

mehreren Chloratomen in der Moleköl auch die Zwischenprodukte der Fluorierung erhalten werden können. Viele Fluor-Verbindungen, zu deren Darstellung bisher flüssiger Fluorwasserstoff notwendig war, werden damit auf weit bequemere und einfachere Weise zugänglich. Einige charakteristische Beispiele für Fluorid-Synthesen mit Kaliumfluorsulfat sind: $\text{SOCl}_2 \rightarrow \text{SOCIF} \rightarrow \text{SOF}_2$; $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{PF}_3$; $(\text{CH}_3)_2\text{PCL} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{PF}$; $\text{AsCl}_3 \rightarrow \text{AsF}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COF}$; $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{COF}$. Bei der Einwirkung von Fluor und Chlor auf Kaliumfluorsulfat entsteht SO_2F_2 bzw. SO_2ClF ($\text{KSO}_2\text{F} + \text{F}_2 \rightarrow \text{KF} + \text{SO}_2\text{F}_2$, $\text{KSO}_2\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{ClSO}_2\text{F}$). In Autoklaven läßt sich KSO_2F mit Chlor auch zu SO_2F_2 umsetzen (2 $\text{KSO}_2\text{F} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{KCl} + \text{SO}_2\text{F}_2 + \text{SO}_2$).

Über Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Fluor-sulfaten sowie über die Gestaltung der apparativen Anlagen wird in der „Zeitschrift für anorganische Chemie“ ausführlich berichtet werden¹⁴⁾.

Eingeg. am 7. Dez. 1954 [Z 138]

¹⁴⁾ Zum Schutze der Verfahren zur Herstellung und Verwendung von Fluor-sulfaten sind DBP-Anmeldungen eingereicht worden.

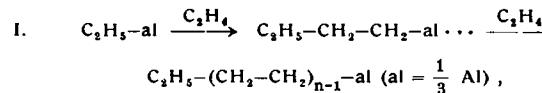
Versammlungsberichte

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

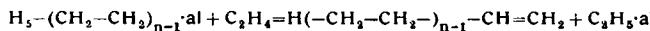
Jahrestagung 7.—9. Oktober 1954 in Essen

KARL ZIEGLER, Mülheim/Ruhr: Gelenkte Polymerisation des Äthylen und seiner Homologen.

Vortr. behandelt hauptsächlich das Problem der Umwandlung von Äthylen in geradkettige α -Olefine der allgemeinen Formel $\text{H}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n-1}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Diese Art der „gelenkten“ Polymerisation ist möglich durch geeignete Kombination zweier im Prinzip einfacher Reaktionen zwischen Äthylen und Aluminium-alkylen. Die erste ist der schon vor über 2 Jahren publizierte¹⁾ Aufbau längerer Ketten aus z. B. Aluminium-triäthyl und Äthylen:



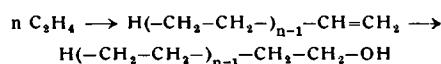
die zweite die sog. „Verdrängung“:



Es wurde gefunden, daß man die Reaktion II ungemein stark durch Zugabe von Spuren gewisser „Cokatalysatoren“ beeinflussen kann. Besonders stark wirkt Nickel, insbesondere in kolloidaler Form. Schon bei 1% und weniger einer derartigen Zusatz verläuft II sehr viel (100 bis 1000 mal) schneller als I. Daher wird jedes bei ca. 100° im ersten Aufbau-Schritt gebildete Aluminiumbutyl sofort in Aluminium-äthyl + α -Buten umgewandelt. Dieses selbst ist bei 100° gegenüber Aluminiumalkylen inaktiv. Daher ist Aluminium-triäthyl und etwas Nickel ein vorzüglicher Katalysator für die praktisch vollständige Umwandlung von Äthylen in α -Buten (evtl. Grundlage einer neuen Butadien-Synthese aus Äthylen).

Baut man zunächst in Abwesenheit von Nickel höhere Aluminium-alkyle bei ca. 100–120° aus Aluminium-triäthyl und Äthylen auf, was sehr bequem in einem kontinuierlichen Prozeß möglich ist, so kann man jede gewünschte durchschnittliche Länge der Alkyle am Aluminium einstellen. Aus den Aluminium-alkylen kann man jetzt in Gegenwart von Nickel-Kontakten bei Temperaturen unter 100°, bei denen weder ein weiterer Aufbau noch eine Buten-Bildung möglich ist, durch Äthylen α -Olefine unter Rückbildung von Aluminium-triäthyl abspalten. Das Aluminium-triäthyl (durch geeignete Destillation abgetrennt) wandert in den Prozeß zurück. Wichtig ist bei der Buten-(1)-Synthese wie auch bei der Herstellung höherer α -Olefine die Modifizierung der Nickel-Co-katalysatoren durch kleine Mengen von Acetylenen.

