

In Case VIb	= Operating Method 50:50
Coal gasoline	= 11.4 t
Coal middle oil	= 18.3 t
Total	= 29.7 t/h corresponding to 87% yield = 25.9 t gasoline.
required catalyst volume	= 47 m ³ = 6.7 converters = 3 stalls, 2 double & 1 triple.

If, however, the coal gasoline is cut off at 170°C instead of 200°C and separately refined at 50 atm DHD, the following picture results:

instead of 11.4 t - 200° C = 9 t - 170° C, gasification 14% =
7.75 t gasoline yield with 59% aromatics, residual gasoline
170-200° C = 2.4 t to middle oil,

instead of 25.6 t middle oil and 2.4 t residual gasoline = 28 t
170-375° C, gasification 15% = 23.8 t gasoline with 37% aromatics.

This gasoline can be brought up to an aromatic content of at least 55-60% under mild conditions with little loss in the DHD process, because of its great naphthene content.

- a) required for DHD @ a load of 0.3 =
30 m³ catalyst volume & 1 DHD system.
- b) required middle oil benzination 0.44 =
54 m³ catalyst volume
2 triple systems
1 double system

In any case, three 700 atm stalls are required, instead of at least 4 with 5058-6434 combination and probably 5 stalls at 300 atm.

Blechhammer calculated additional capital requirements of about RM. 3,500,000. @ 700 atm, compared with 300 atm vapor phase which can be saved in one year by the lower gasification, in spite of higher aromatic content.

Gasoline yield @ 300 atm from 30 t gasoline and middle oil x 82% =
24.6 t/h = 197000 t/ann (aromatics 10-15%).

Gasoline yield @ 700 atm from 30 t gasoline and middle oil x 87% =
26.1 t/h. = 209000 t/ann (aromatics 25-30%).

An additional yield of about 12000 t/ann x RM. 400. = abt.
RM. 5,000,000.--.

919c

In addition, the saving of H_2 @ 700 atm vapor phase is considerable. Differences exist in the quantities of H_2 in our flow sheet NaGl-2 H₂, since I. G. calculates:

with VIa liquid phase 91000 m³/h,
instead of 108000 m³,

with VIa vapor phase 24000 m³/h,
instead of 29000 m³,

with VIb liquid phase 85000 m³/h,
instead of 100000 m³,

with VIb vapor phase 18500 m³/h,
instead of 22500 m³.

Compared to these figures, the H_2 consumption in 700 atm vapor phase:

Case VIa = $\frac{31.0 \text{ t} \times 87}{82}$ = 32.8 t gasoline x 575 m³
= reduced to 19000 m³/h

Case VIb = $\frac{24.8 \times 87}{82}$ = 26.3 t gasoline x 575 m³
= reduced to 15500 m³/h.

2) By eliminating the 6434 catalysts, the iso-butane yield at Gladbeck is reduced to about 50%.

According to large scale experiments at Ludwigshafen, only about 17% C₄ hydrocarbons with about 10% iso-C₄ in the butane can be expected in 700 atm liquid phase. At abt. 19.5 t hydrocarbon gasification this corresponds to 0.3 t/h iso-butane. (Figured with a pure coal input of 80 t/h @ 21% C-gasification to 75 t converted C = 15.8 t gasified C = 19.5 t hydrocarbons = 3.3 t butane and iso-butane/h).

In the 700 atm vapor phase gasification contains abt. 45% C₄ hydrocarbons with abt. 40% iso-C₄ in the butane @ abt. 4.3 t hydrocarbon gasification, corresponding to 0.7 t/h iso-butane, i.e. total butane = 1 t/h by analysis = 8000 t/ann. iso-butane. (Figured with a mean gasoline production of 29 t/h @ 12% oil gasification = 4 t/h oil = 4.3 t hydrocarbons, of which 1.9 t butane and iso-butane/h)

/flp

919d

VIPA-108

T-369

Mineralogisches Institut
1000 Wien

12. April 1945 - 18/49

Zurück an
Vorzimmer Dr. Dr. Fler

Mineralogisches Institut Wien

Nach Cozzalis' Beobachtung stark gequollenes $(NH_4)_2WS_4$ in SO_2 -Strömung
bei 100°C. Pseudomorphosen nach Ammoniumsulfat. Nach Peterdell
ist die Form im wesentlichen wie WS_4 durch Verlangsamung des
Ammoniumsulfat-Quells in H_2O -Strömung bei 300-400°C gewonnen. Die pseudomorph
gebildeten Kristalle sind pseudomorph III -Formeltypus
und zeigen die charakteristische Kristallstruktur für die Druck
form. Die Kristalle sind pseudomorph III -Formeltypus
und zeigen die charakteristische Kristallstruktur für die Druck
form.

7. WS_4 Kristalle sind pseudomorph III -Formeltypus
und zeigen die charakteristische Kristallstruktur für die Druck
form. Die Kristalle sind pseudomorph III -Formeltypus
und zeigen die charakteristische Kristallstruktur für die Druck
form.

WS_4 Kristalle sind pseudomorph III -Formeltypus
und zeigen die charakteristische Kristallstruktur für die Druck
form. Die Kristalle sind pseudomorph III -Formeltypus
und zeigen die charakteristische Kristallstruktur für die Druck
form.

7. WS_4 wird von SO_2 durch Wasserstoff reduziert und nach
einer gewissen Zeit bildet sich ein Salz als H_2S von der Formel WS_4 . Das Re-
sultat der Reaktion $WS_4 + 2H_2S$ wird bei durch die Par-
zelle des K_2 und WS_4 gebildet und ist unabhängig von Wasser
druck. Die charakteristische Kristallstruktur dieses Verbindungen betragen

- 100° : 0.0140
- 105° : 0.02534
- 110° : 0.0470
- 100° : 0.0760

1) A. 252 (1835) 251.
 2) Z.P. 379 325 (1931); Z.P. 728 913 (1931); P. 2 (1935) 335 (1932).
 3) Beal, Hermann, Abstr. Krist. Strukturbericht 1913-1928 S. 21.
 4) Goldschmidt, Z. phys. Chem. 29 (1929) 273.
 5) Böttger, G. r. 123 (1899) 609; Pogg. Ann. 181 (1899) 97.

Die Bildungsenergie des WS_2 errechnet sich hieraus zu etwa 13,4 kcal zwischen 600° und 1065° . WS_2 bildet keine S-Blume K. aus.

7 Wolframsulfid WS_2 ist ein schwarzes Pulver, das in der Hitze in WS_3 und S zerfällt. Es wird weder von Wassergas noch Wasserstoff reduziert.

Untersuchungen²⁾ über die Dehydrierung des Cyclohexans an WS_2 ergab eine geringe dehydrierende Wirkung des auf SiO_2 niedergeschlagenen Kontakts im Gegensatz zu MoS_2 auf SiO_2 -Gel. MoS_2 ohne SiO_2 -Gel war noch besser; eine geringe CH_4 -Bildung im Anfang wurde auf Reine von MoS_2 zurückgeführt. Cr_2O_3 zeigte die 25-fache Wirkung des MoS_2 -Kontakts.

7 Über die Schmelzelektronenemission von WS_2 sollte Prüfung⁴⁾ untersucht werden. Es wurde festgestellt, dass nur dann, wenn Schmelzelektronen emittiert werden, ein Elektron aus einem angeregten Zustand in den Grundzustand übergeht. In der so hoch gelegenen Energiebandstruktur sind die Übergänge ohne Zuführung weiterer Energie möglich. Die Schmelzelektronenemission ist bei WS_2 dabei kleiner als bei den meisten Metallen. Die Verbindungen elektropositiver Metalle mit Schwefel haben folgende Werte für χ : MoS_2 0,9; WS_2 0,77; CrS_2 0,93.

7 Arbeiten über die Elektronenwirkung von Klein-Kristallen, kleinen glänzenden WS_2 (aus W-Pulver u. S-Blume bei 600° und weiterem siebenstündigen Erhitzen auf 1450°) wie auch von grossen metallisch glänzenden Kristallen mit geringer Kristallbildung (aus WO_3 und S-Blume bei Zusatz von K_2CO_3 durch Erhitzen im H_2S Strom auf 600 700° und weiterem 20-stündigen Erhitzen auf 1200°) ergaben eine bei gleicher Kristallgröße dem MoS_2 ebenbürtigen Effektivität. Bei Gleichstrom war die Stromrichtung Spitze \rightarrow Kristall.

1) Parravano, Malquori, Atti Lic. (6) 7 (1928) 189

2) Barzelius, Lohnbuch, Chem. 1834, Bd. 3, S. 129

3) Moldawski, Manus. her. Michwicz, Chem. J. Ser. A, J. allgem. Chem. 1 (69) 131 (1937); G. 528 I, 4804 (Russ.).

4) Phillips, Techn. Res. 2 (1938) 80; Physica 5 (1939) 354

5) Stede, Leichter, J. II (1939) 582.

Physical Properties of Wolfram Sulfide, WS₂

Ludwigshafen, 12 April 1943

(See also T-359 & T-236)

According to Corleis, (NH₄)₂WS₂ strongly heated (gegühtes) in a stream of SO₂ produces WS₂ in porous pseudomorphs conforming to ammonium wolframate. According to I. G. patents, WS₂ is similarly obtained by heating ammonium parawolframate for days in an H₂S stream @ 300-400° C. The gray metallic shining crystals are pseudomorphous NH₄-parawolframate and give a 20% higher yield than normal hexagonally crystallized WS₂, when used as catalyst in pressure hydrogenation.

WS₂ crystallizes hexagonally. The elementary cell contains 2 molecules WS₂, the edges are a = 3.18 Å, c = 12.5 Å, and the parameter is 1/8 or more likely 3/8. The crystal structure is the same as MoS₂.

WS₂ loses its sulfur in an electric furnace at very high temperatures. At 1100° C in vacuum it is still not decomposed. At 1200° C it loses 60% of its sulfur in 2 hours and at 2000° C is completely desulfured in a short time.

WS₂ is reduced by H₂ from 800° C up, and after heating for 7 hours all S is evaporated as H₂S. The reaction equilibrium WS₂ + 2 H₂ = W + 2 H₂S is determined only by the partial pressures of H₂ and H₂S and is independent of external pressure. The extrapolated limiting values of this ratio are,

at 795° C: 0.0140
" 895° C: 0.02634
" 985° C: 0.0420
" 1065° C: 0.0740

The heat of formation of WS₂ is calculated therefrom as about 73.4 Kcal between 800° C and 1065° C. WS₂ does not form a phase poorer in sulfur.

Wolfram-trisulfide, WS₃, is a black powder, which is decomposed into WS₂ and S by heat. It is not fully reduced by either water gas or hydrogen.

Investigations into dehydrogenation of cyclohexane on WS₂ showed a low dehydrogenating effect of the catalyst precipitated on SiO₂, compared to MoS₂ on SiO₂-gel. MoS₂ without SiO₂-gel was still better; a slight CH₄ formation at the beginning was attributed to residual MoS₃. Cr₂O₃ showed a 25 times greater effectiveness than MoS₂ catalysts.

Draining conducted experiments on the secondary electron emission of WS₂. It was found that high electron emission takes place only if an electron can be raised from a filled up energy band into an energy band so high that emergence from it into vacuum is possible without supplying

92/a

additional energy. WS_2 will give smaller yields in this than the pure metal. The compounds of electro-positive metals give lower values for δ (delta), $MoS_2 = 0.9$, $WS_2 = 0.77 - 0.85$. (Delta = ratio of electron emission to electron supply.)

Work on the detector effect of small crystalline blue-green shining WS_2 (from wolfram powder and flower of sulfur @ $600^\circ C$ and further seven hour heating to $1450^\circ C$), as well as of large metallic shining crystals with hexagon edge formation (from WO_3 and flower of sulfur with K_2CO_3 added by heating in H_2S stream to $600-700^\circ C$ and further 20 hour heating to $1400^\circ C$), showed an effect equal to MoS_2 with equal size crystals. With direct current, the direction of current flow was from point to crystal.

/fkp

921 R

Trennlage

T-345
translated

Hochdruckversuche
Nr. 558

9. Juli 1942 Gth/Edv

Vapor Phase #109

Zurück an:
Vorstand Dr. Dr. Pief

Über die zahlenmäßige Erfassung der Spaltaktivität von Benzinierring-
kontakten bzw. der Benziniierbarkeit von Ölen.

Zusammenfassung.

Bisher wurde zur Charakterisierung der Spaltaktivität eines Kontaktes bzw. der Benziniierbarkeit eines Öles immer Temperatur und dabei erzielte Benzinkonzentration angeführt. Die übrigen Versuchsbedingungen waren im wesentlichen schon genormt. Dabei waren Vergleiche zweier Versuche auf den ersten Blick nicht immer möglich; z.B. war nicht klar, ob ein Kontakt, der bei 21 MV 70% Benzin gibt, besser spaltet als einer, der bei 20 MV 55% Benzin gibt.

Mit Hilfe einer durch das Material belegten Beziehung zwischen Temperatur und Benzinkonzentration in der Benziniierung wurde eine Formel abgeleitet, die es gestattet, Benzinkonzentrationen auf eine festgelegte Standard-Temperatur umzurechnen. Als Standard-Temperatur wurde 19,5 MV = 382 °C gewählt. Die für 19,5 MV errechnete Benzinkonzentration wird bei Kontakt-Prüfungen "Spaltaktivität" (S) und bei Prüfungen von Produkten auf ihre Spaltfreudigkeit "Benziniierbarkeit" (D) genannt.

Auch für die Umrechnung von Durchsätzen wurde eine allerdings durch noch ungenügende empirische Unterlagen belegte Regel gefunden, wonach die Benzinkonzentration bei sonst unter gleichen Bedingungen durchgeführten Versuchen etwa proportional den Wurzeln aus dem Durchsatz ist.

gez. Günther

x : umgekehrt.

A: Problemstellungen und Art der Versuche

Die in der Kleinappartur auf dem Gebiet der Benzinierung vorliegenden Probleme lassen sich kurz zusammenfassen in:

- 1.) Prüfung der Produktion der Kontakt-Fabrik an Benzinierungskontakt hinsichtlich dessen Spaltaktivität.
- 2.) Prüfung neuer Kontakte hinsichtlich ihrer Spaltaktivität und sonstigen Benzinierungs-Eigenschaften (z.B. Isomerisierung).
- 3.) Prüfung von a- oder b-Mittelölen hinsichtlich ihrer Benzinierbarkeit (Spaltfreudigkeit) unter gleichzeitiger Feststellung der Qualität des dabei anfallenden Benzins.

Die a-Mittelöle sind dabei aus einem Rohstoff direkt durch Destillation gewonnen (ev. auch noch raffiniert), die b-Mittelöle sind entweder aus einem Standart-Rohstoff mit einem neuentwickelten Vorhydrierkontakt (Fragen der Vorhydrierkontakt-Entwicklung) oder aus einem beliebigen Rohstoff mit einem Standart-Vorhydrierkontakt (Fragen der zweistufigen Gasphase-Verarbeitung eines beliebigen Rohstoffs meist auf 87er-Kraftstoff) gewonnen. Das Wort "Rohstoff" soll hierbei "Ausgangsprodukt für die Gasphase" bedeuten.

Für die Beurteilung der Spaltaktivität eines Kontaktes bzw. der Benzinierbarkeit eines Mittelöls würde es genügen, die Prüfung unter festgelegten Bedingungen des Ofentyps, des Drucks, der Temperatur, des Durchsatzes, des Gas-Öl-Verhältnisses usw. vorzunehmen und als Maß für die Spaltaktivität des Kontaktes bzw. für die Benzinierbarkeit des Öles die Konzentration oder Leistung ~~an~~ an Benzin mit festgelegtem Siedeende anzuführen. Neben der Forderung "Benzin mit festgelegtem Siedeende" bestehen jedoch meistens noch die Forderungen "siedegeräches Verhalten des Benzins" und "technisch tragbare Leistung und Ausbeute an Benzin", die aber unter den einmal festgelegten Bedingungen (s.o.) meistens nicht befriedigend eingestellt werden. Das vorliegende Versuchsmaterial der kleinen Öfen in den letzten Jahren zeigt nur, daß man allen diesen Forderungen entsprechen kann bei Festlegung aller Bedingungen außer der Temperatur.

B: Festgelegte Versuchsbedingungen

- 1.) Ofentyp: 50 ccm Ofen von 17 mm lichter Weite mit Aufwärtsströmung nach Skizze RSK 3981a.
- 2.) Druck: a) für Partie-Prüfungen (Kontaktproduktion) 200 at
b) für Prüfungen neuer Kontakte 200 oder . . . at.
c) für Prüfung der Benzinierbarkeit von Ölen 250at außer bei Prüfungen für Leuna (200 at).
- 3.) Durchsatz:
a) für Partieprüfungen 2,0 kg/Ltr/h.
b) für neue Kontakte 2,0 (bisweilen 1,5) kg/Ltr/h.
c) für Benzinierbarkeitsprüfungen 1,5 kg/Ltr/h.
- 4.) Gas:Öl: a) Bei Durchsatz 1,5:2,66 cbm Gas/kg Öl (=200Ltr/Gas/h.)
b) " " 2,0:2,5 cbm Gas/kg Öl (=250Ltr/Gas/h.)

- 5.) a) Sonstige-Bedingungen: Sofern nicht im einzelnen Fall besondere Gründe dagegen sprechen, wird dem Ausgangsprodukt immer 0,75% CS_2 zugesetzt.
- b) Kontaktprüfungen werden (z.Zt. seit etwa 1 1/2 Jahren) mit Bruchsaler Gasöl (180-325°, A.P. 68) im geraden Durchgang gefahren.
- c) Zu den Benzinierbarkeitsprüfungen von Ölen werden 6434-T-Pillen vom Kontaktlabor verwendet, die eine Spaltaktivität von 0-70 (s.u.) haben.
- 6.) Temperatur: wird je nach Ergebnissen so eingestellt, daß der unestabilisierte Abstreifer 40-70% eines Benzins mit Endpunkt 150° enthält und das stabilisierte Benzin 50-60% 100°C siedende Anteile. Angefahren wird so, daß die Temperatur nach Möglichkeit nicht zurückgenommen werden muss.

C: Bisherige Darstellung der Ergebnisse.

Bei der Prüfung von Benzinierungskontakten interessieren in erster Linie Daten über deren Spaltaktivität, des weiteren auch über die Ausbeute an Benzin und dessen Beschaffenheit. Die Spaltaktivität wird z.B. charakterisiert durch die Benzinkonzentration und die dazu nötige Temperatur, die Ausbeute an Benzin durch die Vergasung, und die Benzinbeschaffenheit durch Zusammensetzung, Oktanzahlen, Jodzahl und ev. noch einige andere Daten des stabilisierten Benzins.

Die Angabe der Spaltaktivität mittels zweier Zahlen (Temperatur und Benzinkonzentration) hat den Nachteil, daß sich zwei Angaben vielfach nicht direkt vergleichen lassen; z.B. ist nicht auf den ersten Blick ersichtlich, ob ein Kontakt, der bei 21 MV 70% Benzin gibt, besser spaltet als einer, der bei 20 MV 55% Benzin gibt. Für die vergleichende Prüfung von Produkten hinsichtlich ihrer Benzinierbarkeit gelten ebenfalls die vorstehenden Betrachtungen.

D: Ableitung der Charakterisierung der Spaltaktivität eines Kontakts bzw. der Benzinierbarkeit eines Produktes durch eine einzige Zahl.

Um eine einzige die Spaltung charakterisierende Zahl zu erhalten, wurde versucht, den Einfluss der Benzinierungstemperatur auf die Benzinkonzentration empirisch festzustellen, um dann die bei der Arbeitstemperatur erhaltene Benzinkonzentration durch Anwendung einer geeigneten Korrektur auf eine Standard-Temperatur umzurechnen. Aus den zahlreichen Versuchsunterlagen der letzten Jahre geht hervor, daß bei Benzinierungen von Erdöl- oder Kohleprodukten mit verschiedenen Kontakten die Benzinkonzentration im Bereich von ca 10-75% in jedes halbe MV Temperaturerhöhung auf etwa das 1,2-fache steigt. Mit Hilfe dieser Beziehung können die bei beliebiger Temperatur erhaltenen Benzinkonzentrationen in eine "Benzinkonzentration bei 19,5 MV" umgerechnet werden. Diese Größe wird im Falle der Kontaktprüfung "Spaltaktivität" (S) und im Falle der Prüfung von Ölen auf ihre spaltfreundigkeit "Benzinierbarkeit" (B) genannt. Die Formel für die Berechnung von S bzw. B lautet:

$$B \text{ bzw. } S = C \cdot 1,2^{(19,5-T)}$$

Die tabulierten Faktoren $1,2^{(19,5-T)}$ für die Umrechnung sind:

Arbeitstemperatur (MV)	$1,2^{(19,5-T)}$
17,5	2,07
18	1,75
18,5	1,44
19	1,20
19,5	1,000
20	0,833
20,5	0,695
21	0,578
21,5	0,483
22	0,403
22,5	0,336

Bei Versuchen, die bei anderen Durchsatzbedingungen als den im Abschnitt B angegebenen durchgeführt wurden, lässt sich eine durch bisher noch unzureichendes empirisches Material belegte rohe Korrektur auf den festgelegten Durchsatz anbringen, indem man annimmt, daß bei Versuchen unter sonst gleichen Bedingungen die Bronzinkonzentrationen proportional den Quadratwurzeln aus den Durchsätzen sind. Bei der Umrechnung von Versuchs-Durchsatz 1,0 auf 1,5 ist z.B. die nach der Temperaturformel berechnete Grösse B bzw. S noch mit 0,81 bei Umrechnung von Durchsatz 2,0 auf 1,5 mit 1,15 zu multiplizieren. Für Umrechnungen auf dem Gebiete des Drucks liegt praktisch noch kein empirisches Material vor.

