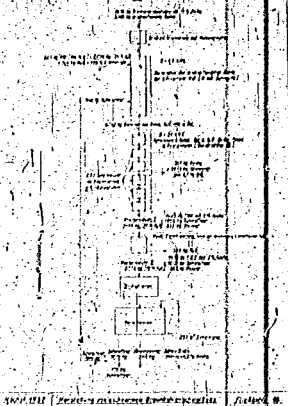
Nachdem in Höchst grössere Mengen Braunkohlenhydrierbrei auf diese Weise hergestellt worden sind und genaue Erfahrungen über die technische Durchführung des Verfahrens der Entaschung bestehen, ist die Möglichkeit vorhanden, die Kalkulation für einen grösstechnischen Versuch durchzuführen. Die Eignung des Hydrierbreis für die Hydrierung, die im Kleinen von Ludwigshafen bejaht wurde, kann endgültig nur durch einen Grossversuch nachgewiesen werden. Die Arbeiten hierfür bzw. für die Ermittlung der möglichen Ersparnis sind im Gang.

Den Unkosten für die Entaschung einschliesslich eines Zusatzes von 5% Salzsäure stehen auf der anderen Seite als Ersparnis gegenüber der Wegfall eines grossen Teils der Braunkohlentrocknung sowie eine wesentliche Verringerung der Rückstandsaufbereitung infolge Entfernung der Asche.

Herstellung von aschearmem Braunkohlenschwelkoks.

Durch Verschwelen einer derartigen Braunkohle-Oel-Paste bei 600° entsteht ein Halbkoks, der sich von dem normalen Grudekoks einerseits durch einen geringen Aschegehalt von ca 3% und andererseits durch eine erheblich grössere Festigkeit unterscheidet. Bisher konnten nur kleinere Mengen eines derartigen Materials hergestellt werden. Dabei wurde gefunden, dass man durch vorsichtige Destillation und Schwelung über 95% des in der Paste enthaltenen Oels wiedergewinnen kann. Zusätzlich fällt bei der Schwelung die normale Teerausbeute der Kohle an. Falls sich diese Ergebnisse ins Grosse übertragen lassen, würde sich dieses Entaschungsverfahren in die Braunkohlenschwelung so einordnen, dass die zur Entaschung erforderliche Oelmenge jeweils rückgeführt wird, während der Ueberschuss zum Verkauf zur Verfügung steht. Durch ein derartiges Verfahren wird sich der Preis des gewöhnlichen Grudekokes um ca. 5 - 6 RM erhöhen. Diese Preissteigerung erscheint durch die verbesserte Qualität und den geringen Aschegehalt gerechtfertigt.

Das Fliegschema einer derartigen Arbeitsweise zeigt Abbildung 6 :



Die Schmelzung eines derartigen eisenreichen Materials ist in normalen Schachtöfen nicht möglich, da die Briketts vor dem Schmelzen erweichen und zusammensintern. Deswegen wird gemeinsam mit der Firma Humboldt-Deutz Motoren A.G. ein Schmelzverfahren ausgearbeitet, bei dem mit ruhendem Schmelzgut geschwelt wird.

Der Koks, dessen Verwertung ihn für Brennstoffzwecke ausschliesst, soll als Ausgangsmaterial für elektrochemische Prozesse dienen, z.B. für die Herstellung von Karbid, wo er in Konkurrenz mit dem in Mitteleuropa wesentl. teureren Steinkohlenskok-Anthrazitgemisch tritt.

Selektivität der Ascheabscheidung.

Schon bei der Besprechung der Steinkohlenentaschung wurde darauf hingewiesen, dass bei dem Knetvorgang die Asche selektiv abgestossen wird. Bei Verwendung der phenolhaltigen Steinkohlenteeröle wird vorzugsweise das Eisen zurückgehalten, während die übrigen basischen Anteile sowie die Kieselsäure nahezu quantitativ abgetrennt werden.

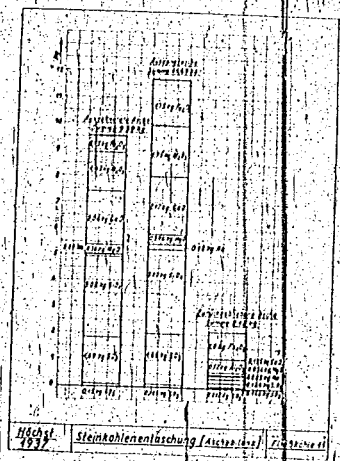


Abb. 1

Abb. 7 zeigt die Bilanz aus einem derartigen Entaschungsversuch. Dabei ist in der linken Säule die Zusammensetzung der abgeschiedenen Asche, in der Mitte die der Ausgangsasche und in der rechten Säule die der zurückgebliebenen Asche mengenmässig aufgetragen. Man erkennt, dass in der zurückgebliebenen Asche ca. 60% des anfänglich vorhandenen Eisens angereichert worden sind. Gegenüber dem anfänglichen Eisengehalt der Asche von 7,8 % ist in der entaschten Kohle ein Konzentrat von 47% Fe_2O_3 vorhanden.

Ähnliche Verhältnisse ergaben sich bei der Untersuchung der Braunkohlenentaschung. Eine Gegenüberstellung der anfänglichen Zusammensetzung sowie des zurückgebliebenen Materials zeigt die Abb. 8. Auch in diesem Falle hat eine bedeutende Anreicherung des Eisens in der Asche stattgefunden. Von 1,5 kg Fe_2O_3 haben sich 1,12 kg Fe_2O_3 in der zurückgebliebenen Asche angereichert.

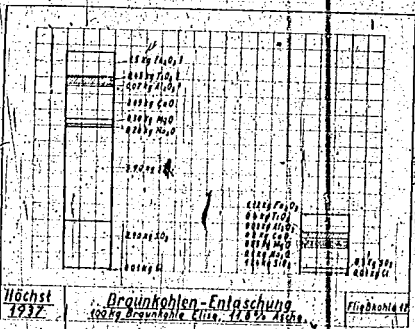


Abb. 8

Auffallend ist an der in dieser Abbildung dargestellten Aschebilanz, dass sich besonders selektiv das Titan in der Restasche angereichert hat. Es bleibt zu untersuchen, ob eine Asche mit 10% Titan für eine Aufbereitung irgendwelches Interesse hat, falls grössere Mengen zur Verfügung stehen.

SALETTAS

000

Man könnte daran denken, auf diese Beobachtung ein Verfahren zur Konzentrierung von eisenarmen Erzen zu gründen. Ohne in Anspruch nehmen zu wollen, dass dieser Versuch auf die Verhältnisse der Erzaufbereitung übertragen werden könnte, wurde nachfolgendes orientierendes Experiment durchgeführt. Eine normale Steinkohle aus dem Ruhrgebiet wurde unter Zusatz von gleichen Teilen Schwerfelsen und SiO_2 in Wasser fein vermahlen. Anschliessend wurde mit Hilfe eines Steinkohlenteeröls eine Umknetung durchgeführt und durch Spülen mit Wasser die Asche nahezu quantitativ entfernt. Abb. 9 gibt das Verhältnis von FeS und SiO_2 im Ausgangsmaterial, in den verschiedenen Abgängen sowie im Rückstand. Man erkennt aus der Abbildung 9,

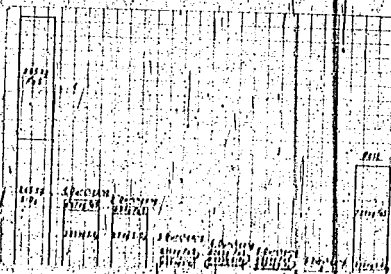


Abb. 937 Selektive Abcheidung von FeS u. SiO_2 aus Steinkohle

dass von 8,65 kg FeS 7,29 kg FeS , entsprechend 84%, in der Oelpaste zurückgeblieben sind. Oxydische Eisenerze werden wesentlich schlechter selektiv zurückgehalten.

Dieser Effekt der selektiven Ascheabrennung soll weiter untersucht werden. (+)

Winnacker

(*) Die beschriebenen Ergebnisse entstanden in gemeinsamer Arbeit des Herrn Dr. Ing. Kiepskalt, Hb., mit dem Unterzeichneten.

1 001

VERFAHRENTECHNIK
Dr. Winnacker / Co.
Nr. 9

Ffm.-Höchst, den 25. Juni 1937.

Bericht über den Stand der Arbeiten
zur Entaschung von Kohle nach dem
Umknotverfahren Höchst.

Die Ausarbeitung des Entaschungsverfahrens Höchst ist in ein Stadium getreten, das die eingehende Kalkulation des Verfahrens notwendig macht. Zu diesem Zweck werden in dem vorliegenden Bericht auf Grund der in Höchst durchgeführten Versuche die Grundlagen zusammengestellt, die zu der Entscheidung beitragen sollen, welche Verbilligung das Verfahren für die Herstellung des Benzins auf Basis Braunkohle bringen kann.