Bei der Polymerisation von Äthylen zu α -Olefinen mit 6 und mehr C-Atomen bilden sich stets statistische Mischungen. Vortr. erläutert eine im Prinzip gegebene Möglichkeit der Einengung der Verteilungskurven auf einige wenige Glieder der polymerhomologen Reihe. Für die α -Olefine selbst ist sie noch nicht verwirklicht, wohl aber für die Kombination der α -Olefin-Synthese aus Äthylen mit einer im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung gefundenen Umwandlung der α -Olefine in primäre echte Fettalkohole



Mit dieser im einzelnen noch nicht bekannt gegebenen „Polymeraddition“ läßt sich schon jetzt die Umwandlung von Äthylen in eine Mischung einiger weniger Alkohole mit eng beieinander liegender C-Zahl verwirklichen.

¹⁾ Vgl. K. Ziegler, diese Ztschr. 64, 323–329 [1952], Brennstoff-Chem. 33, 193–200 [1952]; vgl. auch 35, 321 [1954].

Vortr. behandelt anschließend noch kurz die Möglichkeiten der „gelenkten“ Polymerisation, die bei der „Mischpolymerisation“ dieser Art von Äthylen und Propylen und der Dimerisation und Mischdimerisation von α -Olefinen bestehen.

J. C. DART, H. HEINEMANN und A. G. OBLAD, Philadelphia, USA: Chemie und Technik des Houdriforming-Verfahrens (vorgetr. von H. Heinemann).

Für die Verbesserung der Oktan-Zahl (OZ) von Benzinen sind sechs Kohlenwasserstoff-Reaktionen verfügbar: 1.) Dehydrieren von über 85 °C siedenden Naphthenen zu Aromaten, 2.) Dehydrierende Isomerisierung von über 75 °C siedenden Methylcyclopentan-Derivaten zu Aromaten, 3.) Cracken von Paraffinen, 4.) Isomerisieren von Paraffinen, 5.) Dehydrierende Ringbildung bei Paraffinen und 6.) Entschwefelung. Neuere Reforming-Verfahren, wie das Houdriforming umfassen alle sechs Vorgänge auf Grund der Verwendung „bifunktionaler Katalysatoren“. Diese bestehen aus einem sauren Trägerstoff und dem eigentlichen Katalysator von Metallcharakter. Die Katalyse ist eine Wechselwirkung zwischen dehydrierendem Metall und Säurefunktion, wie Ergebnisse an reinen Kohlenwasserstoffen unter verschiedenen Bedingungen zeigten. Die Vielseitigkeit des Verfahrens ermöglicht sowohl die Herstellung von Aromaten, als auch von Benzinen mit hoher OZ. Man arbeitet beim Houdriforming-Prozeß bei 20–40 atm. Unter 33 atm resultieren höhere Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen mit höherer OZ, da in diesem Druckbereich das Aromatisieren von Paraffinen gegenüber dem eigentlichen Cracken überwiegt. Bei höheren Drucken ist allerdings die Koks-Ablagerung auf dem Kontakt wesentlich geringer. Arsen, Blei und Eisen sind starke Gifte für den Metall-Katalysator, dieser ist dann nicht regenerierbar. Schwefel-Verbindungen vergiften ihn ebenfalls. Stickstoff-Verbindungen und höhermolekulare Kohlenwasserstoffe wirken als Gifte auf den Säurekatalysator, sie sind aber alle durch adsorptive Vorbehandlung und Fraktionieren des Einsatz-Öles weitgehend entfernt. Die Lebenszeit des Katalysators kann dadurch wesentlich verlängert werden.

W. W. USTROW, Essen: Ölvergasung mit Hilfe fester Wärmeträger.

Bisher ist die Gaserzeugung in Verbindung mit der Koksherstellung üblich. Infolge dieser Koppelung ist die erwünschte Steigerung der Gasmenge gehemmt. Die Verfahren zur direkten Vergasung der Kohle ergeben Heizgase mit zu niedrigem Heizwert, der durch Zumischen höherwertiger Anteile auf den Normalwert gebracht wird. Die Ruhrgas AG arbeitet seit 1950 an Verfahren, bei denen schwere Rückstandsöle kontinuierlich vergast werden und die auf Erfahrungen basieren, die mit dem LR-Verfahren (Lurgi-Ruhrgas) mittels fester Wärmeträger gesammelt wurden. Die Kontinuität ist der Wirtschaftlichkeit wegen nötig, weil im Gegensatz zu den USA die Ölpreise in Deutschland hoch, die Gaspreise niedrig sind. Aus dem gleichen Grunde ist der Anfall gewisser Mengen leichtflüchtiger Aromaten und gasförmiger Olefine (als Grundstoff für Petrochemicals) erforderlich.

Das neue Ruhrgas-Verfahren benutzt Wärmeträger mit 10–12 mm Teilchen Durchmesser. Es wurden verschieden zusammengesetzte Rückstandsöle bei 700–1300 °C gespalten. Unter optimalen Bedingungen ergibt 1 Tonne Einsatz (H-Gehalt 11–12%) ca. 400 kg gasförmige Olefine (C_2 bis C_4), 100 kg leichtflüchtige Aromaten (C_6 bis C_8) und ca. 350 Nm³ Heizgas (Heizwert 7500 bis 8000 kcal/Nm³). Der geringe Anfall an Koks und Teer dient der Deckung des verfahrenseigenen Wärmebedarfs. Die Versuchsanordnung erlaubte Durchsätze von 20 bis 200 kg/h und soll nach Abschluß der Versuche in den Betriebsmaßstab übertragen werden.