$\frac{V}{V}$: umgekehrt.

U. S. BUREAU OF MINES
HYDRO. DEMON. PLANT DIV.

T-345

W. E. Sternberg
May 1947

High Pressure Experiments,
Louisa, 558.

7-9-42

A Numerical Expression of the Splitting Efficiency
of Benzination Catalysts, or the Benzination
Property of Oils,
From Dr. Fier's Files

Summary:

The splitting activity of catalysts have heretofore been expressed by the gasoline concentration obtained at certain temperatures. The other experimental conditions have already been standardized. A comparison of two experiments was impossible with such treatment; it was not clear, e.g., whether a catalyst giving 70% gasoline at 21 mv, is to be preferred to one giving 55% at 20 mv.

A formula has been derived on the strength of voluminous material on the relationship existing between temperature and the concentration of gasoline produced, which permits recalculating gasoline concentrations to any desired temperatures. The temperature of 19.5 mv = 382°C was selected as the standard. The gasoline concentration calculated for 19.5 mv is called the "splitting efficiency" (S), and when feeds are being tested for the readiness with which they are benzinated, it will be called their "benzination property" (B).

Another rule, as yet not based on a sufficient empirical foundation, is used in the calculation of thruputs; according to it, the gasoline concentration in tests performed under similar conditions is approximately inversely proportional to the (square?) root of the thruput.

/s/ Günther

925a

A. Discussion of the problem and the nature of the tests.

We may briefly summarize here the problems on the small scale experimentation in benzination:

- 1) Testing the benzination catalyst delivered by the catalyst factory for its splitting efficiency.
- 2) Testing new catalysts for their splitting activity and other splitting properties (e.g. isomerization)
- 3) Testing the benzination properties of the a and b-middle oils, simultaneously establishing the quality of the gasoline produced.

These a-middle oils are here produced directly from the raw material by distillation (eventually to be refined), while the b-middle oils are produced either from a standard raw material with a newly developed prehydrogenation catalyst (problems of development of prehydrogenation catalysts), or of any raw material whatsoever, but using some standard prehydrogenation catalysts (problems of two-step vapor phase for any raw material for the conversion into 87 o.n. motor gasoline). The word "raw material" is used here to denote "the raw material for the vapor phase."

It would be sufficient to test a catalyst under set conditions regarding the type of converter, pressure, temperature, thruput, gas:oil ratio, etc., to pass judgement on the splitting efficiency of the catalyst or the hydrogenating property of an oil, in terms of concentration or production with a fixed final boiling point. In addition to the requirements to make gasoline with a predetermined boiling endpoint, there is in most cases also the requirements made at present of a "correct boiling behavior of the gasoline", and "the technically permissible efficiency and yield of gasoline", which can not, however, be satisfactorily answered under the fixed conditions. The experimental material collected with small converters during the last years show that all these requirements can be met by setting all the conditions except the temperature.

B. Fixed Experimental Conditions.

- 1) Type of converter: 50 ml converter, 17 mm clear width, with upward flow according to sketch RSK 3981a.
- 2) Pressure: a) for testing of batch (production of catalyst) 200 atm.
 - b) for testing new catalysts, 200 or 250atm.
 - c) to test the benzination property of oils - 250 atm, except in Leuna tests (200 atm).
- 3) Thruput. a) for batch testing, 2.0 kg/11/h
 - b) for new catalysts 2.0 kg/11/h (occasionally 1.5 kg/11/h)
 - c) for testing benzination property 1.5 kg/11/h

9256

- 4) Gas:oil a) with thruput 1.5 m³ gas:2.66 kg oil (=200 li gas/h)
- b) with thruput of 2.0 m³ gas: 2.5 kg oil (= 250 li gas/h)

5) Other specifications:

- a) 0.75% CS₂ is always added to the starting material, unless otherwise specified for some definite reasons.
 - b) Catalysts are tested now (since about 1 1/2 years ago) with the Bruchsal Gasol (180 - 325°, a.pt. 68) in direct pass.
 - c) In the testing of benzinatation properties of oils, 6434 T pills from the catalyst laboratory are used, with a splitting activity of 0 - 70 (v.i.)
- 6) Temperature is set depending on results, to produce 40 - 70% gasoline from the unstabilized catchpot products, endpoint 150°, and the stabilized gasoline would contain 50 - 60% gasoline boiling below 100°. The start is made in such a way that the temperature would not have to be reduced.

C. Earlier Methods of Recording Results.

Data on the splitting activity are primarily important when testing the benzinatation property, also to estimate the yield of gasoline and its properties. The splitting activity is characterized by the concentration of gasoline and the temperature required for it, the yield of gasoline, the gasification; the properties of gasoline by its composition, octane rating, iodine number, as well as some possible other data on the stabilized gasoline.

Indicating the splitting activity by two numbers, (temperature and concentration of gasoline) has the disadvantage of occasionally preventing a direct comparison of results; e.g., it is not immediately clear, whether a catalyst which produced 70% gasoline at 21 mv is a better splitting catalyst than another, which produces 55% gasoline at 20 mv. For a comparative testing of feeds with respect to their benzinatation the following considerations may be used.

D. Derivation of the Characterization of Splitting Activity of a Catalyst or the Benzinatation Property of a Feed by a Single Number.

Attempts have been made to find the empirical effect of the benzinatation temperature upon the gasoline concentration in order to obtain a single number which would characterize splitting, and to permit then recalculating the gasoline concentration obtained at some operating temperature to a standard temperature by using some correction factor. The numerous runs made during the last years show, that when petroleum oils or coal products are benzinatated with different catalysts, the concentration of gasoline increases about 1.2 times for every 0.5 mv

925c

temperature rise, when the gasoline concentration is between 10 and 75%. This relationship permits us to recalculate gasoline concentrations obtained at any temperatures to "the gasoline concentration at 19.5 mv." This value is called the splitting activity (S) when testing the catalysts, and the ease of splitting, or the "benzination property" (B) when testing oils. The formula for calculating S or B is:

$$B \text{ (or S)} = c \times 1.2^{(19.5-T)}$$

The tabulated factors of $1.2^{(19.5-T)}$ used in the recalculation are:

Operating temperature (mv)	$1.2^{(19.5-T)}$
17.5	2.07
18	1.73
18.5	1.44
19.	1.20
19.5	1.000
20	0.833
20.5	0.695
21.	0.578
21.5	0.483
22	0.403
22.5	0.336

Tests performed under other conditions than shown in section B can be recalculated to the established thruput by using a correction factor which has not as yet been sufficiently verified, on the assumption that in tests, where the other conditions were kept standard, the concentration of gasoline is inversely proportional to the square root of the thruput. E.g. when the thruput of 1.0 is to be recalculated to 1.5, the values for S or B found by using the temperature formula, is to be multiplied by 0.81, while for the recalculation of a 2.0 thruput to 1.5, it is to be multiplied by 1.15. Practically no empirical material is as yet available for the recalculation of values at different pressures.

/fkp

925d

Translaté

17. Mai 1944 Gth/K1
Zurück an

Vapour phase # 110

Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Wolframbfreie Spaltkontakte des Typs HF-behandelte

SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-Oxydhydratgemische.

T-347

Translaté

Zusammenfassung.

- 1.) Kontakte der Zusammensetzung SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ in verschiedenen Verhältnissen, behandelt mit verschiedenen Mengen Flußsäure, wurden auf ihre Spaltaktivität (Benzinierung von Bruchsaler Erdöl) geprüft.
- 2.) Es zeigte sich, daß z.B. bei Behandlung mit 50 Äquivalentprozent HF bezogen auf Al + Fe, sehr spaltaktive Kontakte im Gebiet 20 - 90 % SiO₂ bei höherem Al₂O₃- als Fe₂O₃-Gehalt erhalten wurden. Die Ergebnisse sind im anliegenden Dreißeksdigramm übersichtlich wiedergegeben.
- 3.) Bei der nach diesen Versuchen spaltaktivsten SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-Mischung (80-15-5) wurde der Einfluß der Flußsäurebehandlung festgestellt. Das Maximum der Spaltaktivität wird bei Behandlung mit unter 35 %, vermutlich 5 - 20 Äquivalentprozent HF bezogen auf Al + Fe, erreicht (Spaltaktivität ca 135 - 140 z.Vergl. 6434 ca 100).
- 4.) Mit zwei der besten Kontakte mit 50 % HF/Al + Fe (Spaltaktivität 100 bzw. 90) wurden bereits Dauerversuche mit Erdöl-a-Mittelöl und mit Steinkohle-B-Mittelöldurchgeführt. Die Spaltung war dabei besser, die übrigen Ergebnisse etwa ebenso wie beim 6434. Abklingen wurde trotz häufiger Störung durch Luftkriegereignisse nicht beobachtet. Die Stickstoffempfindlichkeit ist etwas höher als beim 6434.

Gemeinsam mit

Dr. Peters

Dr. v. Fünér

Dr. Mesée

Dr. Wittmann

D. C. Trofimow

Auf Grund der Anregungen, die Herr Dr. Pier Ende Juli 1943 von der ANIC aus Italien mitbrachte, wurde das Gebiet der HF-behandelten SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-Benzinierungskontakte in Zusammenarbeit mit Dr. v. Fünér und Dr. Wittmann systematisch in Arbeit genommen. Vorerst wurden SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-Fällungen mit 90 bis 10 % SiO₂-Gehalt, Rest Al₂O₃ + Fe₂O₃ in den Verhältnissen 3:1, 2:1, 1:1, 1:2 und 1:3 hergestellt und die so erhaltenen Oxydhydratgemische mit 50 bzw. 100 Äquivalentprozent HF, bezogen auf Al + Fe, behandelt. Eine größere Anzahl der unbehandelten und HF-behandelten Kontakte wurde unter streng vergleichbaren Bedingungen mit Bruchsaler Gasöl auf ihr Spaltaktivität untersucht. Diese Prüfungsergebnisse:

Zur Erhaltung spaltaktiver Kontakte sind hinsichtlich des SiO₂-Gehaltes ziemlich weite Grenzen gezogen. Der Fe₂O₃-Gehalt der Kontakte muß geringer sein als der Al₂O₃-Gehalt. Bei Behandlung mit 50 Äquivalentprozent HF bezogen auf Al + Fe werden sehr spaltaktive

Kontakte erhalten. Bei Behandlung mit 100 Äquivalentprozent HF hingegen geht die Spaltaktivität praktisch vollständig verloren und liegt sogar wesentlich unter der des nichtbehandelten Oxyhydratgemische.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde zuerst bei der als geeignet befundenen Oxyhydratzusammensetzung $80 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ der Einfluß der Flußsäurebehandlung untersucht. Daß Oxyhydratgemisch wurde mit 0, 5, 10, 20, 35, 50, 70 und 100 Äquivalentprozent HF, bezogen auf Al + Fe, versetzt und die Kontakte ebenfalls mit Bruchsaler Gasöl auf ihre Spaltaktivität untersucht. Zwischen 5 und 20 % HF/Al + Fe lagen die spaltaktivsten Kontakte, jedoch spalten auch die mit 50 % HF/Al + Fe behandelten Kontakte noch ebensogut wie 6434.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei 80 % SiO_2 -Gehalt und Behandlung des fertigen Kontaktes mit 50 % HF/Al + Fe noch der Einfluß des Verhältnisses Al:Fe untersucht. Die hergestellten Kontakte enthielten im $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 100, 95, 85, 75, 60, 50, 25 und 0 % Al_2O_3 . Aus unbekannt² Gründen (vermutlich Einfluß von Luftkriegsergebnissen auf die Versuchsdurchführung, vielleicht aber auch Kontaktherstellung) wurden bei dieser Reihe im ganzen nicht die erwarteten guten Spaltaktivitäten beobachtet. Jedoch zeigte sich deutlich der Einfluß des Al : Fe-Verhältnisses: Zwischen 0 und 15 und über 50 % Al_2O_3 im $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ hatten die Kontakte wesentlich geringere Aktivität als zwischen 15 und 50 % Al_2O_3 im $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

In Ergänzung dieser Versuche wurden zur Fertigbearbeitung des Dreiecksdiagramms Si-Al-Fe bei Behandlung mit 50 Äquivalentprozent HF/Al+Fe noch die auf den Ecken und einige in der Nähe der Kantennitten liegende Kontakte hergestellt und geprüft. Sowohl die reine SiO_2 als auch HF-behandeltes Al_2O_3 und Fe_2O_3 und auch die SiO_2 - Al_2O_3 und SiO_2 - Fe_2O_3 Zweistoffgemische hatten außerordentlich geringe Spaltaktivität. Die HF-behandelte Al_2O_3 - Fe_2O_3 -Mischung ist zwar auch noch kein brauchbarer Benziningesamtkontakt, ihre Spaltaktivität ist jedoch wesentlich besser als die der anderen Ecken- und Kantenkontakte.

Die Ergebnisse der Prüfungen mit Bruchsaler Gasöl sind im einzelnen in den Tabellen 1-6 niedergelegt.

Schon nach den ersten guten Erfolgen wurden mit einigen der damals besten Kontakte eingehendere Versuche ausgeführt. Mit dem Kontakt 9233 (Spaltaktivität 100) wurde ein 43-tägiger Versuch mit Bruchsaler Gasöl gefahren, dabei dreimal Vergasung und Benzinqualität festgestellt, eine genaue Fraktionsuntersuchung durchgeführt und der Kontakt auf seine Stickstoffempfindlichkeit geprüft. In 30 Tagen (ohne Zusatz von Stickstoffverbindungen) wurde kein Abklingen der Kontaktaktivität festgestellt. Die Stickstoffempfindlichkeit ist etwas größer als beim 6434. Ferner wurden Restbenzinuntersuchungen durchgeführt. Über den Kontakt 9242 (Spaltaktivität 90) wurde im Anschluß an eine 8-tägige Periode mit Bruchsaler Gasöl 42 Tage lang ohne Abklingen Steinkohle-B-Mittelöl verarbeitet. Auch hierbei wurden Gasanalysen, große Untersuchungen, Fraktions- und Restbenzinuntersuchungen durchgeführt. Auf Tabelle VII sind einige charakteristische Ergebnisse mit den SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 -HF-Kontakten entsprechenden Ergebnissen mit Kontakt 6434 aus älterer Zeit gegenübergestellt. Die wolframfreien SiAlFe-Kontakte geben danach bei etwas besserer Spaltung fast die gleichen Ergebnisse wie Kontakt 6434. Mit den zur Zeit besten Kontakten 9297, 9298 und 9299 (Spaltaktivität 135 - 140) liegen noch keine Dauerversuche vor. Bei einigen dieser Kontakte wurden mit Bruchsaler Gasöl bessere Oktanzahlen erhalten als bei Kontakt 6434.

Tabella I

Versuchsreihe 1a und 1b									
Kontaktzusammensetzung				I No	K-No	Ofenblatt	Einb. Dat.	Spaltaktiv.	
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Äq.-% HF/Al + Fe						
90	5	5	100	1582a	9184	5439	22.10.43	4	
80	10	10	100	1583a	9185	5442	22.10.43	2	
60	20	20	100	1584a	9186	5443	22.10.43	6	
40	30	30	100	1585a	9187	5446	24.10.43	7	
20	40	40	100	1586a	9188	5447	24.10.43	7	
10	45	45	100	1587a	9189	5449	24.10.43	15	
100	0	0	50	2094b	9353	5766	4. 5.44	1	
90	5	5	50	1582b	9241	5562	18. 1.44	59	
80	10	10	50	1583b	9226	5519	18.12.43	28	
60	20	20	50	1589b	9190	5450	24.10.43	37	
40	30	30	50	1585b	9239	5557	15. 1.44	80	
20	40	40	50	1586b	9240	5565	19. 1.44	59	
10	45	45	50	1587b	9237	5550	12. 1.44	64	
0	50	50	50	2093b	9352	5765	4.5.44	31	

Tabelle II
Versuchsreihen 2a, 2b und 2c

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv.
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Kq-% Fe/Al+					
90	7,5	2,5	00	1588a	9208	5456	13.11.43	7
80	15	5	00	1589a	9231	5540	27.12.43	5
60	30	10	00	1590a	9229	5534	27.12.43	21
40	45	15	00	1591a	9234	5546	12. 1.44	7
20	60	20	00	1592a	9244	5566	22. 1.44	22
10	67,5	22,5	00	1593a	9235	5549	12. 1.44	26
90	7,5	2,5	50	1588b	9242	5563	24. 1.44	90
80	15	5	50	1589b	9233	5547	10. 1.44	100
60	30	10	50	1590b	9230	5535	27.12.43	73
40	45	15	50	1591b	9243	5564	27.1. 44	80
20	60	20	50	1592b	9245	5602	4. 2.44	90
10	67,5	22,5	50	1593b	9236	5551	11. 1.44	60
90	7,5	2,5	0	1588	-	-	-	-
80	15	5	0	1589	9274	5618	11. 2.44	70
60	30	10	0	1590	9257	5595	2. 2.44	47
40	45	15	0	1591	-	-	-	-
20	60	20	0	1592	9275	5619	11. 2.44	25
10	67,5	22,5	0	1593	-	-	-	-

Tabelle III

Reihen 3a und b

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv.
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Äq-% HF/Al + Fe					
90	2,5	7,5	10	1594a	-	-	-	-
80	5	15	100	1595a	-	-	-	-
60	10	30	100	1596a	9246	5573	27. 1.44	7
40	15	45	100	1597a	-	-	-	-
20	20	60	100	1598a	-	-	-	-
10	22,5	67,5	100	1599a	9266	5609	7.2. 44	3
90	2,5	7,5	50	1594b	9258	5596	2. 2.44	40
80	5	15	50	1595b	9273	5616	10. 2.44	18
60	10	30	50	1596b	9246	5594	2. 2.44	13
40	15	45	50	1597b	9265	5608	7. 2.44	7
20	20	60	50	1598b	9248	5586	28. 1.44	5
10	22,5	67,5	50	1599b	-	-	-	-

Tabelle IV

Versuchsreihe 4

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Äq-% HF/Al + Fe					
80	15	5	0	2090	9293	5661	10.3.44	35
80	15	5	5	2083	9299	5671	11.3.44	140
80	15	5	10	2084	9298	5670	10.3.44	138
80	15	5	20	2085	9297	5667	10.3.44	136
80	15	5	35	2086	9300	5672	11.3.44	67
80	15	5	50	2087	9285	5630	18.2.44	112
80	15	5	70	2088	9302	5674	12.3.44	55
80	15	5	100	2089	9292	5651	10.3.44	4

Tabelle V
Versuchsreihe 5

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv
% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	Äq-% HF/Fe + Al					
80	20	0	50	2082	9348	5756	29.4.44	18 ¹⁾
80	19	1	50	2081	9347	5753	28.4.44	14
80	17	3	50	2080	9346	5752	28.4.44	32
80	15	5	50	2079	9345	5751	28.4.44	47
80	12	8	50	2078	9344	5750	28.4.44	35
80	10	10	50	2077	9343	5767	3.5.44	60
80	5	15	50	2076	9342	5747	24.4.44	10
80	0	20	50	2075	9341	5746	24.4.44	3

Tabelle VI
Einzelkontakte (Ecken- und Kantenprodukte
des Diagramms).

Kontaktzusammensetzung				I No	K No	Ofen- blatt	Einb.- Dat.	Spalt- aktiv
% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	Äq-% HF/Al + Fe					
60	40	0	50	2091	9349	5759	30.4.44	5
60	0	40	50	2092	9351	5762	4.5.44	4
0	50	50	50	2093	9352	5765	4.5.44	31
100	0	0	50	2094	9353	5766	4.5.44	1
0	100	0	50	2095	9354	5770	5.5.44	3
0	0	100	50	2096	9355	5771	5.5.44	3

1) Wegen der absoluten Höhe dieser Zahlen vgl. Bemerkung hierzu im Text.

Tabella VII.