I n h a l t

- 1.) Prinzip des Verfahrens.
- 2.) Eigenschaften von Kohle und Öl im Hinblick auf den Entaschungsvorgang.
 - a) Steinkohle
 - b) Braunkohle
 - c) Salz- und sandsteinhaltige Braunkohle
- 3.) Technische Durchführung der Braunkohle-Entaschung für die Zwecke der Hydrierung (s. Schema I).
 - a) Vorbereitung der Kohle
 - b) Salzsäurezusatz und Abwasserfrage
 - c) Ölzugabe
 - d) Vormischung
 - e) Knetpumpen
 - f) Mechanische Entwässerung
 - g) Thermische Entwässerung
 - h) Kontaktzugabe.
- 4.) Entaschung des Abschlammes aus der Hydrierung. (s. Schema II).
- 5.) Braunkohle-Entaschung unter gleichzeitiger Abschlamm-Entaschung (s. Schema III).
- 6.) Zusammenstellung einer Entaschungsapparatur für 30 t TBE/h mit Kostenvoranschlag und Unkostenschätzung.
- 7.) Gegenüberstellung der Unkosten der verschiedenen Arbeitsverfahren.
- 8.) Versuchsapparatur.
- 9.) Herstellung von aschearmen Schmelzkoks aus umgekneteter Braunkohle.

1.) Prinzip des Verfahrens

Das Entschlackungsverfahren/Höchst beruht auf der Beobachtung, dass bei der Behandlung von wässriger, aschehaltiger Kohle mit Öl im Werner-Pfleiderer sich unter Austritt von Asche und Wasser eine Kohle-Öl-Paste bildet. Dieser prinzipiell dem Flotationsprozess ähnliche Vorgang lässt sich besonders quantitativ und technisch vorteilhaft durchführen, wenn man durch Wahl richtiger Konzentrationen dafür Sorge trägt, dass sich die Behandlung in einem zähen Medium unter der Einwirkung von Knet-Apparaten abspielt. Nachdem die chemischen Grundlagen für das Verfahren geklärt waren, wurde der bisher kontinuierlich arbeitende Werner-Pfleiderer durch eine kontinuierlich arbeitende Knetvorrichtung, genannt Kne t p u m p e, ersetzt.

2.) Eigenschaften von Kohle und Oel im Hinblick auf den Entaschungsvorgang

a/ Steinkohle.

Besonders einfach gestaltet sich das Verfahren bei Verarbeitung von Steinkohle. Ohne Rücksicht auf den anfänglichen Aschegehalt der Kohle lässt sich durch Verarbeitung mit Mineralölen eine Entaschung bis auf 1,5 - 2 % herabsetzen durchzuführen. Der Grad der Entaschung hängt lediglich von der Mahleinheit der Kohle ab. Zur Erreichung eines Restaschegehaltes von 1,5 % war nach Vorversuchen bei Krupp - Gruson eine Mahlung mit 5 % Rückstand auf dem 4900-Maschen-Sieb notwendig.

Wenn zu der Umknetung an Stelle der Mineralöle sauerstoffreiche Teeröle, z.B. Anthrazenöl oder Steinkohlhydrieröl, zur Verwendung kommen, so war zur Herbeiführung der Phasenumkehr der Zusatz von ca. 1 % NaOH erforderlich. Bei Verwendung von Steinkohlhydrierölen war es zur Erzielung eines niedrigen Aschegehaltes notwendig, die Umknetung mit der ersten, niedriger siedenden Hälfte des Anordbeobles durchzuführen, und dann erst die 2. Hälfte hinzuzufügen. Die Kosten eines derartigen Verfahrens werden auf RM 3.-/t Kohle gerechnet, wobei RM 2.-/t für die Mahlung, RM 1.-/t für die Umknetung gerechnet sind. Das Endprodukt einer solchen Entaschung enthält ca. 7 % Wasser, das durch thermische Einwirkung entfernt werden muss.

b/ Braunkohle.

Besondere Bedeutung hat das Verfahren für die Entaschung von Braunkohle, da hier ausser der Entaschung auch noch der grössere Teil des der Braunkohle anhaftenden Wassers ohne Verdampfung entfernt wird. Da die Braunkohle ihre Asche

nicht als mechanische Beimengung, sondern in chemischer Bindung enthält, ist zur Herbeiführung der Entaschung ein Zusatz von Salzsäure notwendig. Die erforderliche Menge richtet sich nach der Alkalität der Kohle. Die Umkohlung wird mit Braunkohlhydrieröl durchgeführt, wobei eine Entaschung bis auf 2½ bis 3 % auf Kohle gerechnet erzielt wird und ca. 80% des der grubenfeuchten Braunkohle anhaftenden Wassers auf mechanischem Wege abgetrennt werden. Die Entfernung des restlichen Wassers muss auf thermischem Wege erfolgen.

c/ Salz- und sandhaltige Braunkohlen.

Der Restaschegehalt der Kohlen ist nahezu unabhängig von dem anfänglichen Aschegehalt. Infolgedessen können auf diesem Weg auch Kohlsorten Verwendung finden, die wegen ihres hohen Kochsalzgehaltes auch in Feuerungen erhebliche Schwierigkeiten machen. Ohne Steigerung der Salzsäuremengen liess sich der vorhandene Kochsalzgehalt von Kohle „Hermine Henriette“ mit der übrigen Asche gemeinsam entfernen. Auch stark mit Sand verunreinigte Braunkohlen lassen sich auf dem gleichen Restaschegehalt von 3 % entaschen.

3.) Technische Durchführung der Braunkohl-Entaschung
für die Zwecke der Hydrirung. (siehe Schema I).

Eine schematische Darstellung der einzelnen Operationen des Verfahrens, sowie seine Eingliederung in den Vorlauf der Hydrirung sind in Schema I für den Einsatz von 1 t TBK in Gestalt von grubenfeuchter Rohbraunkohle dargestellt.

a/ Vorbereitung der Kohle.

Die grubenfeuchte Kohle wird mit ihrem natürlichen Wassergehalt von etwa 50% auf einer Hammermühle vorgebrochen. Die Zerkleinerung, die jetzt in Korzentramühlen bis auf einen Rückstand von 2% auf dem 4 mm-Sieb erreicht wird, wird bei der Knotbearbeitung in den Knotpumpen während des Entaschungsvorganges, sozusagen zusätzlich, herbeigeführt. Darüber hinaus hat Ludwigshafen festgestellt, dass der von Knotpumpen hergestellte Hydrirbrei nur 1/10 der Teilchengröße der normalen Braunkohlen-Anrohung hat.

b/ Salzsäurezusatz und Abwasserfrage.

Zur Erzielung eines Restaschgehaltes von 2,5 - 3% ist bei der Braunkohle "Elbe" ein Zusatz von 5% Salzsäure 100%-ig erforderlich. Beim Spülen in den Knotpumpen zur Abreinigung der Asche erscheinen etwa 2/3 der Salzsäure an Asche gebunden, 1/3 der Salzsäuremenge ist frei im Abwasser enthalten. Da diese Salzsäuremenge hauptsächlich in den ersten 3 Knotpumpen anfällt, wo noch verhältnismässig wenig Spülwasser vorhanden ist, ist zu erwarten, dass man einen grossen Teil dieser freien Salzsäure in den Prozess zurückführen kann. Diese Frage der Rückführung ist mit Rücksicht auf die Abwasserfrage von Bedeutung. An sich ist zu der Entaschung eine weit geringere Wassermenge notwendig, als sie von Flotationsprozessen her bekannt ist. Es ist lediglich notwendig, für das Vorhandensein einer wässrigen Phase

während des Knetvorganges zu sorgen, damit die Asche von der Kohle in diese Phase übergehen kann. Anhand von Versuchen wird die Spülwassermenge, die zu der Verarbeitung im Gegenstrom geführt werden kann, auf 1-2 m³/t TBK geschätzt. Aus dem Abwasser setzt sich die abgeschiedene Asche schnell ab. Es bleibt bei Erstellung einer Anlage zu prüfen, ob der Phenolgehalt des Wassers einen Anreiz bietet, das Abwasser nach Absättigung der geringen nicht rückführbaren Salzsäuremengen der jetzigen Aufbereitung der Phenolwässer zuzuführen. Eine Korrosion der Knetapparaturen durch die Salzsäure wurde während der sich über ein Jahr erstreckenden Versuche an einer Knetpumpe nicht beobachtet. Das vorhandene Öl scheint hier einen wirksamen Schutz zu übernehmen.

o/ Ölzugabe.