Bei allen Cat-Crackverfahren spielt die Feststellung der Katalysator-Aktivität und deren Änderung während des Gebrauchs eine wichtige Rolle. Von den verschiedenen Prüfmethoden hat sich besonders der „Cat-A-Test“ bei perlörmigen Katalysatoren eingeführt. Ein standardisiertes Gasöl wird unter festgelegten Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten (Konventionell-Verfahren!) gecrackt und die Crackprodukte nach Fraktionieren in einer standardisierten Destillationsapparatur bestimmt. Der bis 210 °C übergehende Anteil wird in Prozenten des Einsatzes als „Aktivitätszahl“ angegeben. Die Untersuchungen haben die Zuverlässigkeit und gute Reproduzierbarkeit bestätigt, wenn der erste Test außer Betracht gelassen, d. h. nach der ersten Regeneration mit der Beurteilung begonnen wird.

H. DIERGARTEN, J. STÖCKER und H. WERNER, Schweinfurt: Erfahrungen mit dem Vierkugel-Apparat zur Beurteilung von Schmiermitteln (vorgetr. von H. Diergarten).

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die bei Ringversuchen gemachte Erfahrung, daß mit dem Kugelmaterial von sieben verschiedenen Herstellerfirmen stark streuende VKA-Werte erhalten wurden.

Vortr. schlägt vor, in den VK-Apparaten Halbzoll-Kugeln aus einheitlichem Werkstoff und zwar am besten Kugellager-Stahl mit 0,5 % Cr und Rockwell-Härte 60—64 zu verwenden und die Drehzahl zu beachten. Man erhält dann gut reproduzierbare Werte für den Druckanwendungsbereich, die aber nichts über die zulässigen Temperaturen und Drehzahlabreiche beim Gebrauch von Schmierölen und Wälzlagern aussagen.

Bei Schmierfetten wurde kein Zusammenhang zwischen VKA-Werten und den Penetrationen gefunden. Hochdruckzusätze ergeben höhere VKA-Werte, Silicon- und Kieselgelfette niedrigere Werte als normale Schmierfette.

In der Diskussion wies Prof. Kölbl darauf hin, daß Chrom die Korrosionsfestigkeit erhöht und Hochdruckwirkung ja eine Korrosionsscheinung ist. Schneider betonte, der Wert der VKA-Werte liege in erster Linie in der Prüfung der Gleichmäßigkeit, da sich z. B. Öle mit hohem VKA-Wert in der Praxis nicht bewähren müssen.

F. EISENSTECKEN, Essen: Beurteilung von Betriebsölen nach neueren Erkenntnissen.

Um den Alterungszustand von Gebrauchsölen zu erfassen, wurde bisher die Neutralisations- (NZ) und die Verseifungszahl (VZ) bestimmt. Vortr. hat auf Basis der Indiana-Alterungsmethode in Verbindung mit einer Modifikation der Erdölharz-Bestimmung nach Suida und Pöll eine große Zahl von Öl-Alterungen untersucht und aus den Resultaten eine Formel zur additiven Errechnung des Alterungsfaktors (F) aufgestellt. Im Suida-Pöll-Verfahren wurde Bleicherde durch Kryolith ersetzt, weil dieser besser definiert ist und eine bessere Differenzierung gestattet. Öle mit F < 35 sind als gut, solche mit F von 35—55 als noch einsatzfähig, solche mit F bis 70 als stark schlammgebildend und Öle mit F > 70 als schlecht zu bezeichnen. Es hat sich gezeigt, daß keine direkte Beziehung zwischen NZ und F-Wert besteht. Zum Vergleich mit der Praxis wurden normale und Wirkstoffturbinenöle, Motoren- und Getriebeöle herangezogen. Die neue Methode brachte bei Wirkstoffturbinenölen und Heavy Duty-Motorenölen bessere Resultate als bei reinen Ölen. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen bei Gebrauchölen kann ein Schluß auf die Alterungsneigung von Frischölen gezogen werden, wenn die Kennzahlen der Frischöle in Verbindung mit den F-Werten betrachtet werden.

G. GEISELER und W. JUNGHANS, Leuna: Adsorptionsanalytische Untersuchungen an gesättigten, komplex zusammengesetzten Kohlenwasserstoff-Gemischen im Schmieröl-Bereich (vorgetr. von W. Junghans).

Ausgangsmaterial für die Untersuchungen waren Gemische höhermolekularer, gesättigter Kohlenwasserstoffe (aus Paraffinen und Naphthenen). Sie wurden in einer mit Silicagel beschickten 8-m-Säule chromatographisch zerlegt. Die Arbeit knüpfte an Untersuchungen von Äthylen-Polymeraten (SS-Öl) an, über die im vergangenen Jahr referiert wurde. Darnach werden Kohlenwasserstoff-Gemische mit weitem Molekulargewichtsbereich im wesentlichen nach der Molekulgröße zerlegt. Die größeren Moleküle treten eher aus der Säule aus.