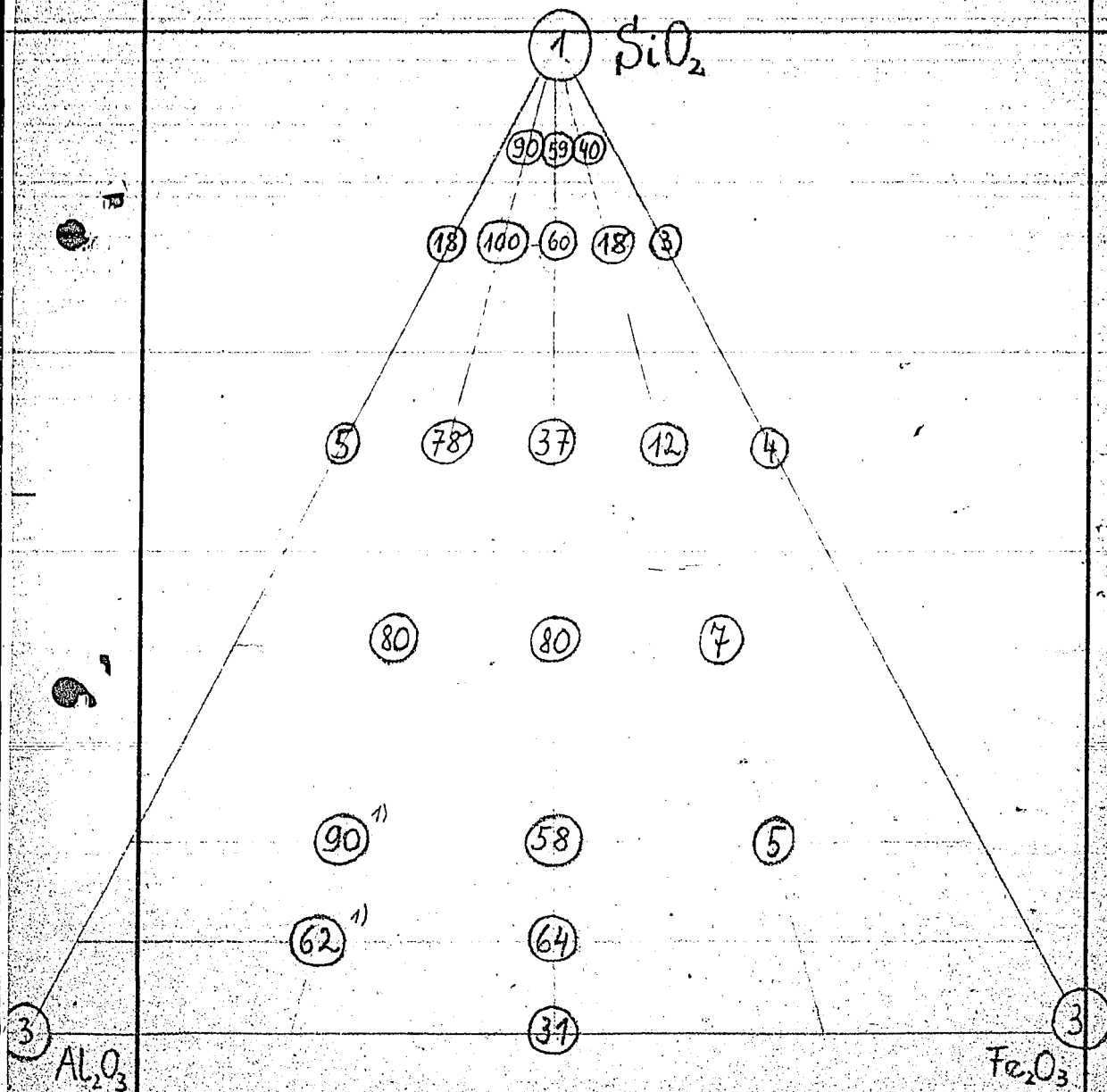
Vergleich Bi-Al-Fe-Kontakte — 6434.

Produkt	Bruchsealer Gasöl		Steinkohle-B-Mittelöl	
	6434 Terrana + 10% WS ₂	9235 vgl. Tab. II	6434 Terrana + 10% WS ₂	9242 vgl. Tab. II
Kontakt-No. Zus.				
Druck at	200	250	250	250
Durchsatz kg/1/h	2,0	1,5	1,5	1,5
Temperatur (MV)	19,5	18,7	19,5	19,0
Bi Konz.unstab. -150	50	68	56	58
Spaltaktivität	65	90	56	70
Bi-Leistg.stab.	0,77	0,85	0,76	0,78
Vergasung	22,7	18,9	19,6	22,0
% O ₄ im Gas/Isa im C ₁	70/70	60/67	70/70	969/61
Benzin bis: AP I/II	150 55/61	150 55/62	150 51/53	145 49/52
Siedebeginn	54/00	54/00	57/00	58/00
% - 70	9	9	5	4
% - 100	55	54	54	56
Sieende	152/99	151/99	153/98	145/99
% Paraffine	66	65	43	38
Naphthene	26	26	54	57
Aromaten	8	8	3	4
Ungesättigte	0	1	0	1
O.Z. Motor	70,0	69,0	73,5	75,0
M O,12	91,0	88,5	93,8	89,0
Restbi: % - 100	55	51	56	53
OZ Motor	66	68,5	73,0	75,0
M O,12	89,5	88,0	91,2	91,0
Fraktion 75-100				
% Paraffine	62	66	34	27
Naphthene	32	30	63	69
Aromaten	5	4	2	3
OZ Mot/M O,12	71,7/93,0	70,5/90,5	76,5/93,0	77,5/91,0
Restbi 75-100 Mot/M O,12	70,7/90,5	71,5/90,5	77,0/94,5	76,5/92,0
Frakt. 140-160				
% Paraffine	68	67	43	43
Naphthene	17	13	51	49
Aromaten	14	20	5	8
OZ Mot/M O,12	55/80,2	54,5/76,5	63/82,5	58/77,0
Restbi 140-160 Mot/M O,12	44/74,5	44,0/73,5	59,2/-	54,5/-
Ofenblatt	4990	5547	4981	5563

TRIANGULAR DIAGRAM OF THE $SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ CATALYSTS
 Dreiecksdiagramm der $SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ - Kontakte
 with 50 equivalent percent HF calculated to Fe + Al
 mit 50 Äquivalentprozent HF auf Al+Fe.

SPLITTING ACTIVITY
 Spaltaktivitäten.

T-347



These two catalysts were treated with 35 equivalent percent HF by mistake

¹⁾ Diese beiden Kontakte wurden versehentlich mit 35 Ag-% HF/Al+Fe
 The results would be somewhat lower with 50 equiv. percent HF
 hergestellt. Mit 50 Ag-% werden die Werte etwas tiefer liegen.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein

Modell

Urheberrechtsschutz nicht angedeutet

München, 16.5.44

High Pressure Experiments,
Louna, I.

5/17/44

TUNGSTEN-FREE SPLITTING CATALYSIS OF THE TYPE OF
THE SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 HYDRATED OXIDE MIXTURES,

TREATED WITH HF.

From Dr. Pier's Files

Summary

- 1). The splitting activity of the SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 catalysts, mixed in different proportions, was tested after being treated with different amounts of hydrofluoric acid (benzination of Bruchsal mineral oil).
- 2). It has been found that with an amount of HF equal to 50 equivalent percent of $\text{Al} + \text{Fe}$, very active catalysts for splitting were obtained with a 20 - 90% SiO_2 , when the Al_2O_3 content was greater than Fe_2O_3 . The results are shown in the appended triangular diagram.
- 3). The most active SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 splitting catalyst obtained from these tests (80:15:5) confirmed the effect of HF treatment. The maximum splitting activity was found after treatment with less than 35%, preferably with 5 - 20 equivalent percent of HF, calculated to $\text{Al} + \text{Fe}$ (Splitting activity 135 - 140; for comparison, splitting activity of 6434 about 100).
- 4). Long time tests with the a-middle oil from mineral oil and with b-middle oil from coal were run with two of the best of these catalysts, with 50% HF / $\text{Al} + \text{Fe}$ (splitting activity 100 and 90). They produced a better splitting, with the other results about the same as with 6434. No loss of activity was observed in spite of the frequent troubles resulting from aerial warfare. The sensitivity of these catalysts towards nitrogen is somewhat greater than of 6434.

On the strength of suggestions brought by Dr. Pier from the ANIC in Italy, the HF treated SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 benzination catalysts were systematically studied, with Drs. v.Fühner and Wittmann. First of all SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 mixtures with 90 - 10% SiO_2 were prepared, with the Al_2O_3 : Fe_2O_3 in the proportions of 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 and 1 : 3, and the hydrated oxide mixtures so obtained were treated with 50 to 100 equivalent percent HF, calculated to $\text{Al} + \text{Fe}$. A fairly large number of untreated catalysts, and catalysts treated with HF were tested under strictly comparable conditions for their splitting activity against Bruchsal gasoil. These tests showed:

Rather wide limits are permissible with respect to SiO_2 content in the production of actively splitting catalysts. The Fe_2O_3 content of the catalyst has to be lower than the Al_2O_3 . When treated with 50 equivalent percent of HF, referred to $\text{Fe} + \text{Al}$, very active splitting

Jointly with

Dr. Peters Dr. v.Fühner
Dr. Moser Dr. Wittmann
D.C. Trofimow.

933a

catalysts are obtained. On the other hand, when treating with 100% HF, the splitting activity becomes almost completely lost, and is even appreciably lower than that of the untreated hydrated oxide mixtures.

For the reasons just mentioned, the first step in the investigation was the study of the effect of HF treatment of a mixture composed of 80 SiO₂, 15 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, which has been found satisfactory. The mixture of hydrated oxides was treated with 0, 5, 10, 20, 35, 50, 70 and 100 equivalent percent of HF referred to Al+Fe, and the catalysts tested with Bruchsal Gasoil for their splitting activity. The most active splitting catalysts were treated with between 5 and 30% HF/(Al+Fe), but even with 50% HF/(Al+Fe) the activity was as good as with 6434.

Another series of catalysts with 80% SiO₂, treated with 50% HF/(Al+Fe) was used to study the effect of the Al : Fe ratio. The catalysts made contained 100, 95, 85, 75, 60, 50, 25 and 0% Al₂O₃ in the Al₂O₃+Fe₂O₃ mixture. For some unknown reasons, possibly the results of aerial war activities on the experimental work, or possibly because of the preparation of the catalysts, the splitting activity in this series of catalysts did not prove to be as good as was expected. The effect of the Al₂O₃ : Fe₂O₃ ratio did however manifest itself very plainly: the activity of the catalysts was much lower with 0 - 15 and again with over 50% Al₂O₃ in the mixture, than with 15 - 50% Al₂O₃ (sic).

To complete the series of tests on the Si-Al-Fe triangular diagram, the catalysts located on the corners and along the sides of the triangle were treated with 50% HF, and tested. The pure SiO₂ and the Al₂O₃ and Fe₂O₃ treated with HF, as well as the SiO₂ - Al₂O₃ and SiO₂ - Fe₂O₃ two component systems have extraordinarily slight splitting activity. While the Al₂O₃ - Fe₂O₃ mixture is not yet a splitting catalyst, its activity is appreciably greater than of the other catalysts along the sides of the triangle and the corners.

Details of the results with the Bruchsal oil are given in tables 1 - 6.

More exhaustive tests were made with a few of the best catalysts of that time as soon as the first promising results had been obtained. A 43 day test with the Bruchsal oil was run with catalyst 9233 (splitting activity 100), with which the gasification and the quality of the gasoline were tested three times, carrying out an exact fractionation test, and testing the catalyst for its sensitivity to nitrogen. No reduction in the catalyst activity was found in 30 days without the addition of nitrogen compounds. The nitrogen sensitivity is somewhat greater than of the 6434 catalyst. The residual gasoline was also tested. A 42 day run with coal b-middle oil was made with catalysts 9242 (splitting activity 90) after an 8 day run with Bruchsal gasol. There was no loss of activity. During this run, gas analyses were also made, also large scale investigations, fractionation tests and testing of residual gasoline. Table 7 contains some of the characteristic results with the SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃-HF catalysts and their comparison with some older results with the 6434 catalyst. With almost identical results with catalyst 6434, the tungsten-free Si-Al-Fe catalyst gave somewhat better splitting activity. No long time tests are as yet available with the best catalysts known today, 9297, 9298 and 9299 (splitting activity 135 - 140). Some of these catalysts produced better octane numbers with the Bruchsal oil than 6434.

9336

Table 1.

Series of tests 1a and 1b.

Composition of catalyst				I No.	Cat.No.	Exper. No.	Start	Split. activ.
% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	Percent equivl HF*					
			Al ₂ Fe					
90	5	5	100	1582a	9184	5439	10/22/43	4
80	10	10	100	1583a	9185	5442	10/22/43	2
60	20	20	100	1584a	9186	5443	10/22/43	6
40	30	30	100	1585a	9187	5446	10/24/43	7
20	40	40	100	1586a	9188	5447	10/24/43	7
10	45	45	100	1587a	9189	5449	10/24/43	15
100	0	0	50	2094b	9353	5766	5/ 4/44	1
90	5	5	50	1582b	9241	5562	1/18/44	59
80	10	10	50	1583b	9226	5519	12/18/43	28
60	20	20	50	1589b	9190	5450	10/24/43	37
40	30	30	50	1585b	9239	5557	1/15/44	80
20	40	40	50	1586b	9240	5569	1/19/44	58
10	45	45	50	1587b	9237	5550	1/12/44	64
0	50	50	50	2093b	9352	5765	5/ 4/44	31

Table 2.

Series of tests 2a, 2b and 2c.

				Date	Cat.No.	Splitting activity
90	7.5	2.5	100	11/13/43	9208	7
80	15	5	100	12/27/43	9231	5
60	30	10	100	12/27/43	9229	21
40	45	15	100	1/12/44	9234	7
20	60	20	100	1/22/44	9244	22
10	67.5	22.5	100	1/12/44	9235	26
90	7.5	2.5	50	1/24/44	9242	90
80	15	5	50	1/10/44	9233	100
60	30	10	50	12/27/43	9230	78
40	45	15	50	1/27/44	9243	80
20	60	20	50	2/ 4/44	9245	90
10	67.5	22.5	50	1/11/44	9236	60
90	7.5	2.5	0	-	-	-
80	15	5	0	2/11/44	9274	70
60	30	10	0	2/ 2/44	9257	47
40	45	15	0	-	-	-
20	60	20	0	2/11/44	9275	25
10	67.5	22.5	0	-	-	-

933c

Table 3.

Series of Tests 3a and 3b.

Composition of catalyst			Equival. percent HF/ Al+Fe	Date	Splitting activity
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃			
90	2.5	7.5	100	-	-
80	5	15	100	-	-
60	10	30	100	1/27/44	7
40	15	45	100	-	-
20	20	60	100	-	-
10	22.5	67.5	100	2/ 7/44	3
90	2.5	7.5	50	2/ 2/44	40
80	5	15	50	2/10/44	18
60	10	30	50	2/ 2/44	13
40	15	45	50	2/ 7/44	7
20	20	60	50	1/28/44	5
10	22.5	67.5	50	"	"

Table 4.
Series 4.

				Date	Splitting activity	Cat.No.
%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Equival. percent HF/ Al+Fe			
80	15	5	0	3/10/44	35	9293
80	15	5	5	3/11/44	140	9299
80	15	5	10	3/10/44	138	9298
80	15	5	20	3/10/44	136	9297
80	15	5	35	3/11/44	67	9300
80	15	5	50	3/18/44	112	9285
80	15	5	70	3/12/44	56	9302
80	15	5	100	3/10/44	4	9292

Table 5.
Series 5.

%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Equival. percent HF/ Al+Fe	Date	Splitting activity
80	20	0	50	4/29/44	18*
80	19	1	50	4/28/44	14
80	17	85%	3	4/28/44	32
80	15	75%	5	4/28/44	47
80	12	60%	8	4/28/44	35
80	10	50%	10	5/ 3/44	60
80	5	15	50	4/24/44	10
80	0	20	50	4/24/44	3

* cf text about the absolute values of these activities.

Table 6.

%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	Equival. percent HF/ Al+Fe	Date	Splitting activity
60	40	0	50	4/30/44	5
60	0	40	50	5/ 4/44	4
0	50	50	50	5/ 4/44	31
100	0	0	50	5/ 4/44	1
0	100	0	50	5/ 5/44	3
0	0	100	50	5/ 5/44	3

933d

Table 7.

Comparison of Si - Al - Fe Catalysts and 6434.

Feed Catalyst No. Composition	Bruchsal Gasol		Coal B-Middle Oil	
	6434 Terrana 10% WS ₂	9233, table 2.	6434 Terrana 10% WS ₂	9242, table 2.
Pressure, atm	200	250	250	250
Thruput, kg/li/hr	2.0	1.5	1.5	1.5
Temperature, mv.	19.5	18.7	19.5	19.0
Gasoline con, not stabilized, -150°	50	68	56	58
Splitting activity	65	90	56	70
Gasoline prod., stabilized	0.77	0.85	0.76	0.78
Gasification	22.7	18.9	19.6	22.0
% C ₄ in gas:iso in the C ₄	70:70	60:67	70:70	967:61
Gasoline to:	150°	150°	150°	145°
a.p. I/II	55/61	55/62	51/53	49/52
Start boiling	54/00	54/00	57/00	58/00
%-70°	9	9	5	4
%-100°	55	54	54	56
End point	152/99	151/99	153/98	145/99
% paraffines	66	65	43	38
% naphthenes	26	26	54	57
% aromatics	8	8	3	4
% unsaturated	0	1	0	1
Octane number, motor	70.0	69.0	73.5	75.0
M 0.12	91.0	88.5	93.8	89.0
Gasoline residue % -100°	55	51	56	53
o.no., motor	66	68.5	73.0	75.0
M 0.12	89.5	88.0	91.2	91.0
75 - 100° fraction				
% paraffines	62	66	34	27
naphthenes	32	30	63	69
aromatics	5	4	2	3
O.no Motor/m 0.12	71.7/93.0	70.5/90.5	76.5/93.0	77.5/91.0
Gasol. residue				
75-100°, Mot/M 0.12	70.7/90.5	71.5/90.5	77.0/94.5	76.5/92.0
140-160° fract.				
% paraffines	68	67	43	43
naphthenes	17	13	51	49
aromatics	14	20	5	8
O.no Mot./M 0.12	55/80.2	54.5/76.5	63/82.5	58/77.0
Res. gas. Mot/M 0.12	44/74.5	44.0/73.5	59.2/-	54.5/-

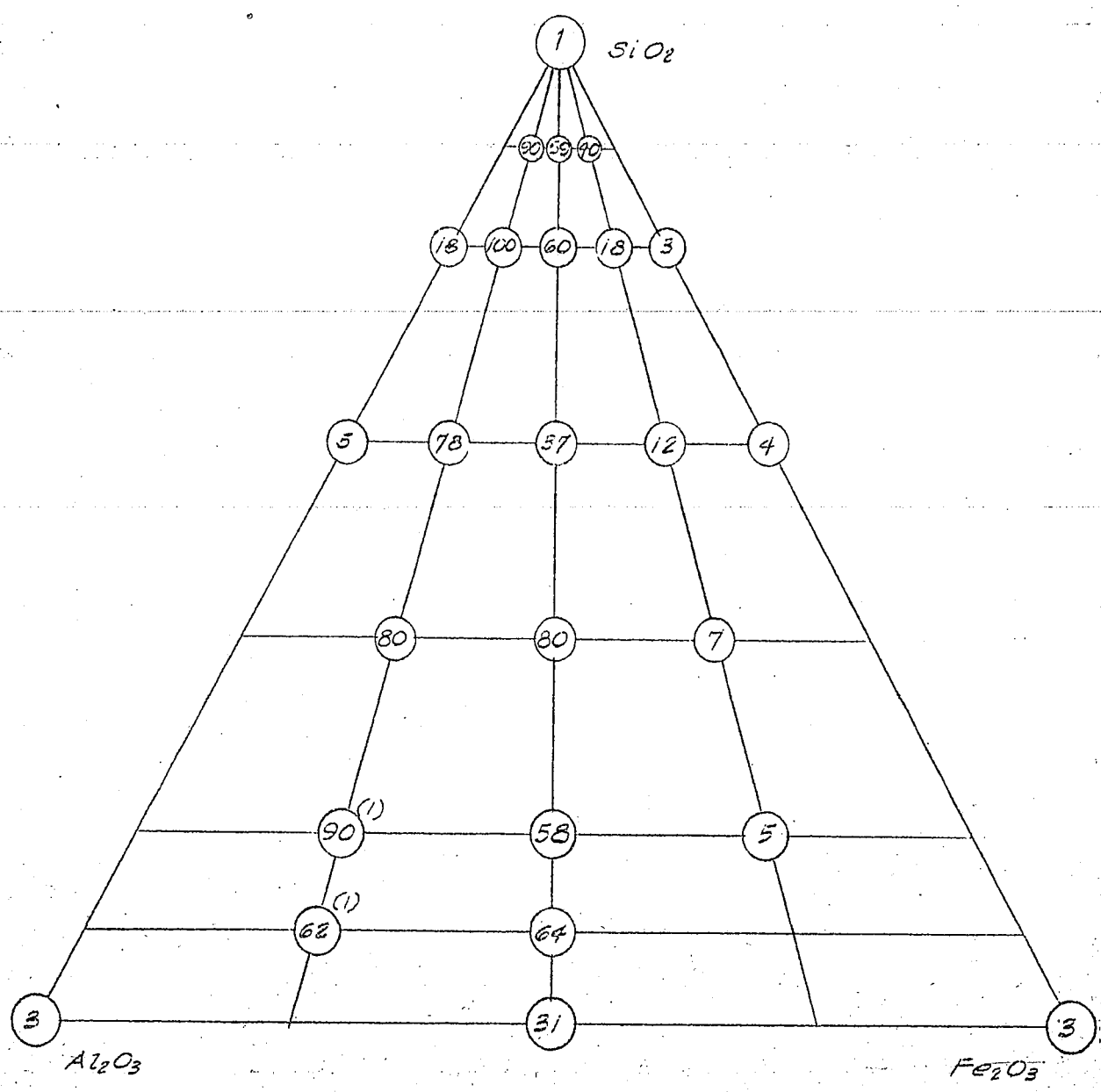
/fto

933e

1-347

TRIANGULAR DIAGRAM OF THE $SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ CATALYSTS
WITH 50 EQUIVALENT PERCENT HF CALCULATED TO Fe + Al

SPLITTING ACTIVITY



THESE TWO CATALYSTS WERE TREATED WITH 35 EQUIVALENT
HF BY MISTAKE. THE RESULTS WOULD BE SOMEWHAT LOWER WITH
50 EQUIVALENT PERCENT. HF

923f

Trans-Lite

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pter

Hochdruckversuche
Lm 818

12 Febr 1943 Gm/Wh

Kayser Phase # 111.