Es hat sich ergeben, dass mit Rücksicht auf eine ausreichende Fließbarkeit der Kohle die Zugabe des zur Entaschung notwendigen Oeles in getrennten Fraktionen zu erfolgen hat. Das Anreiböl besteht aus 3 Teilen:

- 1.) Vorkühleröl, 1,8 % Asphalt, 30% der Gesamtmenge.
- 2.) Abstreiferöl, 0,0 % " , 55% " " " "
- 3.) Schleuderöl, 6,0 % " , 15% " " " "

Der hohe Asphaltgehalt, vor allem des Schleuderöls, ist die Veranlassung dafür, dass der damit ungeknotete Hydratoröl außerordentlich dickflüssig wird und sich nun nicht mehr pumpen lässt. Wenn man aber die Entaschung mit dem Abstreifer-Rückstand durchführt und dem Rest des Anreiböles bei der späteren Einstellung des Hydrators bei es zufügt, erhält man eine bei 100° umpumpbare Paste.

d/ Vormischung.

Die Vormischung der grabenfeuchten, gemahlene Kohle mit Salzsäure und Öl erfolgt in einer Doppelschnecke und zwar so, dass am Eintrittsende der Schnecke wässrige Salzsäure zugefügt wird, sodass eine wässrige Paste mit ca. 40 % Kohle entsteht. Der 1. Teil der Schnecke führt die intensive Berührung der Salzsäure mit der Kohle-Substanz durch, sodass die Asche aus ihrer chemischen Bindung freigelegt wird. Im letzten Teil der Schnecke wird die erforderliche Ölmenge zugemischt.

e/ Knetpumpen.

Zur Durchführung des eigentlichen Knetvorganges dienen 7 Knetpumpen, die nach unseren Laboratoriumsvorversuchen für die Durchführung der Entaschung ausreichend sind. Das Produkt fällt, wie aus der beiliegenden Aufstellungsskizze (Schema V) Nr. 56593 Pr ersichtlich ist, aus der Vormisch-Schnecke in die Knetpumpe Nr. 1. Dort tritt beim einmaligen Durchgang die Phasenumkehr ein. Die Knetpumpe Nr. 1 fördert das Knetprodukt auf ein Transportband, von dem es jeweils durch Abweiser den einzelnen, längs des Transportbandes angeordneten Knetpumpen zugeführt wird. Die Knetpumpen fördern auf das Transportband zurück. Nachdem in Knetpumpe Nr. 1 die Abscheidung der ersten Wasser-Asche-Menge erfolgt ist, wird in den weiteren Knetpumpen durch Zugabe von geringen Wassermengen die Entfernung der Asche und der Salzsäure zu Ende geführt. Das Endprodukt war nach Bestimmungen in Lu frei von Salzsäure und Chlor-Ionen. Wie schon erwähnt, kann das Wasser im Gegenstrom zurückgeführt werden. Das Transportband soll so eingerichtet sein, dass nach dem Verketen in der Knetpumpe jedesmal beim Aufgeben auf das Transportband Asche und Wasser seitlich ablaufen können. Der größte Teil der Salzsäure und der Asche fällt in den Knetpumpen 1-3 an.

7/ Mechanische Entwässerung.

Das Knetprodukt verlässt die Knetpumpe N^o 7 mit einem Wassergehalt von ca. 20 %, d.h. es sind ca. 64% der in der grubenfeuchten Kohle vorhandenen Wassermenge entfernt worden. Das Restwasser ist in der Kohle-Öl-Paste wie in einem Schwamm aufgeaugt und lässt sich durch Ausquetschen entfernen. Die für eine weitere Entwässerung auf mechanischem Wege vorgesehene Maschine beruht gleichfalls auf dem Prinzip der Knetpumpe und ist -bevor eine endgültige Konstruktion vorliegt- bezügl. ihres Raumbedarfes und ihrer Kosten als Knetpumpe angenommen.

Nach unseren Laboratoriumsversuchen kann durch eine solche Einrichtung der Wassergehalt der Paste bis auf 10 % heruntergedrückt werden, d.h. es sind nunmehr 80% des Feuchtigkeitsgehaltes der Kohle auf mechanischem Wege ohne Aufwendung von Wärme abgeschieden worden.

8/ Thermische Entwässerung.

Der Restwassergehalt des Kohlebreies von ca. 10% lässt sich nach unseren bisherigen Erfahrungen auf mechanischem Wege nicht mehr abtrennen, sodass vorläufig nur eine Verdampfung in Betracht kommt. Für diese thermische Brestrocknung haben wir folgende 2 Möglichkeiten erwogen:

- 1.) Der mit 10% Feuchtigkeit ankommende Kohlebrei wird mit Hilfe der letzten Knetpumpe durch eine gäbeheizte Rohrschlinge unter Druck auf eine derartige Temperatur gebracht, dass sein Wärmehalt dazu ausreicht, um bei anschließender Druckentlastung den Feuchtigkeitsgehalt zu verdampfen. Die für einen derartigen Vorgang erforderlichen Wärmemengen und Heizflächen erschlossen sich wie folgt:

Bei dem Arbeitsverfahren gemäss Schema I wird das mit 10 % anfallende Knetprodukt 2 durch nachheriges Zutischen von Öl auf einen Wassergehalt von 7,5 % heruntergestellt. Das zur thermischen Breitrocknung kommende Material hat folgende Zusammensetzung:

- 40,0 % TBK + anorgan. Beimengungen,
- 52,5 % Öl,
- 7,5 % Wasser.

Spez. Wärme des wasserfreien Breies 0,41 WK/kg°C.
Je 1000 kg. Brei sind demnach 75 kg Wasser zu verdampfen.

Eintrittstemperatur 20°.

Wärmezufuhr für den zu bildenden Dampf:

$$75 \times (639 - 20) = 46\ 500 \text{ WK}$$

Wärmezufuhr für die trockene Paste:

$$925 \times 0,41 \times (100 - 20) = 30\ 400 \text{ WK}$$

$$76\ 900 \text{ WK}$$

Zur Erzielung dieser Wärmezufuhr muss die Paste erwärmt werden um:

$$\frac{76\ 900}{9,25 \times 0,41 + 75 \times 1} = \frac{76\ 900}{45} = 170^{\circ}\text{C}$$

Die trockene Kohle-Paste muss demnach auf 20 + 170 = 190° erwärmt werden. Diese Temperatur entspricht einem Sättigungsdruck des Dampfes von 12 atm.

Für die Arbeitsverfahren gemäss Schema II und III ergibt sich nach ähnlicher Rechnung eine um ein geringeres höhere Temperaturdifferenz, da in diesen Fällen die Paste etwa 10 % Wasser enthält.

Nach der Entspannung und Verdampfung beträgt die Temperatur 100° , der Wärmeinhalt des getrockneten Breies von $925 \times 0,41 \times (100 - 20)$ 30 400 WK

ist also der späteren Aufheizung vorweggenommen und kann der Breitrocknung gutgeschrieben werden.

Der eigentliche Wärmearaufwand für die Wasserverdampfung aus dem feuchten Brei beläuft sich demnach auf $75 \times (639 - 20)$ 46 500 WK

Es wird angenommen, dass für die Beheizung ein Heizgas mit einem Preis von 0,5 Pf/1000 WE zur Verfügung steht. Bei einem Wirkungsgrad der Gasbeheizung von 70 %, einschliesslich Abstrahlungsverlust, ergibt sich der tatsächliche Wärmebedarf von

$$\frac{46.500}{0,70} = 66.500 \text{ WK}$$

für 1000 kg Brei mit 7,5 % Wasser.

Die Wärmekosten der Verdampfung betragen demnach:

$0,005 \text{ RM} \times 66,5$	$0,33 \text{ RM}/1000 \text{ kg Brei}$
oder $\frac{0,33}{0,40} \text{ RM}$	$0,83 \text{ RM}/1000 \text{ kg TBK}$
bezw. $\frac{0,33}{0,075} \text{ RM}$	$4,40 \text{ RM}/1000 \text{ kg H}_2\text{O}$

Die schematische Anordnung einer derartigen Apparatur gibt Abb. 4.

Die erforderliche Heizfläche wird bei einem angenommenen Wärmeübergangs-Koeffizienten Wand/Paste von $200 \text{ WE}/\text{m}^2 \cdot \text{h}^{\circ}\text{C}$ und einer Temperaturdifferenz von 150°C zwischen Wand und Paste

$$F = \frac{86.900}{150 \times 200} = 2,86 \text{ m}^2/1000 \text{ kg Brei}$$

1/012

In Abb. 5 ist eine Zusammenstellungs-Zeichnung für eine stündliche Leistung von 30 t TBK wiedergegeben, die eine Teilung in 2 Apparaturen mit einer Leistung von je 15 t TBK/h ergibt sich eine Heizfläche von

$$2,56 \times \frac{45}{0,4} = 96 \text{ m}^2$$

Für ein Rohr von 70 mm ϕ wird die Heizschlange

$$\frac{96}{0,22} = 440 \text{ m}$$

Der Preis der in Schema IV dargestellten Anlage ohne Gebäude und Pumpen für eine Leistung von 15 t TBK wird auf 26 000,- RM geschätzt.