Es wurden drei Öle zerlegt: 1.) Naphthen-haltiges Spindelöl mit engem Molekulargewichtsbereich ließ sich nur nach konstitutionellen Unterschieden trennen. 2.) Synthetisches Schmieröl mit weitem Molekulargewichtsbereich und sehr unterschiedlicher Konstitution (aromatenfrei) wurde sowohl nach Molekulgröße als auch nach Struktur getrennt. 3.) Bei synthetischem Öl mit sehr

verschiedenen Molekulargewichten, aber einheitlichen Strukturen zeigte sich eine sehr starke Aufteilung nach der Molekulgröße.

Aus den Ölen 2 und 3 wurden enge Fraktionen herausdestilliert und in einer 2-m-Säule zerlegt. Die Resultate ähneln den unter 1.) erhaltenen. Vergleiche der chromatographischen Ergebnisse mit den Resultaten von Inhaltsanalysen nach der n-d-M-Methode (n = Brechungsindex, d = Dichte, M = Molgewicht) und von UR-Untersuchungen zeigten gute Übereinstimmung.

E. KOCH, Darmstadt: Gesichtspunkte bei der Verwendung von Viscositäts-Index- und Stockpunktverbesserern.

Die Viscositäts-Index (VI) und Stockpunktverbesserer sind ausschließlich Methacrylsäureester. Sie verflachen die Viscositätskurve von Schmierölen und setzen die Stockpunkte so weit herab, daß sich die Öle für besondere Betriebsbedingungen (Kaltstart und hohe Betriebstemperatur) besser eignen. Die Wirkung der VI-Verbesserer hängt weitgehend von der Länge der Kette im Alkohol-Rest ab. Längere Ketten erhöhen die Löslichkeit und die Verdickungswirkung. Die Moleküle von Polymethacrylaten sind bei schlechter Löslichkeit (auch bei ungeeigneten Lösemitteln) zusammengeknäult, bei guter Löslichkeit gestreckt und haben im letzteren Falle gute Verdickungswirkung. Bei längeren Ketten nimmt die Scherstabilität ab. Zwischen beiden Momenten muß ein Kompromiß geschlossen werden.

Bei Stockpunkt-Depressanten ist entscheidend, daß sich diese bei den gleichen Temperaturen ausscheiden wie das Festparaffin, weil die Wirkung darauf beruht, daß sich das Depressant bevorzugt auf einzelnen Kristallflächen niederschlägt und so die Bildung eines verfilzten Netzwerkes verhindert. Auch die Wirkung auf den Stockpunkt hängt vom Alkohol-Rest ab. Durch entsprechende Auswahl können Polymerisate gewonnen werden, die sowohl auf den Viscositäts-Index als auch auf den Stockpunkt wirken.

Diskussion:

Gg. R. SCHULTZE weist darauf hin, daß die Nachweisbarkeitsgrenze in der UR-Spektrographie bei einem Molekulargewicht von 15000 bis 20000 bei 0,2 % Polymerisat liegt. Rumpf erwähnt, daß die Wirkung bei Paraffin- und Naphthen-basischen Ölen verschoben ist und es zweckmäßiger wäre, von der Verbesserung des Richtungsfaktors (m-Wertes) als von VI-Verbesserern zu sprechen.

GEORG R. SCHULTZE, J. MOOS und J. GENG, Hannover: Untersuchungen über die Migration in Grenzflächen (vorgetr. von Gg. R. Schultze).

Paraffinlösungen, nicht aber reines geschmolzenes Paraffin, kriechen an den Wänden der Gefäße entgegen der Schwerkraft empor. Beim „Kriechen“, d. h. bei der freiwilligen Ausdehnung eines Stoffes als Film auf der Oberfläche fester Körper aus einer Lösung, wird das gelöste Material in zweidimensionalem Transport mitgeschleppt. Dabei ist die Anwesenheit der Flüssigphase bzw. der damit im Gleichgewicht stehenden Dampfphase erforderlich. Als Oberflächenmaterial wurden Glas, Platin und Quarz benutzt. Der Effekt ist bei Quarz am größten und am besten reproduzierbar. Auf höheren Konzentrationen ist der Wanderungseffekt geringer; Erhitzen bis auf 125 °C ist ohne Einfluß; beim Unterkühlen bis auf den Schmelzpunkt des Paraffins hört das Kriechen auf. Im Verlauf längerer Zeit wandert mehr Material. Zwischen den Zusammensetzungen von Lösungsmitteln und Substanz wurde kein Zusammenhang gefunden. Auffallend ist der Einfluß einer mit einer unimolekularen Schicht von Trichloräthylen belegten Quarzwand, an der die Wanderung einsetzt, im Gegensatz zur mit Chromsäure gereinigten Wand. Es ist deshalb zu schließen, daß der Oberflächenzustand maßgebend ist. Die Migration ist den Praktikern vieler Gebiete bekannt, z. B. bei der chem. Analyse, das Wandern von Ölen in der Uhrentechnik, das Aufbringen gewisser Beläge auf die Glühelktroden von Radioröhren und die Gefahrenmomente durch Kriechen beim Arbeiten mit radioaktiven Substanzen. Die Aufklärung dieses zunächst unwichtigen erscheinenden Störeffektes kann für viele Gebiete Bedeutung erlangen.