T-353,-1

Einfluss zugesetzter organischer Stickstoffverbindungen auf die Er-
gebnisse der Benzinderivat- und Gasflüher-Kontakte 4484

Zusammenfassung

Bei Versuchsreihen über den Einfluss des Stickstoffgehalts von
den auf ihre Reaktion erbaute hierauf, dass wasserfreie organische
und Stickstoffverbindungen die mit befallend höheren Stickstoff-
gehalt (Basen, etc.) von gasförmigen, sind als vergrößerter Stick-
stoffgehalt der Stickstoff- und Benzinderivat- und Gasflüher-Kontakte.
Es lag die Vermutung nahe, dass hier ein Einfluss des phenolischen
Charakters der N-Verbindung vorliegt.

Zur Aufklärung dieser Frage wurden Benzinderivat- und Gasflüher unter
streng vergleichbaren Bedingungen mit Zusatz einer gewissen Menge
Stickstoff in Form verschiedener Stickstoffverbindungen (Dibutylamin,
Anilin, N-Dimethyl-Anilin, Methylammoniumchlorid, Pyrrol, Pyridin und
Chinolin) durchgeführt. Hapthenische N-Verbindungen und gesättigte
Heterocyklen wurden bisher noch nicht verwendet.

Die Unterschiede in der spezifischen Spaltemperatur zwischen
zwischen den einzelnen N-Verbindungen waren so gering, dass hiermit
die obengenannten auffälligen Effekte nicht erklärt werden können.

gez. Günther

Gemeinsam mit:

Dr. Peters,

F. Gradl,

D. Gh. Trofimov,

Dr. Mosée,

Dr. Furst

834

Einfluss zugesetzter organischer Stickstoffverbindungen auf die Benzinkonzentration der Benzinierung von Erdöl-Gasöl über Kontakt-6434.

Im Rahmen von Untersuchungen über den Einfluss des Stickstoffgehaltes von Ölen auf ihre Benzinierbarkeit (vgl. Bericht 20 9581; Dr. Günther, v. 8.1.43) wurden eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen unter streng konstant gehaltenen Bedingungen ein Gasöl unter Zusatz verschiedener organischer Stickstoffverbindungen benzinieren wurde. Die Bedingungen waren:

Ofentyp: 50 cm Ofen mit Aufwärtsströmung
Kontakt: 6434-T-Pillen, 50 cm = 40g
Druck: 250 at Nullgas (= ca 245 at H₂)
Temperatur: 19 HV = 373° C
Durchsatz: 1,5 kg Öl/Ltr. Kont./Std. = 75g/h
Gas:Öl: 2,67 cbm/kg = 200 Ltr/h
Öl: P 1203 Gasöl redest -325° C am 25.8.42 (Bruchsal)
Zusätze zum Öl: 0,75% Schwefelkohlenstoff
0,015% N in Form der jeweilig verwendeten organischen Stickstoffverbindung.

Folgende organische Stickstoffverbindungen wurden verwendet: Dibutylamin; Anilin; N-Dimethylanilin; Methyl-naphtylamin; Pyrrol, Pyridin und Chinolin; d.h. also aliphatische N-Verbindungen, aromatische N-Verbindungen mit N am Kern und ungesättigte heterocyclische N-Verbindungen, nicht aber u.a. naphthenische und gesättigte heterocyclische N-Verbindungen. Der Versuch wurde zuerst jeweils 2-3 Tage ohne Zusatz der Stickstoffverbindung durchgeführt. Hierbei wurden bei den einzelnen Versuchen 64; 62; 63; 65; 67; 69 und 67% Benzin bis 150° C im Abstreifer erhalten. Diese Werte verbürgen eine gute Vergleichbarkeit der Versuche untereinander.

Im Anschluss daran wurde dem Ausgangsprodukt die Stickstoffverbindung zugesetzt und während der nächsten 5 Tage der Abstreifer täglich auf seinen Gehalt an bis 150° C siedenden Bestandteilen untersucht. Nach diesen 5 Tagen wurde der Stickstoffzusatz wieder weggelassen und an den folgenden drei oder vier Tagen jeweils die Benzin-konzentration des Anfallproduktes ermittelt. Die Ergebnisse sind auf Tabelle I dargestellt und auf Tabelle II ausgewertet. Die N-Verbindungen sind auf den Tabellen in der Reihenfolge, aliphatische N-Verbindungen - aromatische Amine nach steigendem Molekulargewicht - ungesättigte Heterocyclen nach steigendem Molekulargewicht geordnet. Am Ende ist noch ein Versuch mit Kontakt 8797 (Terrana-Fe₂) unter Anilinzusatz angeführt. Durch Zusatz der Stickstoffverbindungen sanken die Benzin-konzentrationen auf 30 bis 55% der ursprünglichen Werte (Spalte (K II/K I) der Tabelle II). Nach Weglassen der N-Zusätze stiegen die Konzentrationen rasch wieder an und erreichten wieder Werte zwischen 78 und 102% (K III/K I), Tabelle II) der Anfangskonzentrationen; d.h. die Mitverarbeitung der Basen über den Spaltkontakt bewirkte zwar ein Absinken der Spaltung, aber nicht eine Schädigung der Aktivität des Kontaktes. Des weiteren sind in die Tabelle

noch die Werte K IX/K III aufgenommen. Das Mittel aus K II/E I und K II/K III (das ist das Verhältnis der Benzinkonzentration bei Zusatz von Stickstoff gegenüber dem Mittel aus den Benzinkonzentrationen der Perioden vorher und hinterher) ist ein Maß für den spalthemmenden Einfluss der jeweils verwendeten Stickstoffverbindung.

Es gelang nicht, System in diese Zahlen zu bringen. Bei Betrachtung der Molekulargewichte zeigt sich, daß wohl dem geringsten Molekulargewicht die geringste, dem höchsten Molekulargewicht die höchste spalthemmende Wirkung zukommt. Jedoch ordnen sich die anderen Zahlen, besonders Dibutylamin und Anilin, hier nicht gut ein. Auch auf Grund des chemischen Charakters der Stickstoffverbindung ist keine Ordnung der Zahlen zu erreichen. Es ist aber immerhin bemerkenswert, dass die Heterocyklen nicht einen spalthemmenden Einfluss haben als Verbindungen mit N in der Seitenkette.

Der Kontakt 8797 scheint noch etwas stickstoffempfindlicher zu sein als Kontakt 6454.

In Anbetracht der beobachteten relativ geringen spalthemmenden Wirkung des Stickstoffs in B-Produkten aus Stein- und Braunkohlenschwefelölen wäre es noch wünschenswert, einige Versuche mit naphthenischen N-Verbindungen (Typ Hexahydroanilin) bzw. mit gesättigten Heterocyklen (Typ Pyrrolidin, Piperidin usw.) durchzuführen. Die Stickstoffverbindungen stellten Herr Dr. Bueren und Dr. Wittmann zur Verfügung.

Two Papers on the Effect of Nitrogen Contents on
the Splitting Properties.
From Dr. Pier's Files

W. N. Sternberg
June 1947

1. EFFECT OF ADDED NITROGEN COMPOUNDS ON THE SPLITTING
OF MINERAL OIL AND GASOL OVER 6434 CATALYST.

High Pressure Experiments
Louisa, 558

April 19, 1943

Summary

It has been found in the study of the effects of nitrogen of the oils upon their splitting properties, that the prehydrogenated brown coal and bituminous coal middle oils from low temperature carbonization were still readily hydrogenated with a considerably higher nitrogen contents, than the prehydrogenated middle oils from bituminous coal tar or from bituminous coal or brown coal liquefaction products. The assumption was here made, that the nature of the nitrogen products exerted some influence.

In order to get an insight into this question, a number of splitting tests were run under strictly comparable conditions, but with the addition of certain amounts of nitrogen in the form of different compounds (dibutylamine, aniline, n-dimethyl aniline, methyl naphthyl amine, pyrrol, pyridine and quinoline). No naphthenic nitrogen compounds or saturated heterocyclic compounds have so far been tried.

The differences in the specific splitting interfering-action was so slight, that the effects mentioned above could not be attributed to the individual nitrogen-compounds.

/s/ Günther.

..... The conditions under which the effects of nitrogen were studied were as follows:

Type of converter: 50 ml converter with upward flow
Catalyst: 6434 T pills, 50 mls = 40 g.
Pressure: 250 atm gas (= abt 245 atm H₂)
Temperature: 19 mv = 373° C
Thruput: 1.5 kg oil/li catalyst/hour = 75 g/hr.
Gas : oil: 2.67 m³/kg = 200 li/hr.
Oil: Redistilled P 1203 gasol, -325° C (Bruchsäl)
produced 8/25/42
Additions: 0.75% CS₂, 0.015 % N in the form of the com-
pound studied.

The following organic nitrogen compounds have been studied: dibutyl amine; aniline; methyl naphthaline; pyrrol; pyridine; quinoline; i.e. aliphatic nitrogen compounds, aromatic nitrogen compounds with the N atom in the ring, and unsaturated heterocyclic nitrogen compounds; but not naphthenic and saturated heterocyclic compounds.

936a

The tests were always first run for 2 - 3 days without the addition of the nitrogen compounds. In the individual tests 64; 62; 63; 66; 67, 69 and 67% -150° gasoline were obtained in the catchpot. These results were in good agreement among themselves.

~~As a continuation of the above tests, the compounds of nitrogen were added~~ to the starting product, and the catchpot was tested daily for the next 5 days for its content in the -150° fraction. After these five days, the addition of nitrogen was again suspended, and the gasoline determinations made in the production for the next three or four days. The results are entered in table I and evaluated on Table II. The N compounds are arranged in the table in the sequence: aliphatic N compounds, aromatic amines of increasing molecular weight, unsaturated heterocyclic compounds of increasing molecular weight. Towards the end a test was run with the 8797 catalyst (terrena- FeF_3) with the addition of aniline. The addition of nitrogen compounds caused a reduction of the amounts of gasoline produced to 30 - 55% of the original value (Column K II/K I, table II). The concentrations rapidly increased after suspending the addition of nitrogen, and again reached the values between 78 and 102% (K III/K I, table II) of the original concentration; i. e. while the bases present with the splitting catalyst did result in a reduced amount of splitting, no harm was done to the catalyst. In addition, the values K II/K III are also given in the table. The average of K II/K I and K II/K III (i.e. the ratio between the gasoline concentration during the periods before and after the addition) is a measure of the interference with splitting of the nitrogen compounds used.

Attempts to systematize the information were unsuccessful. When examining molecular weights, we do notice, that substances with the lowest molecular weight have the least splitting-inhibiting action, those with the highest molecular weights the greatest. Other values, however, in particular dibutyl amine and aniline do not occupy their proper places. Neither can any system be obtained by arranging the compounds by their chemical characteristics. It is however worthy of notice, that the heterocyclic compounds do not have the same splitting-inhibiting action as the compounds with nitrogen in the side chains.

The catalyst 8797 seem to be somewhat more sensitive to nitrogen, than 6434.

In view of the relatively low splitting-inhibiting action of nitrogen on the B products from the bituminous and brown coal low temperature carbonization tars, it might be desirable to run some tests with naphthenic nitrogen products (of the hexahydroaniline type), also with saturated heterocyclic compounds (pyrrolidine, piperidine, etc.). Dr. Bueren and Dr. Wittmann supplied us with the nitrogen compounds.

Table 1

Splitting of Benzene Gasol. over the catalyst 6434 with the addition of different nitrogen compounds.

Feed during the period of addition of compounds of nitrogen	P 1203 Gasol. alone				F 1203 Gasol. + added bases						Again P 1203 Gasol. alone					
	Concentration K I				Concentr. K II on 5th day						Concentr. K III on last day					
	1.	2.	3.	4.	1a	1b	2.	3.	4.	5.	6.	1.	2.	3.	4.	5.
P 1203+0.140% Dibutylamine	59	64	-		49	46	38	27	32	38		-	66	65	-	
P 1203+0.100% Aniline	59	62	62		56	43	38	23	22	19		28	45	43	54	
P 1203+0.130% N-Dimethylaniline	58	66	63		56	37	36	28	27	23		46	53	53	55	
P 1203+0.157% Methyl-naphthylamine	66	66	-		67	71	66	44	28	19		42	56	58	-	
P 1203+0.072% Pyrrole	67	68	-		64	69	47	34	36	38		43	46	53	50	52
P 1203+0.085% Pyridine	58	69	69		57	36	30	26	30	26		39	60	60	64	
P 1203+0.140% Quinoline	58	71	-		66	55	31	29	24	24		38	61	62	-	
P 1203+0.100% Aniline w. catalyst 8797	50	57			47	28	18	19	17	17		28	50	50	-	

936c

T-353-1

Table II
Evaluation of Results Tabulated in Table I

Nitrogen compound added	Mol. Weight	Caroline concentration in catchpot		at end of test alone	KII K I	KII K I	Average	KII K I
		at start of test alone	at end of test period with addition of nitrogen compound					
0.140% Dibutylamine	129	64	35	65	55	54	55	102
0.100% Aniline	93	62	20	54	32	37	35	87
0.130% N-Dimethylaniline	121	63	24	55	38	44	41	87
0.157% Methylnaphthylamine	157	66	20	58	30	25	33	88
0.072% Pyrrole	67	67	36	52	54	69	62	78
0.085% Pyridine	79	69	28	64	41	44	43	93
0.140% Quinoline	129	67	24	62	36	39	38	93
0.100% Aniline (catalyst 8797)	93	57	17	50	30	34	32	88

9362

Vapor Phase III
Translaté

19. April 1943 Gch-Wtm/Fo

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Einfluss des Stickstoffgehaltes auf die Benziner-
barkeit und Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

T-353-2.

Unter den Faktoren, die die Benzinerbarkeit eines
Mittelöles bedingend sind, ist der Stickstoffgehalt dieses Öles
von großer Bedeutung. Als Maß für die "Benzinerbarkeit" eines
Öles haben wir die Konzentration an bis 150°C siedender Anteile
am Appariergerüst gewählt, die unter bestimmten Versuchsbedingungen
erhalten wird. Diese Versuchsbedingungen sind:

- Öltyp: 50 cc-Öle mit 10% Stickstoffgehalt
- Kontakt: 10 min bei 100°C
- Druck: 100 mm Hg bei 245 mm H₂-Partiell-
druck
- Flussrate: 1,5 g/h
- Öltemp.: 100°C
- Stickstoffgehalt: 0,1 bis 10,0 %
- Temperatur: 150°C

Als Maß für die Benzinerbarkeit und den Stickstoffgehalt
Temperatur wird die Konzentration an bis 150°C siedender
Anteile am Appariergerüst (bei 100°C) als erhaltene Konzentration
angenommen (bei 150°C wird die Konzentration abgelesen).

$$\text{Benzinerbarkeit} = \frac{\text{Stickstoffkonzentration}}{2 (\text{Temp.} - 19,5)}$$

Die Benzinerbarkeit über 50 bezeichnet man als gut.

Auf Abbildung 1 und 2 ist die Benzinerbarkeit vieler
Öle in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt dargestellt. Während
bei niedrigen Stickstoffgehalten die Benzinerbarkeit abnimmt,
kann diese als Ursache für die Benzinerbarkeit zu der
Benzinerbarkeit erkannt werden. Folgende Tabelle zeigt:

Stickstoffgehalt (Menge in g)	Benziner- barkeit
0,0 bis 1,0	55 - 60
1,0 " 2,0	50 - 60
2,0 " 3,0	35 - 55
3,0 " 5,0	30 - 60
5,0 " 10,0	20 - 55
10,0 " 15,0	5 - 40
über 15,0	0 - 20

214351

55

77

Die Angaben der Werte (ausführliche Diagramme) sind nicht
aufgeführt:

1) Die im Diagramm eingezeichnete sind vereinfachte Aus-
wertungskurve (mit Sauerstoffleuchtstoffunterzug,
Sauerstoffentzündung, Brennstoffwertbestimmung,
Erdöl-A-Mittelteil, Dampfdruckkurve mit Radiostille-
ausbau, -Grad-Rück, -Werte und DHD-Feststoffe,
Werte über Stoff- und Wassergehalt, da für
eine Vergleichsrechnung entsprechende Werte heraus
zuheben.)

2) Die im Diagramm eingezeichnete sind vereinfachte Aus-
wertungskurve (mit Sauerstoffleuchtstoffunterzug,
Sauerstoffentzündung, Brennstoffwertbestimmung,
Erdöl-A-Mittelteil, Dampfdruckkurve mit Radiostille-
ausbau, -Grad-Rück, -Werte und DHD-Feststoffe,
Werte über Stoff- und Wassergehalt, da für
eine Vergleichsrechnung entsprechende Werte heraus
zuheben.)

3) Die im Diagramm eingezeichnete sind vereinfachte Aus-
wertungskurve (mit Sauerstoffleuchtstoffunterzug,
Sauerstoffentzündung, Brennstoffwertbestimmung,
Erdöl-A-Mittelteil, Dampfdruckkurve mit Radiostille-
ausbau, -Grad-Rück, -Werte und DHD-Feststoffe,
Werte über Stoff- und Wassergehalt, da für
eine Vergleichsrechnung entsprechende Werte heraus
zuheben.)

4) Die im Diagramm eingezeichnete sind vereinfachte Aus-
wertungskurve (mit Sauerstoffleuchtstoffunterzug,
Sauerstoffentzündung, Brennstoffwertbestimmung,
Erdöl-A-Mittelteil, Dampfdruckkurve mit Radiostille-
ausbau, -Grad-Rück, -Werte und DHD-Feststoffe,
Werte über Stoff- und Wassergehalt, da für
eine Vergleichsrechnung entsprechende Werte heraus
zuheben.)

Sauerstoffleuchtstoffunterzug, Sauerstoffentzündung,
Brennstoffwertbestimmung, Erdöl-A-Mittelteil,
Dampfdruckkurve mit Radiostilleausbau, -Grad-Rück,
-Werte und DHD-Feststoffe, Werte über Stoff- und
Wassergehalt, da für eine Vergleichsrechnung
entsprechende Werte heraus zuheben.

Kohlenstoff	0,841
Wasserstoff	0,111
Sauerstoff	0,041
Stickstoff	0,007

Die im Diagramm eingezeichnete sind vereinfachte Aus-
wertungskurve (mit Sauerstoffleuchtstoffunterzug,
Sauerstoffentzündung, Brennstoffwertbestimmung,
Erdöl-A-Mittelteil, Dampfdruckkurve mit Radiostille-
ausbau, -Grad-Rück, -Werte und DHD-Feststoffe,
Werte über Stoff- und Wassergehalt, da für
eine Vergleichsrechnung entsprechende Werte heraus
zuheben.)

Die im Diagramm eingezeichnete sind vereinfachte Aus-
wertungskurve (mit Sauerstoffleuchtstoffunterzug,
Sauerstoffentzündung, Brennstoffwertbestimmung,
Erdöl-A-Mittelteil, Dampfdruckkurve mit Radiostille-
ausbau, -Grad-Rück, -Werte und DHD-Feststoffe,
Werte über Stoff- und Wassergehalt, da für
eine Vergleichsrechnung entsprechende Werte heraus
zuheben.)

Die im Diagramm eingezeichnete sind vereinfachte Aus-
wertungskurve (mit Sauerstoffleuchtstoffunterzug,
Sauerstoffentzündung, Brennstoffwertbestimmung,
Erdöl-A-Mittelteil, Dampfdruckkurve mit Radiostille-
ausbau, -Grad-Rück, -Werte und DHD-Feststoffe,
Werte über Stoff- und Wassergehalt, da für
eine Vergleichsrechnung entsprechende Werte heraus
zuheben.)

Die Diagen-Metaphase liefert ebenfalls keine brauchbaren Werte, da infolge verschiedener Kristallisationsbedingungen in diesen verschiedenen Formen nach Drucklösung und Aufpolieren auf Treiben und außerdem in vielen Ölen sicher nicht diagenetischer Stickstoff vorhanden ist.