Die Unkosten je t Wasserverdampfung errechnen sich daraus wie folgt:

Amortisation und Zinsen 15 %	13 900,- RM
Reparaturen	1 000,- RM
Bedienung, 1 Mann, 8000 Stunden	16 000,- RM
	20 900,- RM

Daraus errechnet sich je t TBK:

$$\frac{20 900}{8 000 \times 15} = 0,18 \text{ RM}$$

zzuzügl. der Energiekosten

$$0,83 \text{ RM}$$

$$1,01 \text{ RM/t TBK}$$

Je t Wasser ergibt sich daraus ein Preis für die thermische Breitbockung von RM. 3,-40.

W

2.) Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Breitrocknung in einer Mischschnecke durchzuführen. Nach Vorversuchen würde sich eine Verdampfungsleistung von 10-15 kg H_2O je m^2 Heizfläche und Stunde ergeben. Eine Berechnung dieser Möglichkeit ist noch nicht durchgeführt worden.

h/ Kontaktzugabe.

Auf Grund der letzten Besprechung mit Leuna soll die Kontaktzugabe vor der thermischen Trocknung vorgesehen werden, und zwar soll der Kontakt - 7 % des TBK in Form einer feuchten Paste mit 30% Wassergehalt zugegeben werden. Diese Kontaktzugabe erfolgt in der Knetpumpe 8, in der gleichzeitig zur Einstellung des richtigen Kohlen-Oel-Verhältnisses der Rest des Anreibesles zugegeben wird. Falls die Zugabe der kleinen Kontaktmenge Schwierigkeiten macht, muss mit dem Rest des Anreibesles vorgemischt werden. Diese letzte Durcharbeitung des Materials bei gleichzeitiger Zuzuführung des Kontaktes und des letzten Anreibesles erfolgt in einer Knetpumpe 2, deren enge Spaltweiten eine intensive Mischung garantieren.

4.) Entaschung des Abschlammes aus der Hydrierung. (s. Schema II)

In Schema II ist die Durchführung einer Entaschung nach dem Knetverfahren unter Verwendung des Abschlammes der Sumpffase dargestellt. Es wurde festgestellt, dass man mit diesem Abschlamm, der aus 26% Asche, 6% festem organischem Rückstand und 68% Benzpflösllichem besteht, gleichfalls eine Entaschung von Braunkohle durchführen kann. Der hohe Eisengehalt der Asche ist schuld daran, dass die Asche-Abscheidung hier sehr viel schwieriger verläuft. Durch die Verwendung von 10% HCl - auf TBK gerechnet - kann bei den in Schema II angegebenen Mengenverhältnissen ein Kohlebrei mit etwa 6% Asche hergestellt werden, d.h. der Aschegehalt des Hydrierbreies ist der gleiche, als ob man von nicht-entaschtem TBK mit asche-reinem Anreibesüß ausgegangen ist. Eine den Abschlamm äquivalente Aschemenge ist durch den Prozess abgeschieden worden.

Das Schema II läuft also darauf hinaus, dass in der Hydrierung selbst der Aschegehalt der gleiche bleibt wie bei Fortfall jeglicher Entaschung, dass aber an die Stelle der jetzigen Rückstandsaufbereitung ein Knetprozess mit dem Abschlamm stattfindet. Aus dem Schema ist ersichtlich, dass für diesen Knetprozess aus der eingesetzten Braunkohle etwa 40% abgezweigt werden und nachher der ursprünglichen Menge wieder zuzumischen werden.

5.) Braunkohle-Entaschung unter gleichzeitiger Abschläm-Entaschung.

Eine Kombination der Schemata I und II stellt Schema III dar. Es ist hier vorgesehen, einerseits die eingesetzte Braunkohle wie unter 3 zu entaschen und den daraus anfallenden Abschläm gleichfalls einer Entaschung zu unterwerfen. Führt man die Entaschung der Braunkohle bis zu einem Aschegehalt von 3 % durch und entascht den Abschläm bis auf einen der Braunkohle entsprechenden Aschegehalt, so stellt sich der gesamte Aschegehalt des Hydratbreies auf 2,5 %, entsprechend ca. 6 % auf TBK gerechnet, d.h. er beträgt noch ca. 50 % des jetzt in der Hydrierung vorliegenden Aschegehaltes. Ein solches nach Schema III durchgeführtes Verfahren hat den Vorteil, dass die bisherige Braunkohlentrocknung sowohl wie die Rückstandaufbereitung vollständig fortfällt, und sich statt dessen der Salzsäure-Bedarf von 5 % gemäss Schema I - 50 kg Salzsäure 100%ig auf 1000 kg TBK auf 6,35 % - 63,5 kg Salzsäure für 1000 kg TBK erhöht.

Wenn man an der Herabsetzung der Salzsäuremenge Interesse hat und auf die Vorteile des geringeren Aschegehaltes in der Hydratapparaturnur ganz verzichtet, ist ein Arbeitsverfahren 3 denkbar. Man kann die auf der rechten Seite des Schemas III mit 5 % durchgeführte Entaschung durch eine Umknetung mit nur 1 % HCl je t TBK ersetzen. Man erhält dann nur eine Wasserabscheidung, sowie eine Abtrennung von Sand. Bei dieser Arbeitsweise würde der Aschegehalt des Hydratbreies etwa 4,7 % betragen, gegenüber jetzt 6%. Die Apparate der Rückstandaufbereitung und Trocknung bleiben bestehen. Die Salzsäuremenge erniedrigt sich von 63,5 kg 100 % - ig auf 46 kg 100 % - ig.

6.) Zusammenstellung einer Entaschungsapparatur
für 30 t TBK/h mit Kostenvoranschlag

Schema V gibt eine Zusammenstellung einer Entaschungsapparatur nach Verfahren Höchst für eine Leistung von 30 t TBK/h. Die Apparatur ist in 2 Zelle, je 15 t TBK/h aufgeteilt. In der Skizze, der eine Kalkulation einschli. Gebäude beigegeben ist, ist auf sämtliche Nebenanlagen, wie Förderung der Braunkohle, Dosierung von Kohle, Salzsäure und Öl, sowie auf den Abtransport des Hydratbreies verzichtet worden. Die daraus errechneten Unkosten für den Knotprozess müssen sinngemäss an die Stelle der jetzt vorhandenen Konzentramöhlen gesetzt werden. Alle vor- und hinterher vorhandenen Nebenanlagen bleiben die gleichen, abgesehen davon, dass anstelle der getrockneten Braunkohle jetzt grubenfeuchte Kohle gefördert und dosiert werden muss. Die Unkosten für die beschriebene Apparatur belaufen sich auf 547 800 RM

Unter Zugrundelegung dieses Kapitalbedarfs ist in Tabelle 1 eine Unkostenberechnung für den gesamten Umknetvorgang ohne Salzsäure auf die t TBK vorgenommen worden. Dabei wurden folgende Zahlen zugrundegelegt:

Lohnbedarf: 3 Mann (ohne Kohleförderung und Dosierung und Breitrocknung) x 8000 Betriebsstunden (2 - 4 je Lohnstd.)

Energiebedarf: auf Grund von Messergebnissen 14 kWh/t TBK

Tabelle 1

Kapitaldienst von 547 800.- RM (15 %)	82 170.-
Energien 8000 x 1020 kWh à 0,012	98 400.-
Reparaturen 6 % der Anlage	32 900.-
Löhne 8000 x 3 x 2	48 000.-
Wasser 480 000 m ³ à 0,01	4 800.-
Für 240 000 t TBK	RM 266 100.-
Je t TBK	RM 1,10

SALELY
MILWAUKEE
A

7.) Gegenüberstellung der Unkosten der verschiedenen Arbeitsverfahren.

Eine vergleichende Zusammenstellung der gesamten Unkosten der verschiedenen Arbeitsverfahren nach den jetzt vorliegenden Schätzungen gibt Tabelle 2.

Als Unkosten sind zu Grunde gelegt:

Preis je 100 kg HCl 34 %-ig	2,10 RM
Unknoten, Waschen, Entaschen je 1000 kg TBK gemäss Abs. 6	1,40 RM
thermische Breitrocknung je 1000 kg verd. H ₂ O gemäss 3)g.	5,40 RM

Jetzige Kosten nach unverbindlicher Angaben von Leuna und Lu

Trocknung, Kontakttrocknung, Kohlemahlung,	8,-- RM/t TBK
Rückstandsaufbereitung	12,-- RM/t Benzol

Die Arbeitsverfahren 1 - 3 a haben für eine Jahresleistung von 240 000 t TBK = 100 000 t Benzin folgenden Salzsäureverbrauch:

1.)	12 000 t HCl 100 %-ig
2.)	9 400 t HCl 100 %-ig
3.)	15 200 t HCl 100 %-ig
3a)	11 000 t HCl 100 %-ig

Unkostenvergleich der Arbeitsverfahren 1 - 3 a im Verhältnis

	Umknetung				Thermische Brestrocknung	
	Salzsäureverbrauch 34 %ig kg	RM	Auf 1 t TBK werden umgknetet kg	RM	Je t TBK müssen verdampft werden kg	RM
<u>Schema I.</u>						
Braunkohlenent- aschung auf 3% Asche. Im Hydrierbrei 1,4% Asche	147	3.10	1000	1.10	180	1.97
<u>Schema II.</u>						
Abschlammantaschung. Im Hydrierbrei 6% Asche	116	2.44	394	0.44	130	0.60
<u>Schema III.</u>						
Braunkohlenent- aschung und Abschlammrück- führung. Im Hydrierbrei 2,6% Asche.	187	3.93	1000	1.10	230	1.20
<u>Schema IIIa.</u>						
Partielle Braunkohlen- entaschung mit Ab- schlammrückführung. Im Hydrierbrei 4,7% Asche.	136	2.86	1000	1.10	230	1.24
Jetziger Kostenaufwand nach unverbindlicher Angabe von Lu u. Leuna.						
Trocknung, Kontakt- bereitung, Kohlen- mahlung Rückstandsaufbereitung						

von 1 : 3 a im Verhältnis zur jetzigen Hydrierung je t TBK bzw. je t Benzin.