H. UMSÄTTER, Berlin-Dahlem: Über die Erhöhung der Tragfähigkeit des Schmierfilms durch rheologisch wirksame Zusätze.

Manchen Schmierölen setzt man zur Erhöhung der Tragfähigkeit des Schmierfilms lyophile Kolloide wie Isobutyl-Polymerisate zu, wodurch die Öle strukturviscos werden. Ihre Viscosität nimmt dann mit steigendem Geschwindigkeitsgefälle stark ab. Vortr. hat in dem von ihm verwendeten Strukturviscosimeter mit 3 und 5 % Oppanol-Zusatz Viscositätsabnahmen bei höheren Geschwindigkeitsgefällen bis zu 300 % gemessen. Auf die Lagerschmierung übertragen, bedeutet dies starke Viscositätsabnahme an der engsten Stelle des Schmierspaltes und geringeren hydrodynamischen Druck als bei normalen Ölen. Die Druckverteilung über den Lagerumfang ist gleichmäßiger, das Lager kann nach Ansicht des Vortr. stärker belastet werden, obwohl die Spitze

der Druckaufnahmefähigkeit strukturviscoser Öle niedriger liegt. Außerdem sind strukturviscose Öle gegen schwankende Betriebsverhältnisse weniger empfindlich. Vergleichsmessungen ergaben bei normal-viscosen Ölen relativ höhere Viscositäten bei hohen Scherkräften, und Versuche in einem 4-Lager-Prüfstand unterstrichen in guter theoretischer Übereinstimmung, daß strukturviscose Öle niedrigere Reibung bzw. niedrigere Lagertemperaturen brachten.

Diskussion:

G. Vogelpohl wendet ein, daß einerseits hydrodynamische Überlegungen betr. Schmierung nur auf Grund der effektiven Viscositäten im Ölfilm angestellt werden können und daß andererseits aus den referierten Untersuchungen nichts über die wirkliche Belastbarkeit des Lagers gesagt werden könne, weil die Versuche nur mit 5% der Maximalbelastung durchgeführt wurden.

W. BULIAN, Celle: *Die Entsalzung von Rohöl in Ölfeldern und Raffinerien.*

Das vom Bohrfeld zur Verarbeitungsstätte kommende Rohöl enthält meist nennenswerte Mengen emulgiertes Salzwasser, dessen Salz-Konzentration zumeist über 10% liegt. Es wurde untersucht, ob daneben Salz auch in kristalliner Form vorhanden ist. Meist liegen nur Lösungen vor und Kristallite, soweit überhaupt gefunden, machen nur einen sehr kleinen Bruchteil der gesamten Salzmenge aus. Das Entsalzen ist deshalb dem Entwässern gleichzusetzen, wonach der Salzgehalt, bestimmt nach dem Schiedsmethode, unter 0,02% betragen muß. Die wichtigsten Entwässerungsmethoden, nämlich Umwälzaufbereitung, Zentrifugieren, Filtern und elektrische Aufbereitung unter Berücksichtigung der Betriebssicherheit sowie der physikalisch-chemischen Grundlagen wurden besprochen.

A. SCHAAFSMA, Den Haag, Holland: *Entschwefelung von Mitteldestillaten.*

Der ständig steigende Bedarf an Erdölprodukten zwingt dazu, auch hoch Schwefel-haltige Rohöle zur Herstellung von Kraftstoffen und Schmierölen zu verwenden. Die Schwefel-Verbindungen in Kraftstoffen werden schon seit langem in weniger schädliche Bindungsformen umgewandelt, als echte Lösung ist aber die völlige Entfernung des Schwefels anzustreben. Dies gilt vor allem für höhersiedende Fraktionen, in denen der Schwefel zum größten Teil in Aromaten (Benzothiophene) gebunden ist. Die Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln wie SO_2 und Flußsäure ist sehr wirksam, hat aber qualitative und wirtschaftliche Nachteile. Beim Hydrieren werden alle Gruppen von Schwefel-Verbindungen erfaßt. So hat sich das „Autofining-Verfahren“ der Anglo-Iranischen Öl-Gesellschaft für Benzin und Kerosin gut bewährt. Beim „Hydro-desulphurization Process“ der Shell-A.G. wird ein Kobalt-Molybdän-Katalysator von hoher Wirksamkeit und Selektivität für Entschwefelung benutzt. Die Arbeitstemperatur ist 350–400 °C, der Druck 50 kg/cm². Es wird in flüssiger Phase hydriert (trickle procedure), der Gasumlauf ist deshalb viel geringer als bei Gasphase-hydrierung. Das relativ billige Verfahren arbeitet besonders wirtschaftlich in Verbindung mit katalytisch arbeitenden Reformanlagen, die billigen Wasserstoff liefern können.