Im Januar 1941 hat uns Leuna eine die "Pasenszahl" bezeichnete Methode mitgeteilt. Die darnach erhaltenen Werte zeigen eine gänzlich konstante Übereinstimmung mit der Passivierungszahl. Die Vorschritt zur "Pasenszahl" ist folgende:

500, 1000 oder 2000 cm³ des zu untersuchenden Produktes werden in Scheidetrichter 5 x mit 10%iger Wasserlösung in 10 Minuten intensiv geschüttelt und zwar verwendet man je 5 g der Säure bezogen auf das zu untersuchende Produkt. Nach Trennung der Flüssigkeit wird die saure Lösung abtropfen gelassen. Die 6 Ausflüsse werden in einem Destillierkolben gesammelt, der dann in eine Ammoniak-Desulfidationsvorrichtung abgeleitet wird. Ammoniak und organische Basen werden abgezogen und die Säurelösung stark alkalisch gemacht. Flüssigkeit wird abgeleitet und die Vorlage mit 20 g Soda die Vorlage.

Nach Entfernen des Ammoniaks wird die Vorlage mit 70 g Natriumacetat versetzt. Nach Erhitzen auf 100°C wird die Vorlage mit 5 g Soda versetzt und die Vorlage mit 10 g Soda versetzt.

Die Vorlage wird mit 10 g Soda versetzt und die Vorlage mit 10 g Soda versetzt.

$$\frac{2,5 \cdot 1,7}{3,5} = 1,214 \text{ NH}_3 + \dots$$

Die Vorlage wird mit 10 g Soda versetzt und die Vorlage mit 10 g Soda versetzt.

Diese Methode wurde schon früher bestimmt und Stickstoff in Metallen verwendet. Man sieht also, dass auch bei dieser Methode Stickstoff vorhanden ist.

Um die Reproduzierbarkeit zu zeigen, wurden diese Analysen von Mittelöl, Dieselöl, Dieselöl "Kerosin" bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

- 1) Steinkohleverflüchtungsprodukt (Mittelöl über 700°C von J. J. (mit A bezeichnet: stickstofffrei))
- 2) Braunkohle-Gasöl 180-350°C (mit M bezeichnet: mittlerer Stickstoffgehalt)
- 3) Kerosin-Gasöl (mit R bezeichnet: stickstofffrei)

Die in der Messung erhaltenen Werte sind die folgenden sind folgende:

zeigt den charakteristischen Unterschied zwischen der Titrationskurve einer sauren und einer basischen Substanz. Eine saure Substanz wird durch eine basische Substanz titriert, eine basische Substanz durch eine saure Substanz. In der Titrationskurve einer sauren Substanz tritt ein scharfes Minimum bei der Äquivalenzstelle auf, bei der die freie Hydroxydionkonzentration gesteuert ist. In diesen Fällen sind die

von einem bestimmten Punkt aus, in dem die Titrationskurve des Systems eine scharfe Änderung erfährt, die durch die charakteristische Bestimmung der Äquivalenzstelle erfolgt.

In die Titrationskurven von Basensubstanzen, wenn diese saure Substanzen sind, tritt ein scharfes Maximum bei der Äquivalenzstelle auf. Diese Kurven sind durch die charakteristische Behandlung von sauren Substanzen mit basischen Substanzen zu erklären. Die charakteristische Kurve eines sauren Systems ist die gleiche wie die einer basischen Substanz.

Die Titrationskurve einer sauren Substanz mit einer basischen Substanz zeigt ein scharfes Minimum bei der Äquivalenzstelle. Die Titrationskurve einer basischen Substanz mit einer sauren Substanz zeigt ein scharfes Maximum bei der Äquivalenzstelle.

Die Titrationskurve einer sauren Substanz mit einer basischen Substanz zeigt ein scharfes Minimum bei der Äquivalenzstelle. Die Titrationskurve einer basischen Substanz mit einer sauren Substanz zeigt ein scharfes Maximum bei der Äquivalenzstelle.

Die Titrationskurve einer sauren Substanz mit einer basischen Substanz zeigt ein scharfes Minimum bei der Äquivalenzstelle. Die Titrationskurve einer basischen Substanz mit einer sauren Substanz zeigt ein scharfes Maximum bei der Äquivalenzstelle.

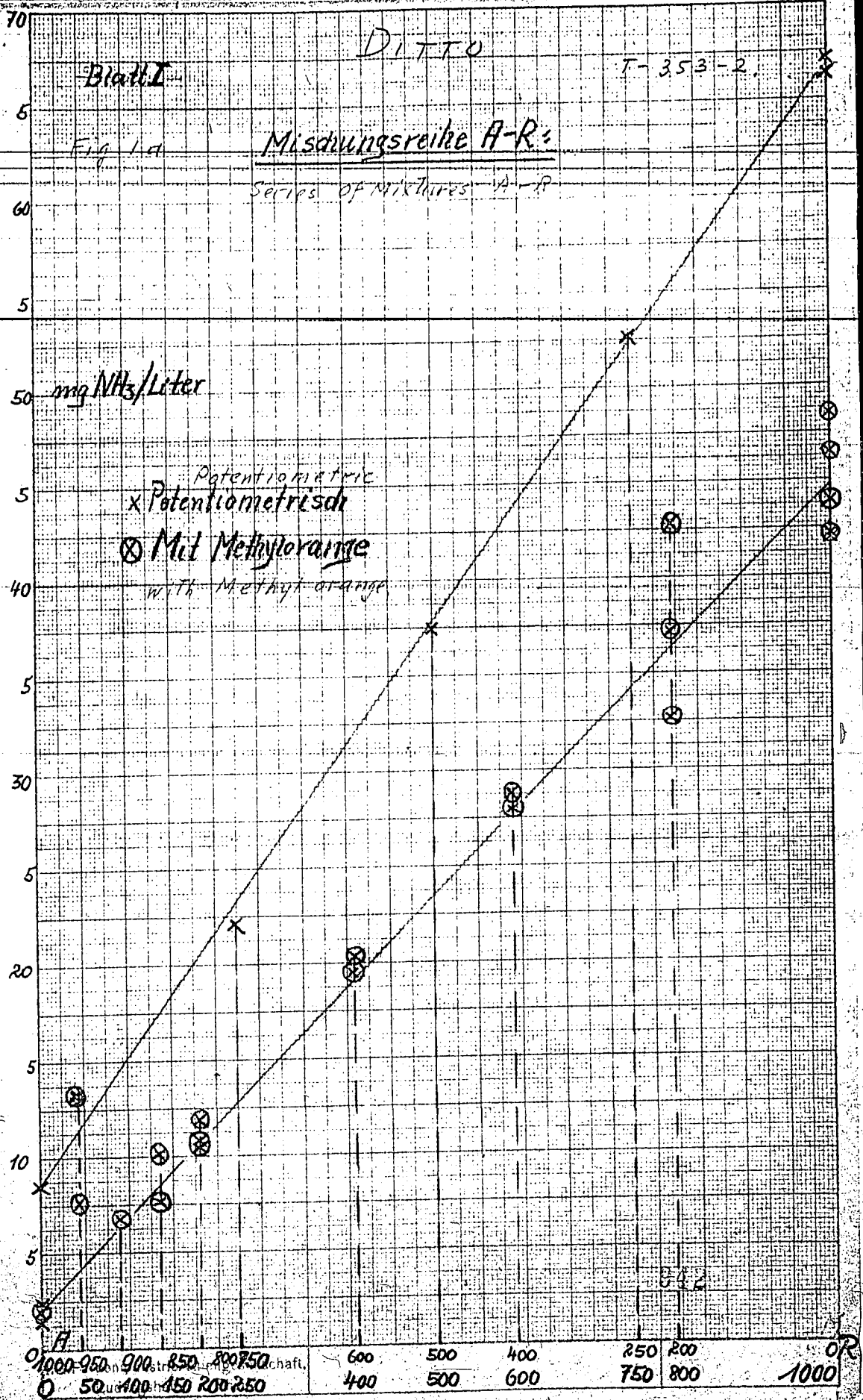
Die Titrationskurve einer sauren Substanz mit einer basischen Substanz zeigt ein scharfes Minimum bei der Äquivalenzstelle. Die Titrationskurve einer basischen Substanz mit einer sauren Substanz zeigt ein scharfes Maximum bei der Äquivalenzstelle.

Die vorgelegten 50 cem $\frac{1}{2}$ Schwefelsture Bräuen nicht genau
abgemessen zu worden, da der Endpunkt der Titration durch $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
geringer ist.

Berechnung: Verbrauche 1 cem $\frac{1}{2}$ NaOH \times 17,0 = Ergebnis
(berechnet als mg $\frac{1}{2}$ /Liter)

Bei stark stickstoffhaltigen Ölen bildet sich häufig
bei der Ausschüttelung mit 10%iger Schwefelsture eine Emulsion,
die sich nicht mehr trennen läßt. Hier hat dieser in allen Fällen
eine Vermischung des zu untersuchenden Öles mit Wasser im
Verhältnis 1 : 3 eine Bestimmung ermöglicht.

Ergebnis: Es wird gezeigt, daß sich mit Hilfe der volumetrischen
Analyse vergleichbare und best. Bestimmungen (Brennstoff-
wert) von Mitteln durchföhren lassen, wobei nur wenig auf
1 mg $\frac{1}{2}$ beschränkt bleiben.

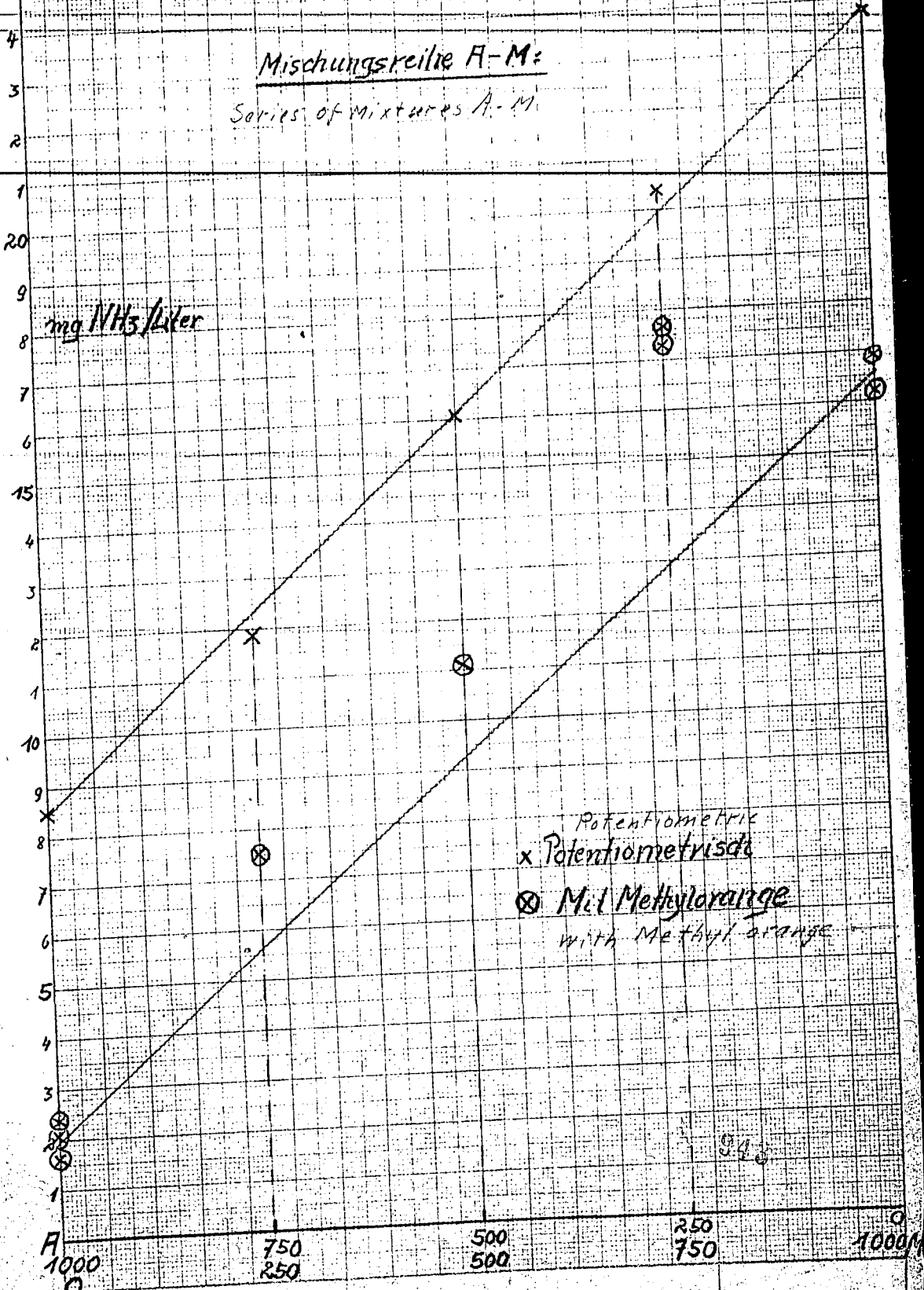


DITTO

Blatt II
Fig. 1-B

T. 353-2

Mischungsreihe A-M:
Series of Mixtures A-M



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Als einer potentiometrischen Titrationskurve läßt sich also die pK_a des Säurebestandteils der zu titrierenden Base er-
rechnen, oder umgekehrt läßt sich bei bekannter pK_a des Säure-
bestandteils der Base die pK_a des Titrationenstandes und Äquiva-
lenzpunkt errechnen.

Für die in Bild 3 gezeichneten Titrationskurven ist

$c = 10^{-2}$; $\log c = -2$

$K_a = 10^{-10}$

Jahres $K_B = 10^{-10}$

werden mit Hilfe des Indikatorenwertes von $pK_a = 10^{-10}$ lassen sich
mit Indikatoren wie Dimethylgelb, Methylrot oder Tropaeolin OO
unter Anwendung von Vergleichsstellungen in 0,1 N-Säurelösung nach
Bild 3 I bis genau titrieren, während sich

in Säurelösung nur ein pK_a von 10 pK_a erreichen. Damit mit nach
Bild 3 II bis III gezeichneten Kurven übereinstimmend mit Indikatoren
titrieren kann.

Für die in Bild 3 gezeichneten Kurven ist die pK_a der Säure
bestandteile der Base $pK_a = 10^{-10}$ und die pK_a der Base $pK_a = 10^{-10}$.

Die pK_a der Säurebestandteile der Base $pK_a = 10^{-10}$ sind schon im
pH-Bereich der Kurven $pH = 10$ erreicht, der Potentialisierung aus-
drückt sich in der pH der Kurven $pH = 10$ aus. Die pK_a der Base $pK_a = 10^{-10}$
sind schon im pH-Bereich der Kurven $pH = 10$ erreicht, der Potentialisierung aus-
drückt sich in der pH der Kurven $pH = 10$ aus.

Handwritten notes:
pH-Wert
Lauge

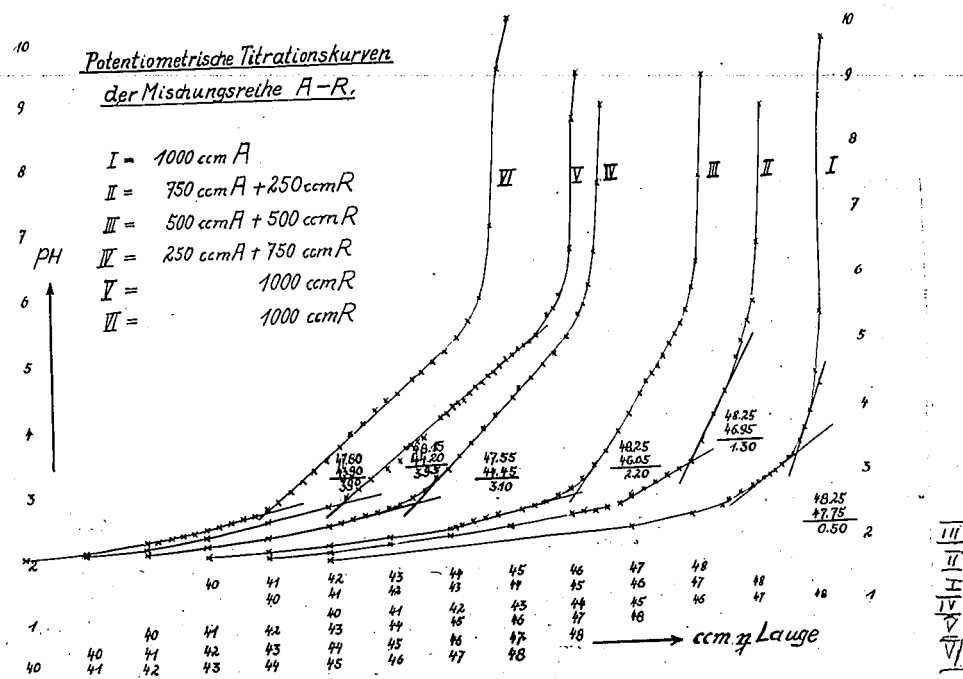
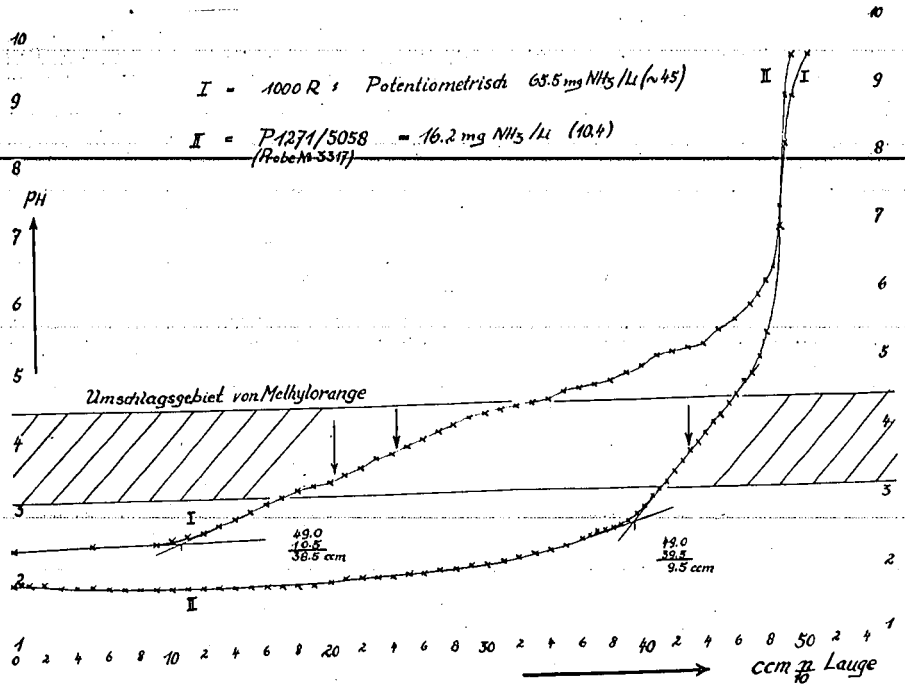


Bild 4

N a 614

944

Die potentiometrische Titration der in der Vorlage genannten
 Base gibt über die wesentlichen Ursachen der oben erwähnten
 Erscheinungen Aufschluss. Im Bild 5 ist der Verlauf der Titration
 einer von 1000 R - aufgegebenen Mol und 0,001 M NaOH-Lösung mit einer

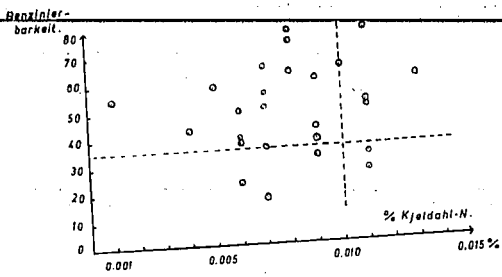


Bei einem $\frac{V}{V_0} = 1$, liegt nicht eine starke Freisetzung
 statt, die höher als die Äquivalenz ist. Die
 Kurve zeigt, dass bei Äquivalenz die pH-Werte
 entsprechend den mit Methylorange als Indikator
 einer Titration zu erwarten sind.
 Der Verlauf der Kurve zeigt, dass bei Äquivalenz
 ein Anstieg der pH-Werte zu erwarten ist, der
 durch die Freisetzung von Ammoniak bedingt ist.
 Die Kurve zeigt, dass bei Äquivalenz die pH-Werte
 entsprechend den mit Methylorange als Indikator
 einer Titration zu erwarten sind.

Die Äquivalenz ist durch die Gleichung $V = V_0 \cdot \frac{c_1}{c_2}$
 gegeben, wobei V das negative log der Ammoniak-Konzentration der
 Base, c_1 die Ammoniak-Konzentration der

Abbildung 1. Beziehung zwischen Benzinerbarkeit und N-Gehalt nach Kjeldahl.

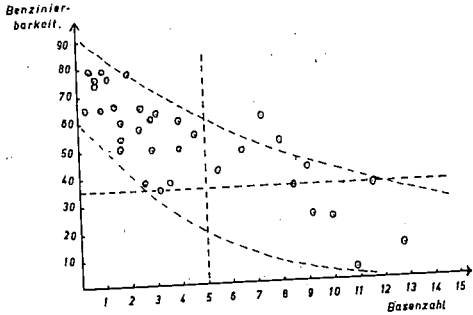
Benzinerbarkeit von Ölen in Abhängigkeit von deren N-Gehalt nach Kjeldahl.



8

Abbildung 1.

Benzinerbarkeit von Ölen in Abhängigkeit von deren Basenzahl.



9

Abbildung 2.