Je t TBK müssen ver- dampft werden kg	Thermische Brei- trocknung		Einsparung an Trocknung, Mahlung und Rückstand- aufbereitung		% d. Trock- nung und Mahlung	% der Rück- stands auf- bereitung	Summe RM	Mitmass- liche Ver- billigung je t Benz.	
	RM	Summe RM je t TBK	Summe RM je t Benzin						
	0,97	6,17	12,00	100%	20,00	37%	4,45	24,45	11,66
130	0,60	3,57	9,00	80%	12,00	100%	12,00	24,00	15,00
230	1,20	6,27	15,70	100%	20,00	100%	12,00	32,00	16,30
230	1,24	5,10	13,00	100%	20,00	100%	12,00	32,00	19,00
		8,00	20,00						
			12,00						

KODAK SAFETY FILM

6.) Versuchsapparatur.

Auf Anregung von Ld wurde schon im Bericht von 23. Juli 1936 eine Versuchsanlage in Vorschlag gebracht, die für eine Leistung von 5 000 t TBK/h gedacht ist. Die Unkosten für eine solche Apparatur belaufen sich wie folgt:

	RM :--
1.) 1 Mischschnecke, Leistung 10 000 kg/h	4 500.--
2.) 1 Misch- und Transportschnecke, dto.	2 300.--
3.) 8 Knetpumpen, Leistung 15 000 kg/h	24 000.--
4.) 8 Getr.-Motore dazu, N = 15 kW	28 000.--
5.) 1 Motor zur Mischschnecke N = 7 kW	1 000.--
6.) 1 Motor zur Misch- und Transportschnecke, N = 10 kW	1 200.--
7.) 1 Trockenapparat	10 000.--
8.) 1 Salzsäure-Lagergefäß	5 000.--

87 000.--

Unter Berücksichtigung von unvorhergesehenen Abänderungen u.s.w. von

17 000.--

stellt sich die Anlage ungefähr auf

100 000.-- RM

Die Summe von RM 100 000.-- versteht sich ohne Unkosten, die bei dem Einbau in vorhandene Anlagen entstehen.--

9.) Herstellung von aschearmem Schwelkoks
aus ungeknoteter Braunkohle.

Es wurde festgestellt, dass bei der Tieftemperatur-Verschmelzung der aus dem Knetprozess anfallenden Kohle-Oel-Paste, die auf 100 Teile Trockenkohle ca. 70 Teile Oel enthält, ein Schwelkoks entsteht, der bei etwa 3 % Aschegehalt eine überraschende Festigkeit aufweist.

Es wird daran gedacht, einen solchen Koks, der für einen Preis von 12,- bis 13,- M herzustellen wäre, anstelle von Steinkohlen-Koks für elektro-ohmische Prozesse, z.B. für die Herstellung von Karbid, zu verwenden.

Für die Verschmelzung sind Versuchsarbeiten im Gange.

W. Fischer

Dr. Win/Oe.
1937/VI/15

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

GROUP I: BRIQUETTING, LOW TEMPERATURE CARBONIZATION,
PRODUCTION OF SOLID COKE AND FUEL OIL AND COMBINED
HYDROGENATION-LOW TEMPERATURE CARBONIZATION PROCESS.

1. Gewinnung von Phenolen aus Ölen;
Production of phenols from oils. 1 - 19
2. Die Herstellung von Briquettmittel aus anhydrierten
Kohle oder durch Aufarbeitung von Hydrierrückständen
unter besonderer Berücksichtigung der Verbindung
zwischen Hydrierung und Schwelung;
Production of briquetting agents from slightly
hydrogenated coal or by working up of hydrogenation
residues with particular regard to the combination
of hydrogenation and low temperature carbonization. 20 - 74
3. Hykoka-Verfahren. Technische Briquetting und
Schwolveruche mit oberschlesischen Kohlen, Hydrierrückständen
und anhydrierter Kohle.
"Hykoka" process. Technical briquetting and low
temperature carbonization experiments with Upper
Silesian coal, hydrogenation residues and dehydrated
coal. 75 - 97
4. Hykoka-Verfahren; Technische Versuche zur Gewinnung
von Schwalteer und Schwalteer (Hykoka) aus Kohlen
von unzureichender Backfähigkeit in Verbindung mit
Hydrierprodukten (Hydrierrückständen und anhydrierter
Kohle) durch Briquetting und Verschwelung der
Briketts.- Vergasung des Schwalteer.
"Hykoka" process. Technical experiments aiming at
the production of low temperature carbonization
tar and low temperature carbonization coke ("Hykoka")
from coals with an insufficient baking capacity in
combination with hydrogenation products (hydro-
genation residues and slightly hydrogenated coal)
by means of briquetting and low temperature carboni-
zation of the briquettes. - Gasification of low
temperature carbonization coke. 98 - 132
5. Die Herstellung von festem Koks durch Schwelen von
Briketts aus schlecht backenden Kohlen unter Zusatz
von Hydrierpech bzw. Hydrierrückständen.
Production of solid coke by means of low temperature
carbonization of briquettes from badly baking
coals with addition of hydrogenation pitch or
hydrogenation residues. 133 - 163

REF. NO.

INDEX

FRANK NOS.

6. Die Herstellung von festem Koks und Heizöl durch Schwelen von Briketts aus schlecht backenden Kohlen unter Zusatz von anhydrierter Kohle bzw. Hydrirückständen.
Production of solid coke and fuel oil by means of low temperature carbonization of briquettes from badly baking coals with addition of slightly hydrogenated coal or hydrogenation residues. 164 - 194
7. Die Herstellung von festem Koks durch Schwelen von Briketts aus schlecht backenden Kohlen unter Zusatz von Hydrirücksch bzw. Hydrirückständen.
Production of solid coke by means of low temperature carbonization of briquettes from badly baking coals with addition of hydrogenation pitch or hydrogenation residues. 195 - 225
8. Die Herstellung von festem Koks und Heizöl durch Schwelen von Briketts aus schlecht backenden Kohlen unter Zusatz von anhydrierter Kohle bzw. Hydrirückständen.
Production of solid coke and fuel oil by means of low temperature carbonization of briquettes from badly baking coals with addition of slightly hydrogenated coal or hydrogenation residues. 226 - 266
9. Die Verschmelzung von Briketts aus Gemischen von Hydrirprodukten bzw. Bitumen und Steinkohlen unter Gewinnung von festem Koks.
Low temperature carbonization of briquettes from mixtures of hydrogenation products (or bitumen) and bituminous coals, producing solid coke. 266 - 325
10. Kombiniertes Kurzhydrir-Schmel-Verfahren. Grossversuch zur Brikettierung von Braunkohle-Hydrir-Abschlammgemischen, Schwelen dieser Briketts und Vergasen des hierbei anfallenden Schmelkokes.
Combined short hydrogenation-low-temperature carbonization process. Large-scale experiment aiming at the briquetting of lignite-hydrogenation-residue mixtures, subsequent low temperature carbonization of these briquettes and gasification of the low temperature carbonization coke formed. 326 - 351

REF. NO.INDEXFRAME NOS.

11. Möglichkeiten zur beschleunigten Durchführung des Öl-Planes bei Benutzung des kombinierten Kurzhydrier-Schmel- und Vergasungsverfahrens.
Possibilities for the accelerated execution of the Oil Plan by means of the combined short hydrogenation-low-temperature-carbonization and gasification process. 352 - 365
 12. Kombiniertes Hydrier-Schmelverfahren. Kurzhydrier-versuche an Kommer 3 in Leuna.
Combined hydrogenation-low-temperature-carbonization process. Short hydrogenation experiments in stall 3 at Leuna. 366 - 394
 13. Schmelversuche mit Hy-Entschlammung im Gemisch mit Kohle.
Low-temperature carbonization experiments with Hy-sludge mixed with coal. 395 - 428
 14. Untersuchungen zur Erhöhung der Teerabgaben durch einen kombinierten Hydrier-Schmel-Betrieb.
Investigations aiming at increasing the tar yields by means of a combined hydrogenation-low-temperature-carbonization process. 429 - 478
- GROUP II: BERICHTE DER ÖLBESPRECHUNGEN.
REPORTS ON OIL CONFERENCE.
1. Bericht über die erste interne Spartenversammlung der Sparte I in Berlin am 20.1.1943.
Report on the first internal discussion of Section I in Berlin, 20 January 1943. 478 - 489
 2. Bericht über die Ölbesprechung in Leuna am 22. Dezember 1937.
Report on the Petroleum Conference in Leuna, 22. December 1937. 490 - 538
 3. Bericht über die 2. Ölbesprechung am 17. Dezember 1936, Berlin.
Report on the 2. Petroleum Conference in Berlin, 17 December 1936. 539 - 589
 4. Bericht über die erste Ölbesprechung in Ludwigshafen am 20 Februar 1936.
Report on the first Petroleum Conference in Ludwigshafen on the 20 February 1936. 590 - 611

REF. NO.