B. RIEDIGER, Frankfurt a.M.: *Verdampfung und Kondensation von Benzin-Wassergemischen.*

Bei der Top-Destillation von Erdölen kommt mit dem Rohöl und als Stripper-Dampf Wasser in die Apparatur. Für die Berechnung und den laufenden Betrieb sind die Siede- und Taupunkte des Kopfproduktes (Benzin/Wasser) wichtig (Verhüten von Korrosion, Berechnung der Kondensatoren). Das Verhalten eines Benzin/Wasser-Gemisches ist verwickelter als z. B. das System Benzol/Wasser, da das Benzinc Vielstoffgemische wechselnde Zusammensetzung sind. Die angewendete Rechenmethode basiert auf dem t_x -Diagramm (Temperatur-Zusammensetzung)²⁾. Es wurde ein Schwerbenzin untersucht und die Anpassungsfähigkeit der Methode erneut belegt. Sie kann demnach auf Benzine verschiedener Zusammensetzung angewendet werden und soll auch auf Gemische schwerer Kohlenwasserstoffe Anwendung finden, was für die Wasserdampf-Destillation von Schmierölen Bedeutung hat.

H. ZORN, Mannheim: *Die wissenschaftlichen Grundlagen der modernen Schmierstoffchemie.*

Vortr. schilderte die Entwicklungsarbeiten, die vor und während des zweiten Weltkrieges zur Gewinnung von Schmierstoffen für hohe und höchste Belastungen führten. Das Kernproblem war, Produkte mit günstigem Viscositäts-Temperaturverhalten (hohem Viscositäts-Index) und gutem Kälteverhalten (tiefen Stockpunkten) zu erhalten. Die Forschung befaßte sich einmal

²⁾ Vgl. B. Riediger: Berechnung von Fraktionierkolonnen für Vielstoff-Gemische, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951; Erdöl u. Kohle 4, 326 [1951].

mit Kohlenwasserstoffen, zum anderen mit der Herstellung spezieller Ester. Maßgebend dabei war auch die Erkenntnis, daß die Molekelpartikel zwischen Estern und metallischen Oberflächen größer sind, als zwischen Kohlenwasserstoff und Metallen.

Im Zuge der ersten Entwicklung gelang die Herstellung eines synthetischen Kohlenwasserstoffes mit dem Mol-Gewicht 899 (des wahrscheinlich bisher schwersten synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffes), der einen Viscositäts-Index von 160 besaß.

Durch Verestern von Sebacinsäure mit mehrwertigen Alkoholen wurden hochwertige Schmierstoffe mit Stockpunkten bis –80 °C erhalten. Die Molekelpergrößerung durch Einbau von Polyäthylenoxyd ergab Ester, die nicht mehr in Kohlenwasserstoffen löslich sind.

H. MUNDERLOH, Helmstedt: *Öl-Entphenolung durch Druckextraktion.*

In Braunkohlen-Ölen ist eine nicht unerhebliche Menge verwertbarer Phenole enthalten. Franz Fischer hat bereits vor dem 2. Weltkrieg die Anregung zur Extraktion mit heißem Wasser bei 250 °C und 50 atm Druck gegeben, doch war der Neutralöl-Gehalt der so gewonnenen Roh-Phenole zu hoch. Die nach dem Kriege vom Schmelzwerk Offleben gemeinsam mit Lurgi erarbeiteten Verbesserungen führten zu einem in diesem Jahre in Betrieb genommenen Verfahren, bei dem entphenoltes Schmelzwasser („Dünnewasser“) als Extraktionsmittel dient. Dem mit Phenol angereicherten Dünnewasser wird zusammen mit normalem Schmelzwasser Roh-Phenol nach dem Phenosolv-Verfahren im Gegenstrom entzogen. Extraktionsmittel ist Butylacetat. In einer Abtreibe-Kolonne wird das Neutralöl azeotrop bis zu einem Gehalt von unter 1% abgetrennt. Die Phenol-Destillation ergibt als hochwertige Fertigprodukte Phenol, Kresol und Xylenol.

A. BENNING, Dortmund: *Oxydation der Steinkohle mit Salpetersäure.*

Die Oxydation der Steinkohle mit Salpetersäure gibt wertvolle Hinweise auf die Struktur der Kohle. Zwar kann aus Art und Menge der gebildeten Säuren kein eindeutiger Schluß auf das chemische Verhalten der Steinkohle an sich abgeleitet werden, da nur ca. 20% des Kohlenstoffs in Säuren übergehen (ca. 40% in CO_2), doch können aus den Analogien bei der Oxydation von Modellsubstanzen Hinweise erhalten werden, aus welchen Bestandteilen der Kohle die aliphatischen und aromatischen Säuren entstehen.

Systeme mit CH_2 -Gruppen sind in erster Linie für die Bildung niedrigmolekularer Säuren maßgebend, während polycyclische Aromaten dafür von untergeordneter Bedeutung sind, wie die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 100 und 130 °C erkennen läßt. Die Wasserstoff-freien, rein aromatischen C-Atome gehen unter geringen Veränderungen in „Huminsäuren“ über. Die übrigen Aromatkomplexe geben vor allem höhere Benzolpolycarbonsäuren. Huminsäuren werden durch starke Oxydationsmittel wie Permanganat oder Sauerstoff in alkalischer Lösung zu Benzolcarbonsäuren abgebaut. Aliphatische und aromatische Säuren können demnach direkt oder über Huminsäuren entstehen, wobei die Stärke des Oxydationsmittels den Weg bestimmt.