Die folgende Tabelle vermittelt die in beiden Mischungsreihen enthaltenen Anteile:

Mischungsreihe A-B:

Angegebener Öl	Gewundene "Basenzahl" in mg NH_3/Li	Theoret. Wert	Abweichung v. theor. Wert
1000 com B	67,1; 66,5	67,1	0,6
750 com B + 250 com A	82,7	82,7	0,2
500 com B + 500 com A	87,4	87,4	1,0
250 com B + 750 com A	82,1	82,1	-
1000 com A	86,0	86,0	-

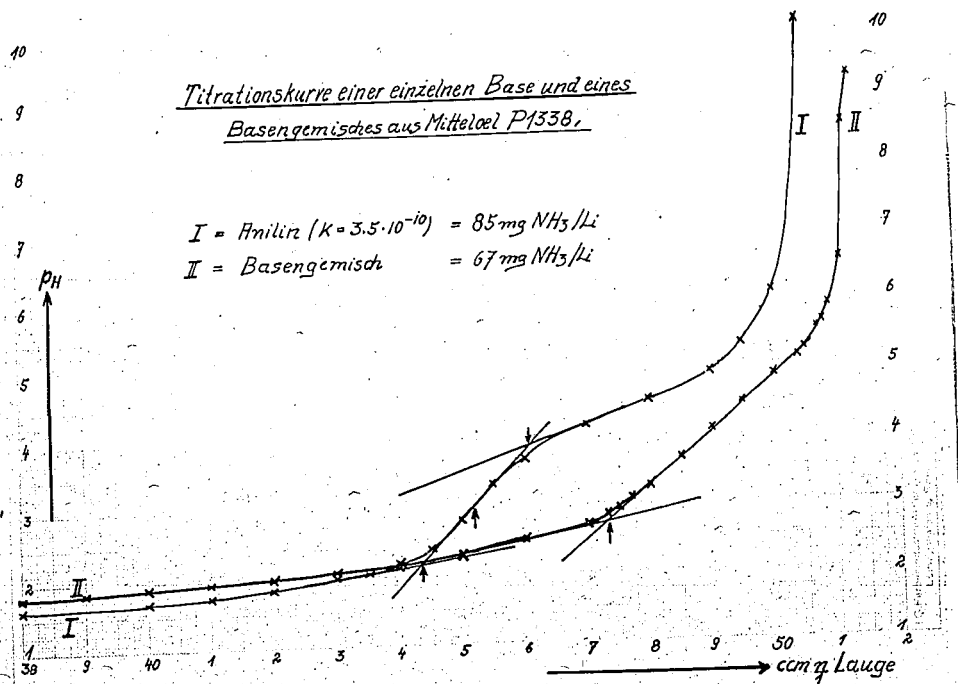
Mischungsreihe C-D:

Angegebener Öl	Gewundene "Basenzahl" in mg NH_3/Li	Theoret. Wert	Abweichung v. theor. Wert
1000 com C	86,8	86,8	0,6
750 com C + 250 com D	82,1	82,1	0,1
500 com C + 500 com D	87,5	87,5	0,2
250 com C + 750 com D	82,0	82,0	-
1000 com D	86,0	86,0	-

Die Kurve zeigt die pH-Werte der einzelnen Basen und des Basengemisches aus Mittelöl P1338. Die Kurve zeigt die pH-Werte der einzelnen Basen und des Basengemisches aus Mittelöl P1338. Die Kurve zeigt die pH-Werte der einzelnen Basen und des Basengemisches aus Mittelöl P1338.

Titration curve of a single base and a mixture of bases from m.o. P1338

II mixture of bases



N 017

347

EFFECT OF THE NITROGEN CONTENTS ON THE SPLITTING PROPERTIES
AND THE DETERMINATION OF THE NITROGEN CONTENT

High Pressure Experiments
Leuna, 558

April 19, 1943.

The nitrogen content is one of the factors affecting the splitting properties of the middle oils. We have selected the concentration of the fraction boiling -150° as a measure of the splitting properties of an oil, benzinated under some specific experimental conditions. These experimental conditions were as follows:

Type of converter	50 ml. converter with upward flow.
Catalyst:	6.34 T pills, new catalyst.
Pressure:	250 atm = abt 245 atm partial pressure of H_2
Thruput:	1.5 kg/11 catalyst/hr = 75 g/h.
Gas : oil	2.67 m ³ /kg = 200 l1/hr
Sulfur addition to oil:	0.75% CS_2
Temperature:	set to obtain about 5% gasoline -150° in the catchpot.

The splitting property is then obtained from the concentration found and the temperature by dividing the concentration by 1.2 for every 1/2 mv above 19.5 mv (or multiplying by 1.2 for every 1/2 mv below 19.5 mv).

$$\text{Splitting property} = \frac{\text{gasoline concentration}}{1.2^{2x(\text{temp.} - 19.5)}}$$

We consider splitting property above 50 as good.

Fig. 1 and 2 show the splitting property of a number of oils in relation with the analytically obtained Kjeldahl nitrogen values, or the so-called "basicity". No regularities could be observed in the Kjeldahl nitrogen, but the basicity values do nevertheless permit us to recognize some relation to the splitting property. The following figures were obtained:

Basicity (methyl orange)	Splitting property.
0.0 to 1.0	65 - 80
1.0 - 2.0	50 - 80
2.0 - 3.0	35 - 65
3.0 - 5.0	30 - 60
5.0 - 8.0	20 - 55
8.0 - 15.0	5 - 40
over 15	0 - 20

The scattering of the results (width of the band in the diagram) follows from:

1) The oils included in the diagram are of the most diverse origin (high temperature coking tar, bituminous coal liquefaction oil, brown coal liquefaction oil, petroleum A middle oil, liquid phase middle oil from petroleum distillation, cracking residues and DHD residues, but not low temperature carbonization oils of bituminous or brown coals, because somewhat different relationships exist for the prehydrogenation of the latter).

9.47a

2) The oils differ occasionally greatly in their boiling point curves, especially the boiling end point, aniline point, phenol content, and proportion of unsaturated.

3) Limits of reproducibility of a splitting property test.

4) Limits of errors of the analytical determination of basicity.

On the strength of the experimental material obtained in small scale runs at Ludwigshafen we consider basicity a suitable factor to evaluate the splitting properties of an oil, in line with other analytical data, such as the aniline point, phenols, etc. It may also be used for the control of efficiency of prehydrogenation.

Different methods have been proposed for the determination of the nitrogen content of oils, none of which have proved acceptable, except a modification of a method developed in Leuna.

Kjeldahl and Dumas methods for the determination of nitrogen in middle oils give no concordant results. The scattering of the nitrogen values with them is way outside the permissible limits. Thus, in pure cogasine (Fischer-Tropsch diesel oil) the following values have been obtained, all the samples being taken from the same flask:

Kjeldahl method:	0.006% N
	0.011% N
Dumas method:	0.071% N
	0.140% N.

It must be borne in mind in this connection that pure cogasine is a nitrogen-free synthetic product.

The values obtained by both methods fluctuate by 50%, and moreover, the values obtained by Dumas' method are some 10 times higher than obtained by the Kjeldahl. The scatterings in the Dumas method are occasioned by a higher blank value, necessitated by a larger weight of the sample, while in the Kjeldahl method the catalyst fails with the necessarily large samples used, which results in a variation in the losses of nitrogen.

The ter Meulen method is inapplicable to the determination of nitrogen in middle oils, because the middle oils are partially cracked during the determination, and some of the nitrogen fails to become hydrogenated. It can not be used for readily and completely volatile substances.

Neither does the diazo method give usable results, because different dyes are formed after diazotization and developing because of the different constitution of the bases to be determined; moreover, no diazotizable nitrogen is probably present in many of the middle oils.

Leuna has informed us in January 1941 of a method for the determination of "basicity". Values obtained by this method are in a substantially better agreement with the splitting property. The directions for the determination of "basicity" by the Leuna method is as follows:

500, 1000 or 2000 mls of the substance to be tested are shaken 6 times for 10 minutes in a separatory funnel with 10% sulfuric acid, using 5% of the

947h

acid, referred to the product tested. After the separation of the layers, the acid layer is drawn off. The six extracts are collected in a distilling flask, which is connected to an ammonia distillation outfit. Ammonia and organic bases are then steam-distilled from a solution made strongly alkaline with sodium hydroxide, and the distillate received in N/10 acid.

When the distillation is complete, the acid in the receiver is titrated with N/10 NaOH, using methyl orange as an indicator. The acid consumed represents the total organic bases and ammonia present in the substance.

Calculations: Used: 500 mls substance
 5.5 mls N/10 acid.
$$\frac{5.5 \times 1.7}{0.5} = 18.7 \text{ mg (NH}_3 \text{ + organic bases), calculated as}$$
$$\text{mg NH}_3\text{/liter}$$

This method therefore includes only the basic nitrogen of the middle oils.

Since the receipt of the directions, the method has been used for the determination of nitrogen in the middle oils, but the results obtained by this method were also scattered.

We may show the reproducibility of the results obtained on two series of mixtures of middle oils, the basicity of which was determined. The starting oils were:

1. Coal liquefaction middle oil prehydrogenated over 78&6 W (designated A. Nitrogen-poor).
2. Bruchsalsol gasol 180 - 330° C (marked M; intermediate N content).
3. Teitbrook gasol (marked R; high in nitrogen).

The two tables below give the values found in the determination of a series of mixtures:

947c

I. Series of Mixtures.

Oil Used	"Basicity" found, mg NH ₃ / 11	Theor. aver.	Pract. aver.	Average Deviations from the average
1000 mls R	48.6; 46.6; 43.9; 42.2; 42.0	44.7	44.7	2.4
800 mls R + 200 mls A	32.7; 37.1; 42.8	36.2	37.5	3.3
600 mls R + 400 mls A	28.9; 28.9; 28.1	27.6	28.6	1.0
400 mls R + 600 mls A	19.6; 20.3; 19.6	19.1	19.8	0.7
200 mls R + 800 mls A	10.9; 11.9; 10.7	10.5	11.2	0.7
150 mls R + 850 mls A	10.2; 7.7	8.4	8.9	2.3
100 mls R + 900 mls A	6.8; 7.7	6.3	6.8	0.5
50 mls R + 950 mls A	13.4; 7.7	4.2	10.7	6.3
1000 mls A	2.4; 2.1; 1.6	2.0	2.0	0.3

II. Series of Mixtures.

1000 mls M	16.2; 16.9	16.6	16.6	0.3
750 mls M + 250 mls A	17.3; 17.7	13.0	17.5	4.5
500 mls M + 500 mls A	11.1	9.3	11.1	1.8
250 mls M + 750 mls A	7.5	5.7	7.5	1.8
1000 mls A	2.1; 2.4; 1.6	2.0	2.0	0.3

The "basicity" of the two series of mixtures should theoretically be located on a straight line. The two curves (sheets I and II) give the deviations from the theoretical values.

947d

The potentiometric titration of the bases in the distillate gives information on the principal causes of the scattering of results mentioned above. Fig. 3 presents the course of titration of 1000 R, as well as the titration curve of the coal liquefaction middle oil of Scholven. The two curves have the same in common:

1. A strong change in the slope is found at pH 2.5, which is certain to have been caused by an equivalence of the acid and base. The point of equivalence is therefore considerably different from the point of inversion of methyl orange, and when titrating with methyl orange as indicator, only part of the bases are indicated. The arrows drawn in Fig. 3 represent the titration values obtained in titration with methyl orange.

2. The curve does not represent the titration of a single weak base with a strong acid, but of a mixture of bases present.

The law of mass action gives the following relationship for the equivalent point of a weak base and a strong acid:

$$\text{pH}_{\text{equivalent}} = 7 - 1/2 \text{pB} - 1/2 \log c$$

where pB is the negative log. of the dissociation constant of the base K_B , and c the total salt concentration.

Potentiometric titration permits therefore the calculation of the dissociation constant of the base, or, conversely, when the dissociation constant is known, the concentration of the hydrogen ion at the equivalent point can be calculated.

For the titration shown in Fig. 3,

$$c = 10^{-2}; \log c = -2$$

$$\text{pH} = 2.5$$

$$\text{and } K_B \text{ is therefore } 10^{-11}.$$

Bases with a dissociation constant of $K_B = 10^{-10}$ can be titrated with indicators like dimethyl yellow, thymol blue or Tropeolin OO using a N/1 acid solution, with an accuracy of about 1%, while with a N/10 acid solution the errors made will amount to 10%. Bases with still smaller dissociation constants can therefore no longer be titrated with indicators.

The middle oil bases must therefore be titrated potentiometrically with N/1 acid, because with N/10 acids the equivalent point is located almost in the pH range of the dilute acid, and the change in the potential becomes very slight. The two series of mixtures were therefore titrated potentiometrically with N/1 acid. Fig. 4 shows the titration curves with the mixture series A-R.

The table below averages the values found in the two series of mixtures:

947e

Series of mixtures A-R

Oil used	"Basicity" found, mg NH ₃ /li	Theoretical Value	Deviation from theoretical value.
1000 mls R	67.1; 66.3	-	-
750 mls R + 250 mls A	52.7	52.1	0.6
500 mls R + 500 mls A	37.4	37.6	0.2
250 mls R + 750 mls A	22.1	23.1	1.0
1000 mls A	8.5	-	-

Series of Mixtures A-M:

1000 mls M	23.8	-	-
750 mls M + 250 mls A	20.4	19.9	0.5
500 mls M + 500 mls A	16.1	16.2	0.1
250 mls M + 750 mls A	11.9	12.4	0.5
1000 mls A	8.5	-	-

The results agree well among themselves, but it must be remembered that the evaluation of such curves has so far not been done either theoretically or experimentally. Fig. 5 shows the characteristic differences between the titration curve of a single base and the titration curve of a mixture of bases from the gasol Reitbrook. A distinct change in potential (inversion point) is observed in the titration curve of aniline (dissociation constant $K = 3.5 \times 10^{-10}$) which permits a definite determination of the endpoint. 50 mls aniline were taken (N/10) and correspondingly 85 mg NH₃ were found. In the titration of the mixture of bases from P 1338 there is only a change of slope, which permits a comparison between different middle oils.

Three variables enter the titration curve of a mixture of bases, namely the dissociation constants of the individual bases, their relative proportions and their absolute concentrations. A theoretical-mathematical treatment of such titration curves has not so far been done. The experimental investigation of this problem will be continued at the proper time.

We may mention in addition that the endpoint value obtained with a potentiometer are always appreciably higher than obtained by titration with methyl orange. The results obtained potentiometrically and with methyl orange are presented in Figs. 1a and 1b at the end of the article.

DIRECTIONS FOR THE DETERMINATION OF "BASICITY".

The material to be tested is washed three times in a separatory funnel with water (oil : water = 1 : 3). The layers are separated and the material is distilled, collecting the cut from 150 or 180°, to an end point of 325 - 350°, depending on the origin of the oil.

1000 mls of the middle oil are vigorously shaken in a shaking machine 6 times with 50 mls of 10% sulfuric acid for 10 minutes. The acid solution is drawn off after the layers have separated. The six extracts are combined in a distillation flask, which is a part of an ammonia distillation outfit. The solution is made alkaline with sodium hydroxide and the organic bases are distilled over with steam into a receiver containing 50 mls N/1 sulfuric acid. After 30 minutes uniform boiling the distillation is interrupted. The acid in the receiver is back titrated potentiometrically with N/1 sodium hydroxide. It has been found advisable to finish the titration of the last 10 mls of NaOH using

9472

a microburette and adding 0.1 ml at a time to the endpoint if the basicity is up to 100 mg NH₃/li. The electrodes of the potentiometer are antimony and a N/1 calomel electrode. A very sensitive galvanometer with compensation connections is to be used as a zero point indicator (sensitivity about 10⁻⁷ A; i.e. Pełavi). The titration curves are evaluated graphically, by plotting on a system of coordinates the mls NaOH added against the pH readings. The 50 mls N/1 sulfuric acid need not be accurately measured because the endpoint of the titration is characterized by pH = 7. (The basicity is the difference between the volumes of NaOH used at the inversion point and at pH = 7. Translator)

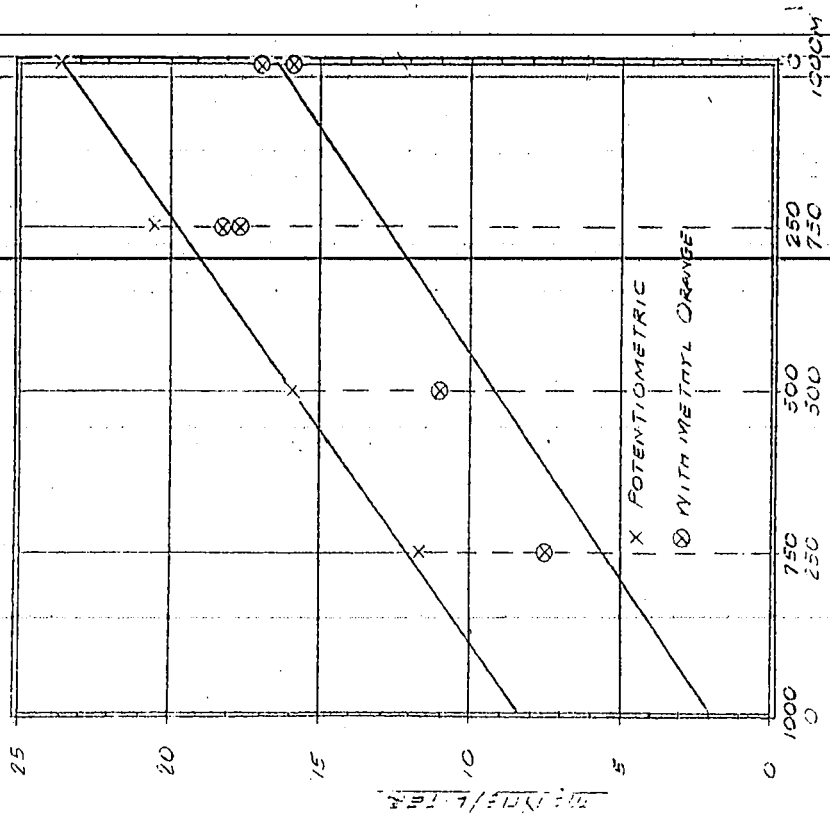
Calculations: mls NaOH used x 17.0 = basicity of solution (in mg NH₃/li)

With high-nitrogen oils an emulsion is frequently formed during shaking with 10% sulfuric acid, which can not be broken. Premixing the oil with n-heptane in proportion of 1 : 3 has been found in every one of the cases encountered to be effective.

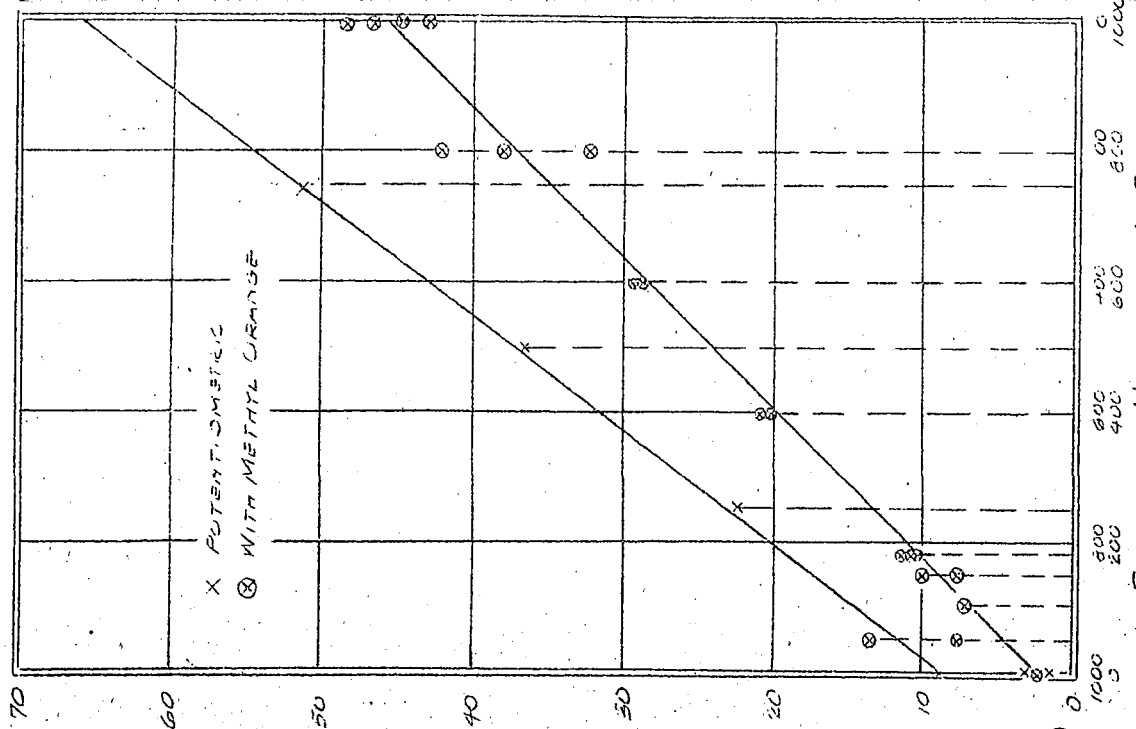
Results: It has been found that potentiometric titration gives comparable results in nitrogen determination ("basicity") in middle oils, with scattering limited to ± 1 mg NH₃.