INDEX

PAGE NOS.

HOCHDRUCKVERSUCHE LABORATORIES.
MISCELLANEOUS REPORTS ON CARBONIZATION AND
HYDROGENATION.

BÄHR BERICHTE.
BÄHR REPORTS.

1. Kalkulation der verschiedenen Schwelversuche.
Calculations of the various carbonization
experiments. 612 - 633
2. Kombiniertes Kurzhydrier-Schwel-Verfahren.
Combined short-hydrogenation carbonization
process. 634 - 659
3. Die Herstellung von Schwelbriketten aus Gemischen
von Kohle unter Zusatz von Hydrierückständen und
Sulfitablauge.
Production of shale briquettes from mixtures of
coal with the addition of hydrogenation residues
and sulfite liquor. 660 - 678
4. Die Anwendung von Stockpunktniedrigern bei
Heizölen.
The use of pour-point depressants in fuel oils. 679 - 683
5. Erfahrungen mit Abschlammfiltration in Leuna.
Experiences at Leuna with sludge filtration. 684 - 688
6. Gewinnung von Schmieröl aus Hydrierungsprodukten
durch Druckfraktionierung und Polymerisation der
Spaltprodukte.
Production of lubricants from hydrogenation
products by cracking at elevated temperatures
and pressures and polymerization of cracking
products. 689 - 718
7. Die Gewinnung von Propylen und Butylen aus Propan
bezw. Butan nach dem Chlordehydrationsverfahren
(Chlordehyd).
Preparation of propylene and butylene from propane
and butane resp. by the chlordehydrogenation
process (Chlordehyd). 719 - 725

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

HOCHDRUCKVERSUCHE LABORATORIES.
MISCELLANEOUS REPORTS ON GAS PHASE
CATALYSTS.

1. WS_2 bei der drucklosen Spaltung.
 WS_2 in atmospheric-pressure cracking. 726 - 727
2. WS_2 bei der drucklosen Spaltung. (Zusammenfassung).
 WS_2 in atmospheric-pressure cracking (summary). 728 - 729
3. Weiterentwicklung von reinem WS_2 zu Ni-aktivierten
und verdünnten Kontakten.
Further development of pure WS_2 to Ni activated
and diluted catalysts. 730 - 732
4. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse
der Vorhydrierung mit konzentrierten und verdünnten
Kontakten.
The influence of temperature on the results of
prehydrogenation with concentrated and diluted
catalysts. 733 - 734
5. Herstellung des G434.
Production of G434. 735 - 736
6. Adsorption von Wasserstoff an Wolframsulfid.
Adsorption of hydrogen on tungsten sulfide. 737
7. Autoklavversuche zur hydrierenden Spaltung von
Paraffinen an Wolframsulfid.
Hydrogenation - Splitting of paraffins over
tungsten sulfide: experiments in autoclaves. 738 - 754
8. Zum Wolfram-Vortrag:
Die Spaltaktivität verschiedener Kontakte.
Splitting activity of various catalysts. 755
9. Daten zur Kontaktentwicklung.
Development of catalysts. 756 - 758
10. Betr. Vortrag Frankfurt:
 WS_2 bei der drucklosen Spaltung.
Frankfurt lecture:
 WS_2 in atmospheric-pressure cracking. 759
11. Spaltung und Isomerisierung von Iso-Okтан und Normal-
Heptan ueber Kat. 5058.
Splitting and isomerization of Iso-octane and
normal octane over cat. 5058. 760
12. Reaktionen ohne Aenderung des C-Geruestes.
Reactions without change of the C-skeleton. 761

REF. NO.

INDEX

FRAME NOS.

13. Hydrierung, Dehydrierung und Spaltung von Coronen mit WS₂. (B. Bomben Versuch).
Hydrogenation, dehydrogenation and splitting of coronae over WS₂ (B. bomb experiment). 770 - 774
14. Zum Problem: Hochkondensierte Aromaten, Asphalte und Kontakte. (Zusatz: N₂-haltige Verbindungen und Kontakte).
Re problem: highly condensed aromatics, asphalts and catalysts (appendix: N₂ containing compounds and catalysts). 775 - 777
15. WS₂ als Kontakt fuer die Perhydrierung von mehrkernigen Aromaten.
WS₂ as a catalyst for the perhydrogenation of polynuclear aromatics. 778
16. Vergleich Oxide - Sulfide (Versuche 1935).
Comparing oxides and sulfides (experiments 1935). 779
17. Notiz ueber die Spaltung von Normal-Hepten und Iso-Oktan ueber 5058 bei 250 atue.
Note on splitting normal-heptane and iso-octane over 5058 at 250 atm. 780
18. Versuche zur Einstellung des Aromaten-Naphthen-Gleichgewichtes an Wolframsulfidkontakt 5058.
Experiments on regulating the aromatic/naphthene equilibrium over tungsten sulfide catalyst 5058. 781 - 786
19. Spaltung von Gasool P 1203 ueber verschiedene Kontakte.
Splitting of gas oil P 1203 over various catalysts. 787
20. Benziniierung mit 5058 bei verschiedenen Temperaturen.
Benzination over 5058 at various temperatures. 788 - 791
21. 100 atue. Versuch mit Kontakt 5058, gefahren mit Gasool bis 23 MV.
100 atm. experiment with catalyst 5058, on gasoil up to 23 MV. 792 - 799
22. Vergleich der Leistungen von 5058 bei jeweils verschiedener Dichte der Kontakte.
Comparing the performances of 5058 at various stages of density of the catalyst. 800 - 801

<u>REG. NO.</u>	<u>INDEX</u>	<u>PAGE NOS.</u>
23.	Einfluss der Korn- bzw. Pillegrösse auf die Spaltaktivität von CoB_2 . The influence of "grain"- or "pill" size on the splitting activity of CoB_2 .	802 - 804
24.	Einfluss der Korngrösse von WS_2 - Kontakt bei der Benziniierung. The influence of the grain size of WS_2 catalyts in benzinization.	805 - 807
25.	Einfluss der Korngrösse eines Kontakts auf die Benziniierung. The effect of the grain size of a catalyst on the benzinization.	808 - 810
26.	Wolframsulfid als Isomerisierungskatalysator fuer Butan. Tungsten sulfide as isomerization catalyst for butane.	811
27.	Ueber die katalyt. Isomerisierung aliphat. Kohlenwasserstoffe. Catalytic isomerization of aliphatic hydrocarbons.	812
28.	Methylcyclopentan aus Benzol bzw. Cyclohexan. Methylcyclopentane from benzene or cyclohexane, resp.	813 - 816
29.	Versuche zur Hydrierung von Rohnaphtalin mit CoB_2 . Experiments on hydrogenation of crude naphthalene with CoB_2 .	817
30.	Hydrierung von Benzol ueber CoB_2 . Hydrogenation of benzene over CoB_2 .	818
31.	Reduktion von m-Kresol mit WS_2 . Reduction of m-cresol over WS_2 .	819
32.	Zur Vortr. Frankfurt ueber WS_2 Kontakt. Re lecture Frankfurt on WS_2 catalyst.	820 - 821
33.	Vorschrift fuer Reduktion von Kontakten in der Kleinapparatur. Instruction for the reduction of catalyts in small scale apparatus.	822

REEL NO.

INDEX

PAGE NOS.