J. KARWEIL, Dortmund: *Zusammenhänge zwischen Konstitution und Oxydationsverhalten von Steinkohlen.*

Durch UR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß die Oxydation von Steinkohle mit Luft bei höherer Temperatur in erster Linie das Wasserstoff-reiche M-System erfaßt, das bei praktisch allen Steinkohlensorten keine wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung zeigt. Das C/H-Verhältnis der gebildeten gasförmigen Oxydationsprodukte ist deshalb von der Kohlesorte unabhängig und die gebildete Wassermenge der Zahl der Wasserstoffatome im M-System proportional. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird bei der Oxydation durch Abspalten von Wasserstoff als Wasser und Anlagern von Sauerstoff beschleunigt. Das Verhältnis von Zersetzungsgeschwindigkeit zur Schmelzgeschwindigkeit ist für das Schmelzen der Kohle maßgebend. Der Sauerstoff-Einfluß kann aus dem H/O-Verhältnis des M-Systems vergleichsweise erkannt werden. Die Eindringtiefe des Sauerstoffs in die Kohlenoberfläche ist relativ gering und führt zur Bildung dünner inerter Schichten, die für das Verhalten oxydierter Kohle beim Verkoken von Einfluß sind.

H. G. FRANCK, Duisburg-Meiderich: *Die wahre Natur des Steinkohlenteerpechs.*

Beim Destillieren des Steinkohlenteeres erhält man einen erheblichen Prozentsatz des Einsatzmaterials als Destillationsrückstand, als „Pech“. Dieses dient als Bindemittel für Anstrich- und Bauenschutzmittel, zur Herstellung von Pechkoks usw. Seine Zusammensetzung war bisher nicht geklärt. Die Bindemittel-Eigenschaften sind die Folge einer großen Zahl chemisch sehr ähnlicher

Anteile, die den plastischen Zustand bedingen. Ungefähr 90 % bestehen aus 3- bis 7kernigen Aromaten mit dem Mol-Gewicht 170-380, ca. 10 % aus hochmolekularen rußartigen Bestandteilen von ungeklärter Konstitution. Mit Ausnahme von Fluoranthren wurden derzeit noch keine Reinpräparate aus dem Steinkohlenteerpech gewonnen.

W. FUCHS, Aachen: *Über die Steigerung der Wertstoffausbeute und die Verbesserung des Kokses bei der Verkokung durch Zusätze zur Kokskohle.*

Die Steigerung der Ausbeute an Wertstoffen bei der Verkokung stellt einen wichtigen technischen und wirtschaftlichen Faktor dar. Vortr. ging von den theoretischen Möglichkeiten durch Zusätze zur Kokskohle aus und besprach die Verkokungsapparatur, die gewählten Zusätze und die erzielte Ausbeutesteigerung. Die Analysenmethoden für das so gewonnene Äthylen und Benzol konnten verbessert werden.

J. EWERS, Dortmund: *Olefins- und Benzolbildung im Koksofen.*

Für die zusätzliche Gewinnung von Benzol und gasförmigen Olefinen bei der Verkokung von Steinkohle ist der thermischen Öl-Crackung in Verbindung mit der Verkokung besondere Bedeutung beizumessen. Das Eindüsen von Ölen in den Gassammelraum des Koksofens gegen Ende der Garungszeit ist vorteilhafter als die gemeinsame Öl-Kohle-Verkokung. Von den beiden Hauptfaktoren (Reaktionstemperatur und Verweilzeit) liegt die Temperatur fest. Die Verweilzeit wird gesteuert durch die in der Zeit-einheit eingebrachten Mengen und beeinflußt durch Trägergas bzw. Wasserdampf. Kürzere Verweilzeiten bringen überwiegend Olefine, längere Verweilzeiten begünstigen die Bildung von Aromaten. Dies wurde in einer Versuchsanlage praktisch erprobt.

G. HUCK, Dortmund: *Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Koksofengas nach dem Kreislaufdruckwaschverfahren.*

Koksofengas wird mit NH_3 -Wasser unter Druck ausgewaschen und dadurch der Schwefelwasserstoff entfernt (Verfahren der Ges. für Koblentechnik m.b.H., Dortmund-Eving). Über den Einfluß von Druck, Temperatur, Konzentration usw. und die Übereinstimmung gefundener Werte mit den rechnerisch ermittelten wurde berichtet. Die Wirkung verschiedener Wascheinrichtungen wurde besprochen und festgestellt, daß atmosphärischer Druck und Überdruck keine prinzipiellen Unterschiede ergeben, so daß die wirtschaftlichen Vorteile des Druckverfahrens für dessen Verwendung ausschlaggebend sein können.