/flp

947g



SERIES OF MIXTURES A-M
FIG. 1-B



SERIES OF MIXTURES A-R
FIG. 1-A

947 h

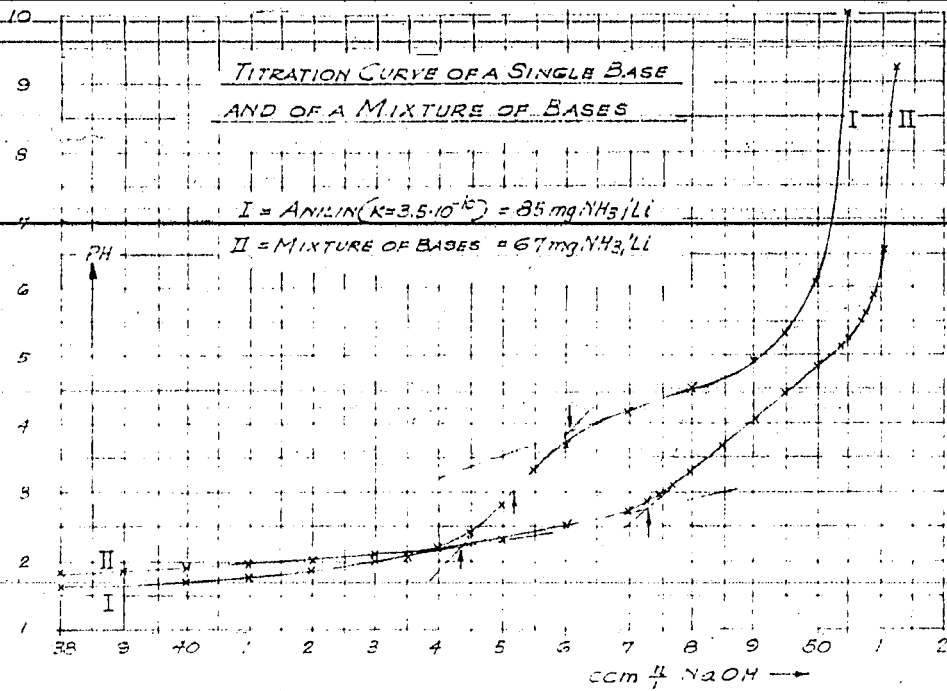


FIG. 5

947a

T-353-2

RELATION BETWEEN SPLITTING PROPERTY OF OILS
AND THEIR KJELDAHL NITROGEN CONTENT

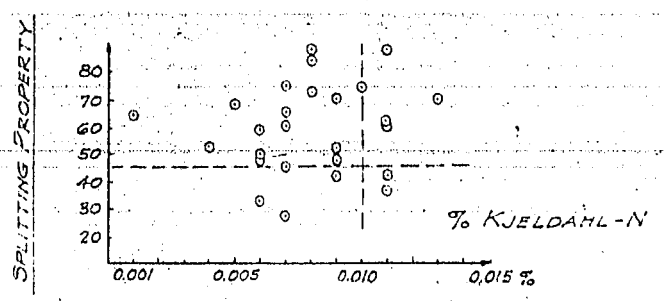


FIG. 1

RELATION BETWEEN SPLITTING PROPERTY OF OILS
AND THEIR BASICITY

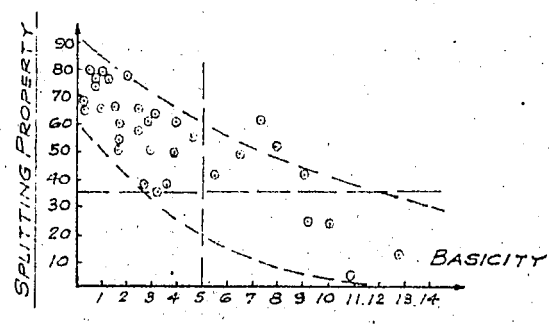


FIG. 2

947j

Hochdruckversuche Lu 906.

Ludwigshafen/Rh., den 3. August 1943.

Dr. Hei./E.

Zurück an

✓ ~~Hammer~~ Dr. Br.

Erste Mitteilung über die Phenol-
gewinnung mit flüssigen Ammoniak
in der Großapparatur Lu 730.

Zusammenfassung.

Durch die Explosionskatastrophe vom 29.7.43 wurde die Phenolgewinnungsanlage vollkommen zerstört.

In Folgenden wird über die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse berichtet soweit es ohne Betriebsunterlagen - die ebenfalls vernichtet wurden - möglich ist.

Aus einem Hydriermittelöl von Galsenberg mit 18 % Phenol wurde ein 86 bis 96 %iges Rohphenol gewonnen. Da das anfallende Neutralöl phenolfrei war und bei dem Verfahren keinerlei Phenolverluste - z. B. durch Oxydation, Ethydroxylierung etc. - eintreten können, dürfen wir annehmen, daß die Ausbeute eine quantitative war.

Über das gewonnene Neutralöl können keine Angaben gemacht werden.

Arbeitsverfahren.

Das Mittelöl wurde in den oberen Teil einer 4 m hohen Kolonne eingeführt (z.B. 5 Ltr. pro Stunde), in welchem flüssiges Ammoniak von unten boporstieg (4 Ltr. pro Stunde). Dabei nahm das flüssige Ammoniak das Phenol quantitativ auf; außerdem nahm die Ammoniumphenolatlösung noch einen gewissen Teil Neutralöl auf. Das beladene Ammoniak, dessen Dichte nicht bestimmt werden konnte, ging am Kopf der Kolonne über, während sich am Fuß der Kolonne phenolfreies Neutralöl ansammelte und abgezogen werden konnte. Die Menge dieses Neutralöls schwankte etwas und betrug durchschnittlich 2,8 Liter.

Die übergegangene Ammoniumphenolatlösung wurde in einer zweiten 4 m hohen Kolonne mit Leichtbenzin gewaschen. Dabei wurde das Ammoniak in den oberen Teil, das Leichtbenzin in den unteren Teil (15 Ltr.) der Kolonne eingeführt. Das Leichtbenzin, dessen Dichte 0,672 betrug, nahm dabei das Neutralöl, das in der Ammoniumphenolatlösung molekular oder wahrscheinlich kolloid gelöst war, fast quantitativ auf

2786

und außerdem noch einen geringen Anteil Phenol (ca. 1 %) und Ammoniak. Seine Dichte stieg dabei auf 0,710 bis 0,720. Es ging am Kopf der Kolonne über und wurde in einem Vorratsgefäß aufgefangen. Durch eine drucklose Destillation wurde es von seinen gelösten Bestandteilen befreit und dann in den Prozess zurückgeführt.

Die Ammoniumphenolatlösung, die vor der Benzolwäsche einen Verdampfungsrückstand mit ca. 40 % Phenol hinterließ, gab nach dem Waschen mit Benzol ein Rohphenol mit 86 bis 96 % Reinphenol.

Die Dichte der gewaschenen Ammoniumphenolatlösung konnte wegen technischer Schwierigkeiten nicht bestimmt werden. Das Produkt sammelte sich am Fuße der zweiten Kolonne an und wurde von da aus in einen Vorratsbehälter geführt. Durch eine Destillation unter Druck wurde das Phenol von Ammoniak befreit; das Ammoniak wurde in den Kreislauf zurückgeführt.

Die Apparatur war 4 Tage in Betrieb. Sie wurde zuletzt mit dem doppelten Durchsatz gefahren (10 Ltr. Öl, 8 Ltr. NH_3 , 30 Ltr. Benzol pro Stunde), ohne daß wesentliche Schwierigkeiten auftraten.

Eine Bilanzierung konnte noch nicht durchgeführt werden.

*guy Kertmann
H. cap*

Phenol Recovery with Liquid Ammonia
By Dr. Heilmann, Ludwigshafen, 3 August 1943

Summary.

The phenol recovery plant was completely destroyed by the explosion on July 27, 1943.

This article is a report on the results obtained to date, as far as this is possible without operating data, which were also destroyed.

From a hydrogenation middle oil from Gelsenberg containing 18% phenol, 86 to 96% concentrated raw phenol was obtained. Since the neutral oil obtained was free of phenol, and no phenol losses can occur in the process, e.g. thru oxidation, dehydroxidation, etc., we may assume that the yield was quantitative.

No data are available on the recovered neutral oil.

PROCESS.

The middle oil entered the top of a column 4m high, e.g. 5 Litr/h, in which liquid ammonia rose from the bottom at the rate of 4 Litr/h. The phenol was quantitatively absorbed by the liquid ammonia. The ammonium-phenolate solution also absorbed a certain portion of neutral oil. The charged ammonia, whose density could not be determined, was carried over at the head of the column, while neutral oil free of phenol accumulated at the bottom of the column and could be drawn off. The quantity of this neutral oil varied somewhat and averaged 2.8 Ltr.

The ammonium-phenolate solution carried over was washed with light gasoline in a second column 4m high, in which the ammonia entered at the top and the gasoline (15 Ltr.) at the bottom. The light gasoline, density 0.672, almost quantitatively absorbed the neutral oil, which was probably dissolved in the ammonium-phenolate solution, either molecular or colloidal, as well as a small amount of phenol (abt. 1%) and ammonia. Its density rose to 0.710 to 0.720 in this process. It was carried over at the top of the column and caught in a storage vessel. It was freed of its dissolved constituents by pressureless distillation and then returned to the process.

The ammonium-phenolate solution, which left an evaporation residue with approx. 40% phenol before the gasoline wash, produced a raw phenol with 86 to 96% pure phenol after washing with gasoline.

The density of the washed ammonium-phenolate solution could not be determined because of technical difficulties. The product accumulated at the bottom of the second column and was drawn into a storage vessel from there. The phenol was freed of ammonia by pressure distillation and the ammonia returned to the circulating system.

The equipment was in operation 4 days. Towards the end it was run with twice the thruput (10 Ltr. oil, 8 Ltr. NH_3 , 30 Ltr. gasoline, per hour) without appreciable difficulties.

/fkp No balance could yet be made.

949a

13. 6. 1944. Boe/Pf.

Aktennotiz

Zurück an

Vorzimmer Dir. P. 11

Betr.: Coronen.

Für das Studium des Kohlenwasserstoffgebietes von Coronen bis zum Koks wäre die Kenntnis über höher als Coronen kondensierte Ringsysteme sehr erwünscht. Die Darstellung dieser hochkondensierten Ringsysteme durch Synthese z.B. mit Hilfe von Phthalsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid ist augenblicklich zu schwierig und zu kompliziert.

Dagegen scheint man hier durch Kondensation von Coronen mit $AlCl_3$ einen Schritt weiter zu kommen. Im allgemeinen entstehen bei der Kondensation von Aromaten mit $AlCl_3$ undefinierte braune Pulver, die in Lösungsmittel gelöst grün fluoreszieren. Bei der Kondensation von Coronen zeigen die bisherigen Reagenzglasversuche folgende interessante Erscheinung:

Zuächst entsteht bei der Kondensation von Coronen mit $AlCl_3$ (im Verhältnis 1:2, 2 Stunden, $200^\circ C$) eine rotbraune Substanz. Diese besteht wahrscheinlich aus einem Konglomerat verschiedenster Kondensationsprodukte. Wird dieses Produkt nach Entfernung des unveränderten Coronens auf ca. $500-600^\circ$ erhitzt, so verkohlt der größte Teil des Reaktionsproduktes, wahrscheinlich die „labilen“ Ringsysteme, während aus dem heißen Koks leuchtend rote „Adeln“ heraussublimieren. Dieser Kohlenwasserstoff ist in dem üblichen Lösungsmittel unlöslich. Bei der hohen Temperatur schmilzt er unter Verkohlung. Es scheint sich hier um einen einheitlichen Kohlenwasserstoff von coronenartiger Struktur zu handeln.

Da dieser Kohlenwasserstoff in relativ kurzer Zeit in etlichen Grammen hergestellt werden kann, die zur Untersuchung ausreichen, wäre es erwünscht, wenn bis zur Klärung des Reaktionsproduktes größere Mengen Coronen nicht nach auswärts abgegeben werden.

gez. Boente

Hot A in Tabelle & Diagramm

Zurück an
Vorzimmer-Dir. Dr. Pfler

Hydrierung, Dehydrierung und Spaltung von Coronen mit WS_2
(B. Bomben-Versuch).

Die beste Hydriertemperatur des Coronens mit Kontakt 5055 ist 14 MW (280°). Aber bereits bei 12 1/2 MW setzt schon die Hydrierung ein.

Bei niedrigerem Druck (ca. 250 atm; kann man 200 g Coronen in Bakalin-Lösung) auf 300 atm (= 800 g; Kontakt anwenden. Es werden ca. 97 % Coronen perhydriert. Bei größerer Concentration des Coronens (ca. auf Kontakt) wird die Aktivität des Kontaktes herabgesetzt und es bleibt bei Anwendung von größeren Mengen Coronen immer größerer Prozentsatz des Coronens unverändert.

Bei hohem Druck (ca. 400 atm; kann man höhere Concentration des Coronens (ca. 500 g Coronen auf 30. atm Kontakt) anwenden wobei ca. 97 % des Coronens perhydriert werden.

2. Bei Temperaturen über 14 MW (280°) tritt wieder teilweise Dehydrierung des Coronens ein. Und zwar

a) bei niedrigerem Druck (ca. 300 atm) liegt die Dehydrierungstemperatur bei ca. 21 MW (408°). In Coronen und perhydriertes Coronen in Mischung 1:1 eine relativ stabile Complexverbindung bilden so wird anscheinend zunächst nur die Hälfte des perhydrierten Coronens dehydriert. Die hierbei entstandene Molekülverbindung wird dann bei höherer Temperatur z. Tl. weiter dehydriert.

b) Bei hohem Druck wurde bis zu Temperaturen von etwa 25 MW (450°) keine merkliche Dehydrierung des Coronens festgestellt. Dagegen findet falls der Kontakt nicht durch Coronen verschludigt ist, oder eine Aufspaltung des perhydrierten Coronens statt (siehe A. 1. 1. 3 u. 4).

3) Bei der Hydrolierung des Coronens wird durch die Besetzung des Kontaktes mit Coronen die Spaltaktivität des Kontaktes herabgesetzt.

a) Bei welchem Druck ergeben die Versuche bei der Behandlung von Coronen in Decalin-Lösung mit H_2 folgende Aufspaltung des Decalins:

Angewandt: 1.000 cm Decalin
 500 " 5058 (800 g)
 600 - 700 atm
 22 MV (425°)

g Menge Coronen	Aufspaltung des Decalins %	Spalttemperatur für Decalin
0 g	100 %	19 MV - 375°
50 g	79 %	21 MV - 410°
150 g	35 %	23,5 MV - 450°
200 g	21 %	
300 g	18 %	
500 g	8 %	

b) Bei welchem Druck wird bereits bei ca. 100 g Coronen auf 500 cm H_2 die Spaltaktivität des Kontaktes soweit herabgesetzt, daß bei 425° vielleicht nur noch 10 % des Decalins aufgespalten werden.

4. Geht man für die Versuche des Coronen aufzuspalten von perhydriertem Coronen aus, so wird die Aktivität des Kontaktes wahrscheinlich nicht so stark herabgesetzt und beim Erhitzen auf 250 - 25 MV (460° - 480°) bei 800 atm erzielt man eine Spaltung des Coronens zu 60-80 % während 10-20 % zu Coronen dehydriert werden.

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

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

Man kann auch so verfahren, das man in 2 Stufen arbeitet; in der 1. Stufe das Coronen aufvädhert (Vorhydrierungssofen) und das perhydrierte Coronen in der 2. Stufe spaltet (Spaltsofen).

Bei den oben geschilderten Versuchen wurde die Menge organische Substanz bestimmt, die auf dem gebrauchten Kontakt haftet und durch erschöpfende Extraktion mit Benzol und Erhitzen auf 550° bei Luftabschluss nicht mehr entfernt werden konnte.

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

gez. Baehte

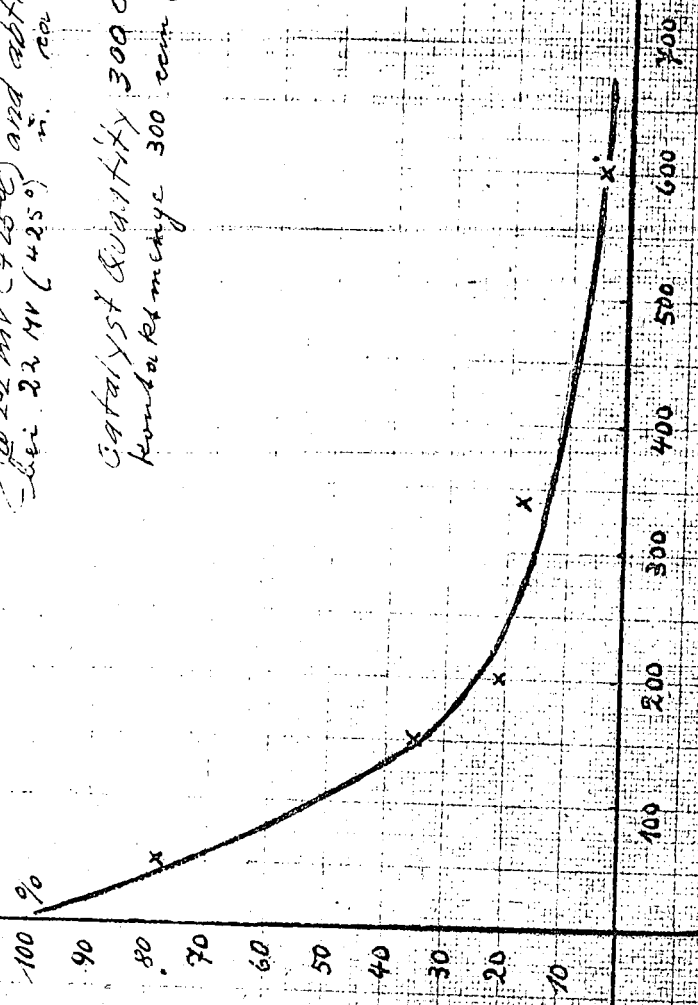
Gräßl

WB

Splitting of decalene with K-5858
 (In preparation des Decalins mit K 5058
 in the presence of coronene
 in Gegenwart von Coronen
 @ 22 MP (425°C) and abt. 600 rpm
 bei 22 MP (425°C) n. ca. 600 rpm

Catalyst quantity 300 cc (500g)
 Katalysatormenge 300 cc (800g)

Splitting of
 des Decalene
 Decalin



Coronene
 (1000 mg of decalene
 for ca. 1000 mg of Coronene)

Hydrogenation, Dehydrogenation and Splitting of Coronene with WS₂
 Hydrierung, Dehydrierung und Spaltung von Coronen mit WS₂
 Quantity of Catalyst used = 300 cc (800g) WS₂
 Angewandte Menge Kontakt = 300 ccm (800 g) WS₂

9% Split Products of Decalene
 Baupunkte (cumulative)

Item No.	Expt. No.	Expt. No.	Date	Quantity	Temp	Start	End	Spaltprodukte des Decalins % (Sdp. bis addiert)	Orig. Subst. auf den Kontakten	Remarks
				(Decalene)	°C	Max.	Max.	150°C 170°C 180°C	Kontakt	
1	8	32	30-4-43 4-30-43	Without Coronene	14 22	350	150	86,0 96,0 100,0	0,5	Decalene completely split Decalin sans-split Gespalten Split
2	2	1264	30-4-43 4-30-43	150 g Coronene	14 22	150	120	-- 0,2 3,4	Decalene slightly split partly dehydrogenated	Decalene slightly split Coronene Decalin kaum aufgespalten. Coronen nicht z. Fl. dehydriert
3	8	30	28-4-43 4-28-43	150 g Coronene	14 22	350	270	4,0 15,2 35,0	5,7	Decalene split Decalin zu 1/3 aufgespalten. Coronen nicht z. spalten, kaum dehydriert
4	2	1265	4-5-43 5-4-43	150 g perhydr. Coronene	14 25	120	130	6,3 13,7 57,2	5,3	Decalene split Decalin zu Hälfte aufgespalten. Perhydro-Coronene z. Fl. dehydriert
5	8	33	4-5-43 5-4-43	150 g perhydr. Coronene	14 25	300	140	86,1 90,5 94,5	3,2	Decalene almost split Decalin fast gespalten. Coronene stark gespalten, nur etwas dehydriert

Coronene largely split
 only little dehydrogenated

U. S. BUREAU OF MINES
HYDRO. DEMON. PLANT DIV.

KCBraun
4-10-47

CORONENE
(Laboratory Experiments)

By Boento, Ludwigshafen
13 June 1947

A knowledge of ring systems more condensed than coronene would be very desirable for the study of the field of hydrocarbons from coronene to coke. The preparation of these highly condensed ring systems by synthesis, e.g. with the aid of phthalic acid or succinic acid anhydride, is too complicated and time consuming at the present time.