34. Zur Adsorption von Methyleneblau an verschiedene Kontakte bzw. Kontaktträger.
On adsorption of methylene blue on various catalysts or catalyst carriers. 823
35. Einige Versuche ueber die Adsorption und Katalyse an K 5058.
Some experiments on adsorption and catalysis with K 5058. 824 - 848
36. Ueber die Adsorption von Gasen an Kontakttraegermaterialien und an einen Hydrierkontakt.
On adsorption of gases on catalyst carrier materials and on a hydrogenation catalyst. 849 - 859
37. Untersuchung von FeS-WS₂-Katalysatoren durch Elektronenbeugung.
Examination of FeS-WS₂ catalysts by electron refraction. 860
38. Untersuchung von WS₂-Katalysatoren durch Elektronenbeugung.
Examination of WS₂ catalysts by electron refraction. 861 - 862
39. Die Verwendung von Molybdan- und Wolframsulfid als Katalysatoren fuer die Druckhydrierung.
Use of molybdenum- and tungsten sulfide catalysts for pressure hydrogenation. 863 - 871
40. Sulfidische Gasphase-Katalysatoren, besonders Wolframsulfid, bei der technischen Kohlehydrierung.
Sulfide gasphase-catalysts, particularly tungsten sulfide, in technical coal-hydrogenation. 872 - 880
41. Bemerkung ueber die Verschiebung des Coronen- bzw. Pyrenhydrierungsgleichgewichtes durch Aenderung des Wasserstoffdruckes.
Note on the displacement of the hydrogenation-equilibrium of coronene or pyrene by varying hydrogen pressure. 881 - 894

HOCHDRUCKVERSUCHS LABORATORIUM
 MISCELLANEOUS PAPERS ON LUBRICANTS

I. Schmieröl. Lubricating oil.	
1. Darstellung hochviskoser Schmieröle. Stand der Versuchsarbeiten in den Hochdruckversuchen. Preparation of highly viscous lubricating oils. State of research in high-pressure experiments.	896 - 907
2. Ueber Schmieröle. Lubricating oils.	908 - 911
3. Hydrierung von Erdölparaffinen fuer die Schmierölsynthese. Hydrogenation of petroleum waxes for the synthesis of lubricating oils.	911 - 914
4. Paraffin fuer Schmierölsynthese und Oxydation.	914 - 917
5. Auszug aus den Arbeit von K. L. Wolf ueber "Molekularphysikalische Vorgaenge bei der Schmierung". Abstract from study by K. L. Wolf on "Molecular physical processes in lubrication".	921 - 922
6. Physikalische Theorien des Schmiervorganges. Physical theories on the lubrication process.	923
7. Ueber die Polymerisation chemisch reiner, ungesaettigter Kohlenwasserstoffe zu schmieroelartigen Stoffen. Polymerization of chemically pure unsaturated hydrocarbons to products possessing characteristics of lubricating oils.	923 - 928
8. Synthetische Schmieröle aus reinen Kohlenwasserstoffen. Synthetic lubricating oils from pure hydrocarbons.	928 - 934
9. Beziehungen zwischen Konstitution reiner Kohlenwasserstoffe und ihren Schmieroeigenschaften. Relations between structure of pure hydrocarbons and their lubricating properties.	934 - 939

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

10. Die Ansichten von Hugel ueber die Temperatur-Viscositaets-Kurve von Schmieroelen.
Hugel's views on the temperature/viscosity curve of lubricating oils. 939 - 943
11. Schmieroele durch Molekuelverketting von Paraffin.
Lubricating oils prepared by molecular linkage of paraffin. 943 - 944
12. Begriffe und Definitionen zur Theorie der Schmierung.
Concepts and definitions in the theory of lubrication. 945 - 947
13. Beurteilung der Schmierung mit Hilfe von Prüfmaschinen.
Judging lubricants with the aid of testing machines. 949 - 955
14. Hochdruckschmiermittel.
High pressure lubricants. 956 - 957
- II. 1. Aethylenherstellung von Saargas Aethan durch thermische Spaltung und Aethylenabtrennung mittel Kupferlauge (Haeuber-Verfahren).
Production of ethylene from Saargas ethane by thermal cracking and separation of ethylene by copper lye (Haeuber method). 959 - 970
2. Literaturzusammenstellung ueber Aethylen-schmieroel. (ohne Geheimnismeldungen).
Literature survey on ethylene lubricating oil (excl. confidential applications). 971 - 974
3. SS, 90-Anlage Poelitz.
Description of, and data on, a plant to be constructed at Poelitz, for production of cold-resistant lubricating oil SS 900. 975 - 980
- III. Ester-oil.
 1. Zur Einfuehrung von Schwafel in die Ester-schmieroele.
Introduction of sulfur into ester lubricating oils. 981

REEL NO.

INDEX

FRAME NOS.

UEBER EIN NEUES AUFBEREITUNGSVERFAHREN IN ZÄHLER PHASE.
VISCOS-PHASE PROCESS FOR ASH REMOVAL FROM COAL.

982 - 1000

BERICHT UBER DEN STAND DER ARBEITEN ZUR ENTASSENDUNG
VON KOHLE NACH DEM UMGANGSVERFAHREN HÖCHST.
REPORT ON THE STATE OF RESEARCH ON REMOVING
ASH FROM COAL BY THE HÖCHST KNEADING PROCESS.

1001 - 1020

RETT
X
LIT
L



0

GENERAL SUBJECT

- GROUP I: DOCUMENTS OF I.G. FARBENINDUSTRIE A.G. DEALING WITH BRIQUETTING, LOW TEMPERATURE CARBONIZATION, PRODUCTION OF SOLID COKE AND FUEL OIL AND A COMBINED HYDROGENATION-LOW TEMPERATURE CARBONIZATION PROCESS.
- GROUP II: REPORTS OF THE MEETINGS OF RESEARCH WORKERS OF THE I.G. FARBENINDUSTRIE A.G. ON OIL. "OELBESPRECHUNGEN" 1936-1943.
- GROUP III: HOCHDRUCKVERSUCHE LABORATORIES. MISCELLANEOUS REPORTS ON CARBONIZATION AND HYDROGENATION. DMH REPORTS.
- GROUP IV: HOCHDRUCKVERSUCHE LABORATORIES. MISCELLANEOUS REPORTS ON GAS PHASE CATALYSTS.
- GROUP V: HOCHDRUCKVERSUCHE LABORATORIES. MISCELLANEOUS PAPERS ON LUBRICANTS.
- GROUP VI: VISCOUS PHASE PROCESS FOR ASH REMOVAL FROM COAL.
- GROUP VII: REPORT ON THE STATE OF RESEARCH ON REMOVING ASH FROM COAL BY THE HÖCHST-KEMADUNG PROCESS.

Reel No. LF

Source of Documents: Griesheim Central I.G. Library

Folder Nos: a 29/VI-C.7 a 27/II-G.2 a 3/III-E.6
 a 23/VI-A.3 a 31/II-A.1
 a 29/VI-C.8 a 3/III-E.8

Filed by: Industry Branch, FIAT

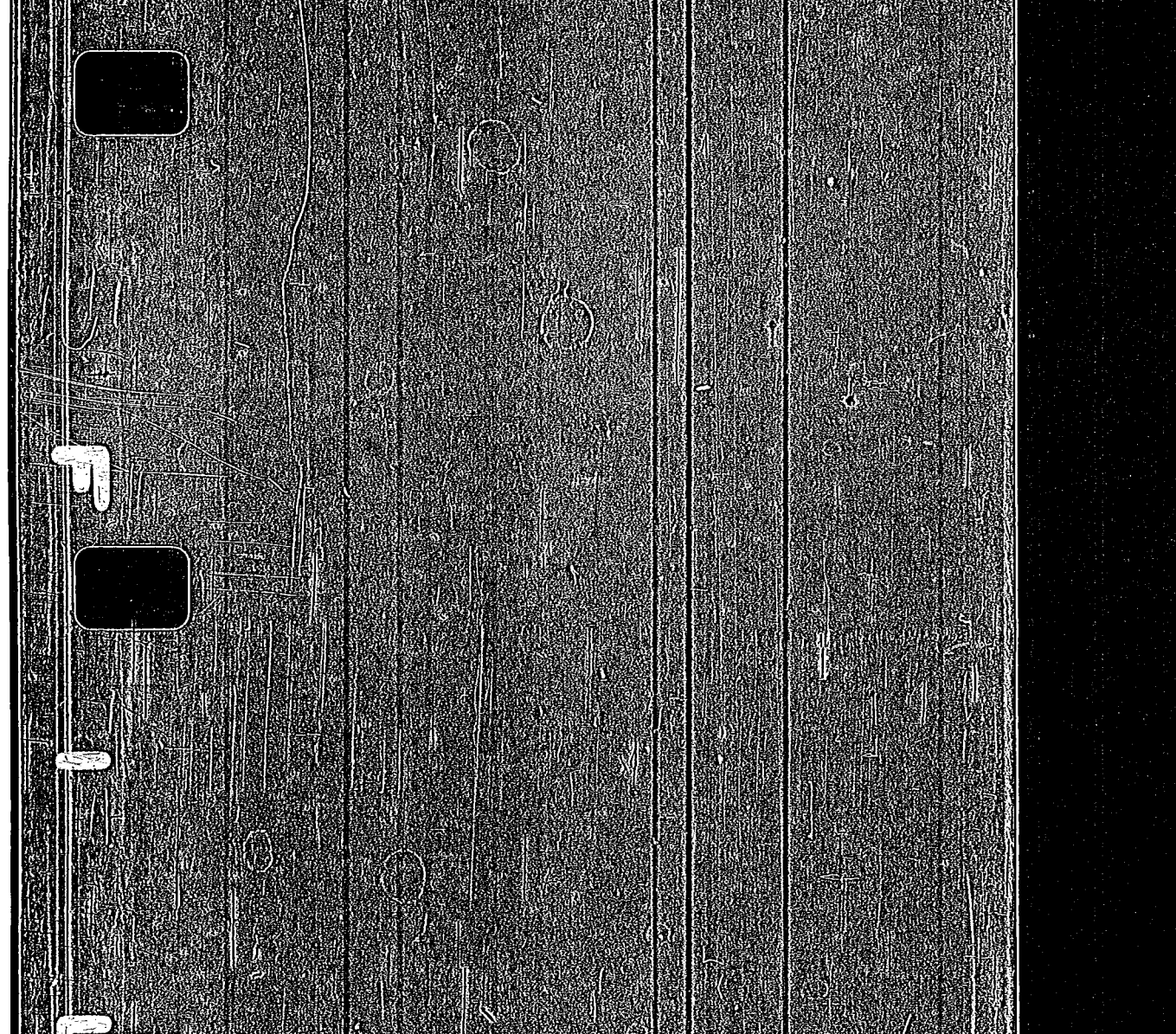
Date:

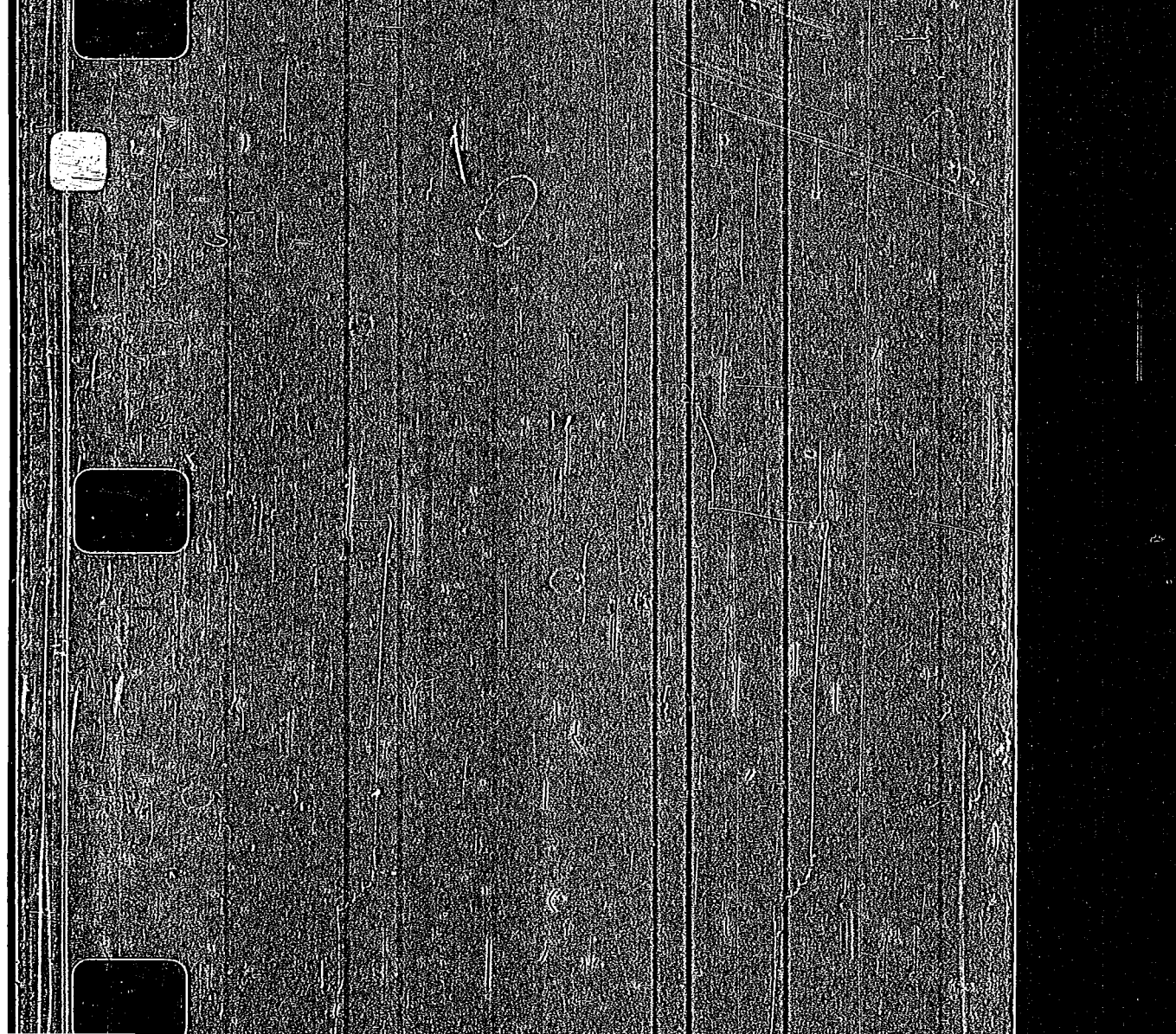
KODAK

END OF ROLL

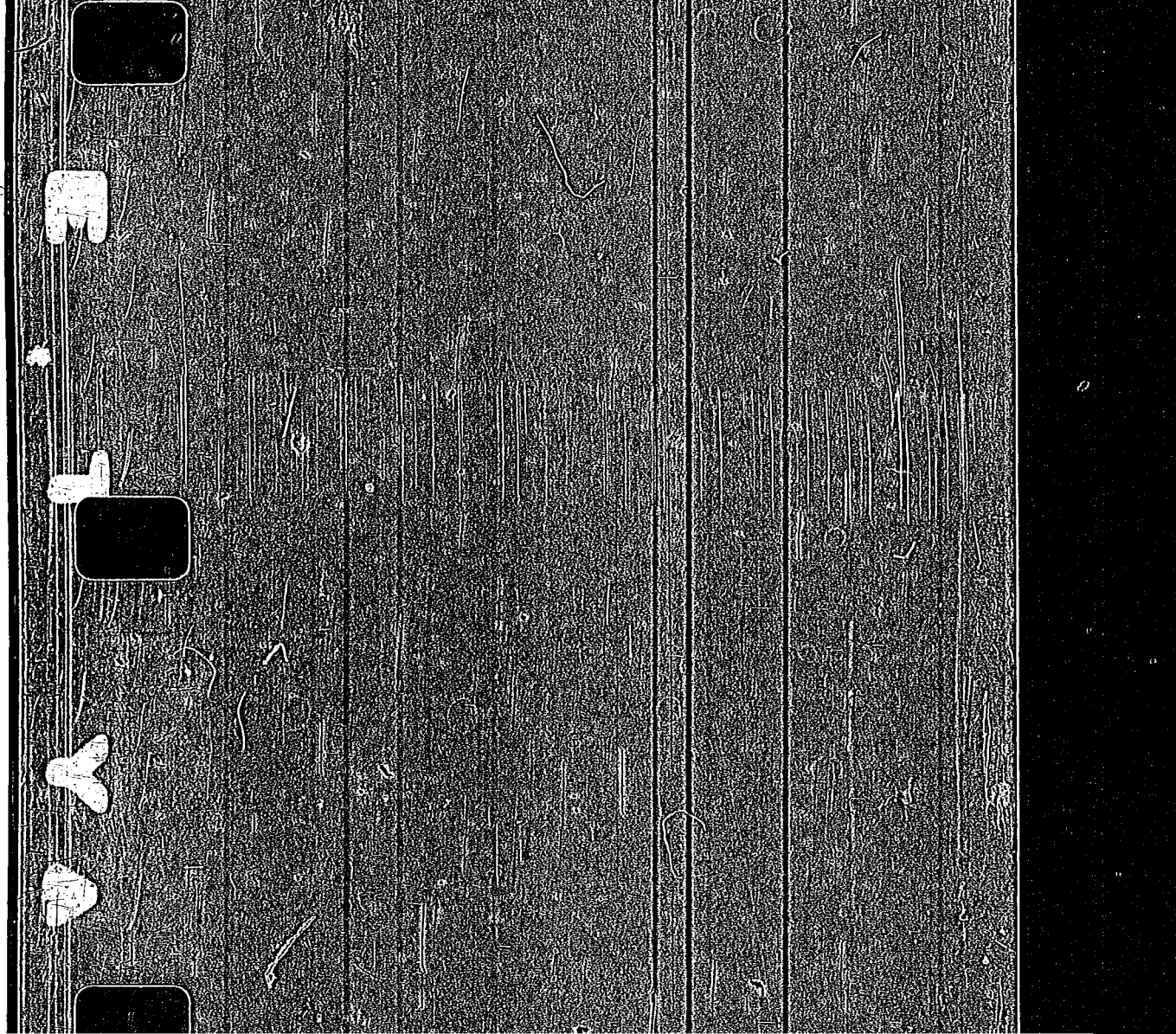
REEL NO.

LF 135











WOOD