However, we can do considerably better by condensing coronene with AlCl_3 . In the condensation of aromatics with AlCl_3 , undefined brown powders are generally obtained, which appear as green fluorescence in a solvent. Test tube experiments in the condensation of coronene have shown the following interesting phenomenon:

(See Diagram)

Coronene condensed with AlCl_3 , in the proportion of 1:2, for 2 hours @ 200°C , first produces a reddish brown substance. This probably consists of a conglomerate of various products of condensation. If, after removing the unchanged coronene, this product is heated to $500 - 600^\circ\text{C}$, most of the product of reaction is coked, probably the unstable (labile) ring systems, while luminous red needles sublimate from the hot coke. This hydrocarbon is insoluble in the ordinary solvent. At this high temperature it melts during coking. The substance appears to be a uniform hydrocarbon of coronene-like structure.

Since a small amount of this hydrocarbon, enough for experimental purposes, can be made in a comparatively short time, it would be desirable not to ship larger quantities of coronene outside, until the product of reaction has been more clearly defined.

HYDROGENATION, DEHYDROGENATION AND
SPLITTING OF CORONENE WITH WS_2
(Autoclave Experiment)

1). The best hydrogenation temperature of coronene with catalyst 5058 is 14 mV (237°C), but hydrogenation already starts at $12-13 \text{ mV}$.

a) At low pressure, abt. 250 atm., 200 g coronene in decalene (decahydronaphthalene) solution can be used with 300 cc \approx 800 g catalyst. About 97% coronene is parhydrogenated. With greater concentration of the coronene based on the catalyst, the catalyst activity is reduced and an ever larger percentage of coronene remains unaffected when using larger quantities of it.

955a

b) At high pressure, about 600-800 atm. greater concentrations of coronene, about 300 g coronene to 300 cc catalyst, can be used, whereby abt. 99% of the coronene is perhydrogenated.

2). At temperatures above 14 mV (287°C) partial dehydrogenation of the coronene takes place:

a) At low pressure, abt. 300 atm. the dehydrogenation temperature is abt. 21 mV (408°C). Since coronene and perhydrogenated coronene in the proportion of 1:1 form a relatively stable complex compound, apparently only half of the perhydrogenated coronene is dehydrogenated at first. The molecular compound formed herewith is then further dehydrogenated in part at higher temperature.

b) At high pressure, no appreciable dehydrogenation of the coronene takes place up to temperatures of abt. 23.5 mV (450°C). On the contrary, the perhydrogenated coronene will rather split up, provided the catalyst is not damaged by coronene.

3). In the hydrogenation of coronene, the splitting activity of the catalyst is reduced by the deposition of coronene and its other products of condensation on the catalyst.

a) At high pressure, results of experiments with the treatment of coronene in decalene solution with H₂ showed the following splitting up of the decalene:

Using 1000 cc decalene to 300 cc = 800 g
5058 @ 600-700 atm and 22 mV (425°C)

Coronene g	Splitting of decalene %	Splitting temperature for decalene
0	100	19 mV = 375°C
30	79	21 mV = 410°C
150	35	23.5 mV = 450°C
200	21	
340	18	
600	5	

b) At low pressure, the splitting activity of the catalyst was already reduced @ abt. 100 g coronene to 300 cc 5058 to such an extent that @ 425°C only 10% of the decalene was split up.

4). If we use perhydrogenated coronene in our experiments to split up the coronene, the activity of the catalyst is probably not reduced as much, and, in heating to 23.5-25 mV (450-476°C) @ 800 atm., 80-90% of the coronene is split up, while 10-20% of the coronene is dehydrogenated. (In these experiments we worked with and without decalene as solvent. In the latter experiment the decalene was split up 95%).

955b

If we therefore, want to hydrogenate and split coronene, it is best to work with a low coronene concentration, about 2-3%, based on the catalyst, and a high H₂ partial pressure, about 700 atm.

If we want to work in 2 stages, the coronene is hydrogenated (prehydrogenation converter) in the first stage and the perhydrogenated coronene is split in the second stage (splitting converter).

5). In the experiments described above, we determined the quantity of organic matter adhering to 1 cm² of catalyst, and which could not be removed by exhaustive extraction with benzol and heating to 550°C with air excluded.

This organic matter equalled 5 to 6% in the coronene hydrogenation and dehydrogenation experiments and about 1 to 3% in the experiments with perhydrogenated coronene. The determination of C and H in this organic matter on the catalyst showed 4.2 gH to 100 g C. This corresponds to the theoretical value of the C and H analysis of coronene.

/pk1

955c

T-314

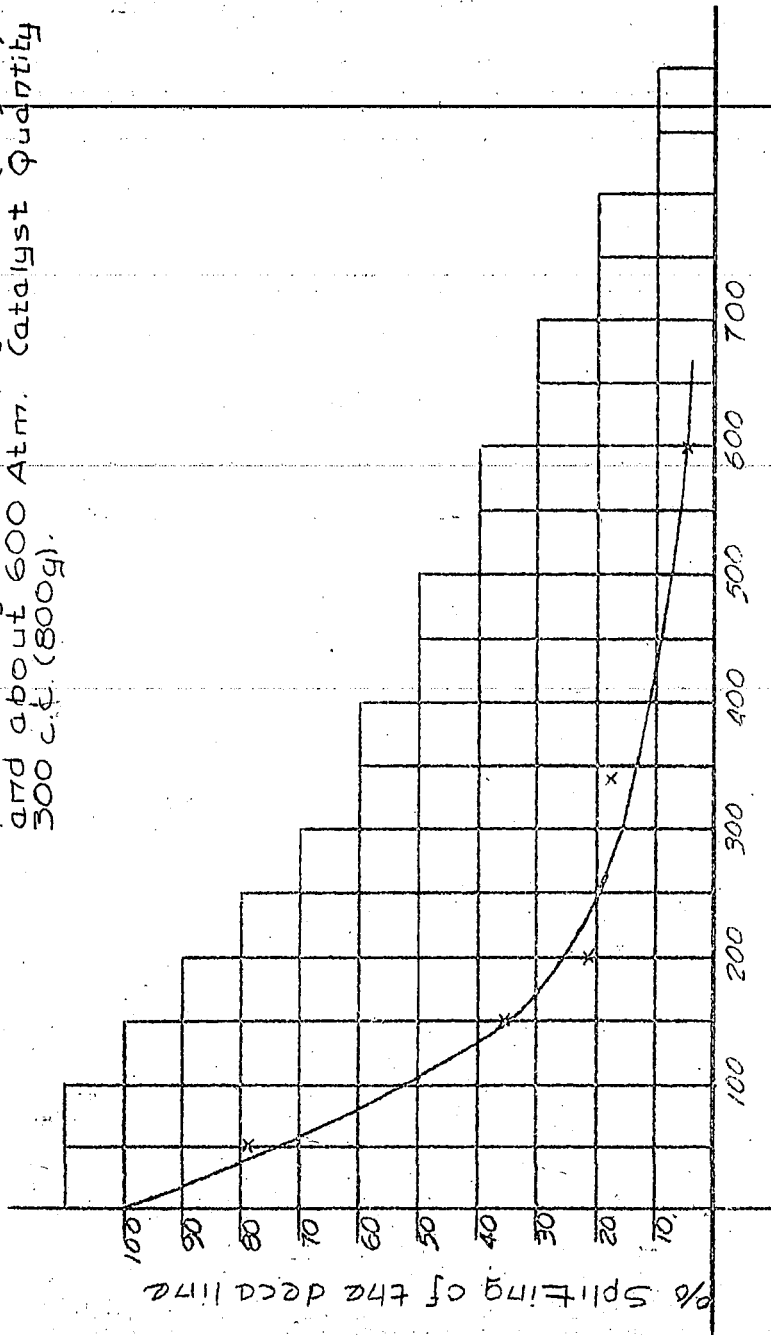
T-314

Hydrogenation, Dehydrogenation and splitting of Coronene with WS_2 Quantity of Catalyst used = 300 cc (800g) WS_2

Iter No.	Auto-clave	Exper. No.	Date	Quantity			Press.			% Split Products of Decalene Boilg. Point to (Cumulative)			% Org. Subst. on the used catalyst	Remarks	
				decalene	mV	°C	Start	Max.	End	150°C	170°C	180°C			
1	8	32	4-30-43	Without Coronene	1000	14 & 22	287 & 425	350	760	130	86.0	96.0	100.0	0.5	Decalene completely split
2	2	1264	4-30-43	150 g Coronene	850	14 & 22	287 & 425	150	395	120	--	0.2	3.4		Decalene slightly split, Coronene partly dehydrogenated
3	8	30	4-28-43	150 g Coronene	850	14 & 22	287 & 425	350	600	270	4.0	15.2	35.0	5.7	Decalene split 1/3 Coronene not split, slightly dehydrogenated
4	2	1265	5-4-43	150 g perhydr. Coronene	850	14 & 25	287 & 476	120	400	130	6.3	13.7	57.2	5.3	Decalene split 1/2 Perhydro-Coronene partly dehydrog.
5	8	33	5-4-43	150 g perhydr. Coronene	850	14 & 25	287 & 476	300	760	140	86.1	90.5	94.5	3.2	Decalene almost completely split. Coronene largely split, only little dehydrogenation

955d

Splitting of Decaline with K-5058 in the presence of coronene. @ 22 mV (42.5°C.) and about 600 Atm. Catalyst quantity 300 c.c. (800g).



g coronene in about 1000g Decalene

955e

Index to Microfilm of Dr. Pier's Files

TOM 256 A and B

	<u>T-Nos.</u>	<u>Frames</u>	<u>Translation Frame</u>
<u>III Analysis</u>			
Characteristics of Coal Ash	266	1-3	3a-3b
Determination of Paste Concentration with the Brabend Plastograph	216	4-11	11a-11g
<u>IV Asphalt and Wax Separation</u>			
Bettering wax production in Zeits Asphalt Chemistry	379 397	12-14 15-23	14a-14c 23a-23h
<u>V Coke and Carbonization</u>			
Production of Electrode coke by pressure carbonization	339	24-26	26a-26c
Characteristic of bituminous coal low temperature carbonization	318	27-30	30a-30c
Increase in L.T.C. yield	303	31-43	43a-43j
<u>VI Corrosion and Metallurgy</u>			
The nitrification of chrome steels in hydrogenation Heat treatment and delivery specifications for N10 material	315 263	44-47 48-51	47a-47b 51a-51b
Light oil corrosion	373	52-54	54a
Intercrystalline corrosion of pipe lines	327	55	55a-55b
<u>VII Cracking</u>			
Today's situation in pressure distillation research	375	56	56a
<u>VIII D.H.D. Toluol, Hydroforming etc.</u>			
Processing DHD residue	396	57-58	58a-58b
Large apparatus and DHD plants	395	59-60	60a-60f
Quality and Yield of DHD gasoline from stall 801	394	61-66	66a-66d
<u>IX Diesel Oil</u>			
Diesel Oil production in hydro plants	273	67-72	72a-72e
<u>X Economics</u>			
Cost of Silesian Coal aviation gasoline in Politz complete breakdown	430	73-85	85a-85l
Comparison of costs for DHD feed gasoline of different endpoints	440	86-91	91a-91g
DHD gasoline cost breakdown	441	92-93	93a-93b
Comparison of plant cost, quality of products and iron requirements of coal tar	442	94-96	96a-96c
Iron for repairs in hydro plants	447	97-99	99a-99d
DHD gasoline from Rumanian gasoline	455	100-101	101a-101c
Economy of bituminous coal hydrogenation	448	102-103	103a-103c
Economic data for hydrogenation	446	104-115	115a-115e
Specification and cost of DHD gasoline	456	116-120	120a-120d
Consumption data for 100,000 te/annum auto gasoline 1944	249	121-122	122a-122c

<u>X Economics</u>	<u>T-Num.</u>	<u>Frames</u>	<u>Translation Frames</u>
Cost-Evaluation. Gasoline from bituminous coal	250	123-149	149aa-149bb
Comparison of straight hydrogenation with carbonization and hydrogenation producing aviation gasoline and fuel oil	372	150-	150a-150b
Cost calculation for CV ₂ b	380	151-156	156a-156e
Cost estimation for Politz DHD	443	157-167	167a-167e
<u>XI Fischer-Tropsch</u>			
Important data for the foam method of conducting the Fischer Tropsch reaction	431	168-169	169a-169b
Operational troubles with the Schaumfahrweise (foam method)	432	170-173	173a-173g
Synthesis in the liquid phase	433	174-179	179a-179g
Gas circulation of foam process	434	180-183	183a-183e
Comparative product properties of gas and foam processes	436	184-195	195a-195m
Synthesis with iron catalysts	437	196-198	198a-198d
Settling of finely divided catalyst on the converter wall in the foam process	438	199-207	207a-207o
CO - H ₂ synthesis	417	208-221	221a-221m
Status of synthetic oil experiment	439	222-227	227a-227f
Gas circulation of foam process for synol	435	228-229	229a-229c
<u>XII Fuel Evaluation</u>			
Proposal for the use of synthetic fuel mixtures as standards in the overload motor testing	385	230-251	251a-251i
Physico-chemical conception of the overload curve	393	252-262	262a-262e
Use of high load aromatic fuels to replace B ₄	377	263-265	265a-265b
Comparison of hydrogenation and cracked gasoline from petroleum middle oils	374	266-275	275a-275j
Comparison of isopropyl benzol with other blending components, particularly triptane, for high test fuel mixtures.	378	276-277	277a-277b
Discussions of the knock limit curves (DVL injection process) with divided injection	376	278-280	280a-280b
<u>XIII Gas Production</u>			
Electrolytic hydrogen production	262	281	281a
<u>XIV General</u>			
Hydrogenation and carbonization quality of Ruhr coals	383	282-283	283a-283b
Problems of the Macromolecular Chemistry	390	284-286	286a-286b
Utilization of coal in the use of production and domestic motor fuels	312	287-294	294a-294f
<u>XV Instrumentation</u>			
Thermocouple measurements in high pressure converters	240	295-301	301a-301e
High pressure viscosimeter	311	302-307	307a-307b

	T-Nos. Frame		Translation Frame
<u>XVI Liquid Phase - Hydrogenation</u>			
Data on H.O.L.D.	427	308-309	309a-309b
Experience with paste exchange	426	310-312	312a-312d
Filtration speed of bituminous hydrogenation products	425	313-316	316a-316f
Production of slightly hydrogenated coal	428	317-323	323a-323i
Comparison of liquid phase operations Politz, Gelsenberg	352	324-328	328a-328e
Comparison between acid and alkaline HOLD, and influence of paste thruput on conversion.	351	329-337	337a-337h
Regeneration of coal paste (heat-exchange) by dilution with middle oil	349	338-342	342a-342d
Pretreatment of bituminous coal for hydrogenation	348	343-344	344a-
The limits of solids and asphalts with low H ₂ supply in the liquid phase	346	345-348	348a-348d
Substituting cooling oil for cooling gas	343	349-350	350a
Deashing experiments with Brux tar	337	351-352	352a
Operating experience at Politz	331	353-354	354a-354b
Binders and their composition	330	355-362	362a-362g
Filtration of letdown	329	363-369	369a-369f
Hy-gas yields in liquid phase	320	370-371	371a-371b
Calculation of pressure drop in liquid and vapor phase	319	372-374	374a-374c
Calorific efficiency of bituminous coal hydrogenation to gasoline and fuel oil	309	375-379	379a-379b
Filtration of coal extract at Welheim	301	380-385	385a-385d
Coal refining process	278	386-390	390a-390f
Experience with cold paste injection	275	391-404	404a-404k
Coal balances after February 1944	272	405-409	409a-409e
Filtration of letdown	271	410-413	413a-413c
Liquid phase catalysts	265	414-425	425a-425h
Recovery of phenols in hydrogenation	253	426-452	452a-452t
Hydrogenation of HOLD	269	453-454	454a
H ₂ consumption, loss and recovery in Nordstern	258	455-475	475a-475o
Incubation temperature	257	476-477	477a-477b
Solubility of 700 atm gas in liquid phase	260	478-485	485a-485c
Liquid phase operations at Politz	252	486-490	490a-490e
Caviar formation theory	255	491-495	495a-495d
Letdown heat exchange	226	496-523	523a-523o
Centrifuging of Tars, liquid phase letdowns	241	524-528	528a-528d
Experiences with preheaters	210	529-530	530a-530e
Velocities in high pressure converters	358	531-535	535a-535c
Sulfur situation in hydro plants	357	536-562	562a-562m
Bituminous coal hydrogenation to aviation gasoline with hydrogenation of tar obtained	387	563-578	578a-578n
Gas hydrates	386	579-592	592a-592g
Saving Mo in liquid phase	354	593-595	595a-595b
Results of hydrogenation of upper Silesian coal in rotating autoclaves	381	596-598	598a-598b
Topping of HOLD and Centrifuge Residue	360	599-610	610a-610e
Production of briquettes using HOLD residue as binder	361	611-621	621a-621i
Liquid phase operation discussion	365	622-625	625a-625c
Comparison of pitches and asphalts	366	626	626a
Equilibria for reduction of NH ₄ H ₂ SO ₄ and CaSO ₄ in the liquid phase converter	389	627-628	628a-628b
Preheater outlet temperatures	362	629-630	630a-630b
Temperature - contact time diagram	234	631-636	636a-636d

	<u>T-Nos.</u>	<u>Frames</u>	<u>Translation Frame</u>
<u>XVI Liquid Phase - Hydrogenation</u>			
Temperature changes in coal stall	238	637-642	642a-642f
Temperature measurement in preheater outlets	242	643-646	646a-646d
Accuracy of material balance in 10 liter converter runs	294	647-653	653a-653e
Experimental mixing of paste	300	654-673	673a
Three papers on gas hydrates	313	674-712	712a-712r
<u>XIX Mechanical Data</u>			
Bellows lenses	326	713-714	714a
Turbo-compressors in hydro plants	325	715-729	729a-729m
Recoil of high pressure line due to a break	304	730-732	732a-732c
Inner insulation of high pressure converters	230	733-737	737a-737c
Wear - resisting return bends	233	738-742	742a-742d
Temperature of bolts and flanges in relation to product temperature	229	743-744	744a-744b
Test of 120 mm flange at 325 atm	228	745-748	748a-748d
Experiences with bellows lenses	245	749-750	750a-750c
C check-valves with drop-shaped disk	244	751-752	752a-752b
Report on using smaller number of plates in the laval centrifuge	382	753-755	755a-755c
Three papers on hardened plungers and piston rods	232	756-760	760a-760d
Leaky paste pump valves	237	761-769	769a-769i
Hot tightening up of a stall	243	770-771	771a-771b
Flow resistance in tubular converter	290	772-775	775a-775d
<u>XXI Physical Data and Phenomena, Etc.</u>			
Aromatics - naphthene equilibria	370	776-779	779a-779d
Isomeric aromatic hydrocarbons	267	780-784	784a-784d
Theory of formation of higher hydrocarbons from CH ₄ in presence of sulfur and sulfur compounds	391	785-790	790a-790e
<u>XXII Properties of Materials</u>			
Quality of hydrogenation coal	344	791-795	795a-795d
Quality data of auto gasoline from various raw materials	388	796-801	801a-801d
Vapor pressure and C ₅ content for mixtures of light and aromatic gasoline	368	802-804	804a-804c
Properties of hydro products from different raw material	324	805-815	815a-815h
Properties and breaking down of asphalts	398	816-819	819a-819e
<u>XXIII Safety</u>			
Steps taken as a result of the accidents at Politz	340	820-821	821a-821b
Emergency expansion in hydrogenation stalls	307	822-828	828a-828g
Experiences with runaway converters	239	829-840	840a-840n
Safety in construction of hydrogenation stalls	235	841-851	851a-851d
Precautions against explosions in air separation plants	268	852-863	863a-863k
<u>XXVI Vapor Phase Hydrogenation</u>			
Gasification in aromatization	338	864-866	866a-866c
Influence of size and density of 5058 tablets on splitting and saturation	322	867-878	878a-878k
Butane and isobutane content of the gasification in splitting and aromatization over fullers' earth catalysts	308	879-880	880a-880b

	<u>F-Nos.</u>	<u>Frames</u>	<u>Translation Frames</u>
<u>XXVI Vapor Phase Hydrogenation</u>			
Preparation of tungsten sulfide catalysts	236	881-882	882a-882b
Washing gasoline, hy-gas, and LPG and flushing in liquid phase	246	883-885	885a-
Use of Mo and W catalysts for high pressure hydrogenation chronology	359	886-893	893a-893f
Using 700 atm vapor phase for Blechhammer extension II	355	894-899	899a-899d
<u>Aromatisation of bituminous coal hydrogenation middle oil the acid constituents therefrom, and residual oil over alumina-fullers' earth catalyst of the 8688 type</u>			
Splitting of B products	363	904-908	908a-908c
	384	900-903	
		909-915	915a-915k
700 vs 300 atm	367	916-919	919a-919d
Literature on WS ₂ catalyst	369	920-921	921a-921b
A numerical expression for splitting activity of catalysts	345	922-925	925a-925d
WS ₂ free splitting catalysts	347	926-933	933a-933f
Effect of nitrogen content on splitting properties. Two papers	353-1	934-936	936a-936d
	353-2	937-947	947a-947j
<u>XXVII Various Organic Processes</u>			
Phenol recovery with liquid NH ₃	342	948-949	949a
Laboratory experiments on coronen	314	950-955	955a-955e

END

T.O.M. 256

BM 43

6 B