H. ECHTERHOFF, Essen: *Neue Methoden zur Beurteilung der Verkokbarkeit von Kohlen.*

Das chemische Laboratorium des Steinkohlenbergbauvereins in Essen entwickelte neue registrierende Geräte, die den Entgasungsverlauf und das Erweichungsverhalten von Kohlen in gut reproduzierbaren Werten zu bestimmen gestatten. Als Beispiel wurde die Ermittlung des Erweichungsverhaltens einer Kohle im Film gezeigt. Die Werte zeigen starke Temperaturabhängigkeit, so daß

die Zahlen für das Erweichungsverhalten und für den Entgasungsverlauf in ein Kurvenblatt gebracht werden können. Damit ist eine gute Kennzeichnung des Verhaltens bei der Verkokung möglich.

A. DAHME, Essen: *Kennzeichnung der Reaktivität von Koks gegen Kohlensäure im Temperaturbereich von 1000 bis 1100 °C.*

Zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koks dienten bisher hauptsächlich Konventional-Methoden, die nur relative Messungen zuließen. Durch eine Modifikation der Kopperschen Methode wurde die Bestimmung einer physikalisch definierten Geschwindigkeitskonstanten für den Reaktionsablauf mit CO_2 möglich. Sie gehorcht in der Temperaturabhängigkeit dem Arrheniusschen Gesetz. Man erhält deshalb die Aktivierungsenergie als zweiten Parameter zur Kennzeichnung des Reaktionsverhaltens. Abbrandversuche ergaben, daß der Anteil der inneren Oberfläche, der an der Reaktion teilnimmt, bei verschiedenen Koksen deutliche Unterschiede zeigt.

H. NOVAK und *H.-G. LIEBICH*, Nürnberg: *Hydrierende Raffination von Rohbenzol mit Kokereigas (vorgetr. von H. Novak).*

Das Gaswerk der Stadt Nürnberg errichtete vor einigen Monaten eine Druck-Hydrieranlage zur Raffination von Rohbenzol, die 85 % Roh-Benzol aus einer Benzorbon-Anlage und 15 % Leichtöl aus einer Teerdestillationsanlage verarbeitet. Den zum Hydrieren benötigten Wasserstoff entnimmt man dem Kokereigas, das mit einem Druck von 35 atm zirkuliert wird. Das Rohbenzol wird dem Kreislauf über einen Verdampfer zugeführt und das Gas-Dämpfegemisch in einem Kontakt-Röhrenofen (Diphyl als Badflüssigkeit) zur Reaktion gebracht. Dem Kondensat entzieht man den Schwefelwasserstoff in einer Lauge- und Wasserwäsche bis auf 0,005 %. Das Raffinat ist Thiophen-frei, auch Schwefelkohlenstoff-, organische Stickstoff-Verbindungen und aktiver Schwefel sind nicht mehr nachweisbar. Das Verfahren wurde von der Lurgi entwickelt und ergibt höhere Ausbeuten und eine größere Reinheit der Produkte als das früher verwendete Säure-Raffinationsverfahren.

G. EGLOFF, Des Plaines, Ill., USA: *Die Chemie in der modernen Ölindustrie (Plenarvortrag).*

Die steigenden Anforderungen an die Motorentreibstoffe zwingen zu immer weiteren Verbesserungen. Unter den Maßnahmen zur Erhöhung der Oktan-Zahl spielen Prozesse, die auf selektiven chemischen Reaktionen beruhen, eine wichtige Rolle und darunter in steigendem Maße das katalytische Reformieren und das katalytische Hydrieren, beide unter besonderer Berücksichtigung der Wasserstoff-Bilanz. Als Beispiele der neuesten Entwicklung wurden dann das „Platforming“-Verfahren der Universal Oil Products und das neue „Unifining“-Verfahren besprochen. Erstes ist durch die Verwendung von Platin als Katalysator besonders in der Erhöhung der Oktan-Zahl wirksam, während letzteres den bei katalytischen Reformier-Verfahren anfallenden Wasserstoff ausnutzt. Neben der Verbesserung von Benzinen wurde die Erzeugung von Benzol, Toluol und Xylol aus Benzinfaktionen besprochen.

[VB 629]

Faraday-Society

Allgemeine Diskussion über Gerinnungs- und Flockungsvorgänge, Sheffield, 15.-17. September 1954

J. TH. OVERBEEK, Utrecht und *M. J. SPAARNEY*, Eindhoven: *London/van der Waals-Anziehung zwischen makroskopischen Körpern.*

Um die London/van der Waals-Anziehung zwischen makroskopischen Körpern zu messen, verwenden Vortr. einen Apparat aus zwei Glasplatten, deren eine mit einer Feder verbunden ist. Die Ausdehnung dieser Feder wird durch Kapazitätsänderungen elektrisch mit einer Genauigkeit von 10 bis 30 Å gemessen. Der Plattenabstand wird durch Newtonsche Interferenz-Farben bestimmt. Die Kraft-Abstand-Beziehung ergab einen etwa 40 mal höheren Wert, als nach der London-Hamaker-Theorie zu erwarten war. Diese Theorie führt also bei Kolloiden zu falschen Schlüssen, vermutlich wegen einer zusätzlichen Polarisierbarkeit der Atomgruppen.

F. BOOTH, London: *Die Koagulation von nicht-sphärischen Teilchen.*

Für eine Anwendung der klassischen Koagulations-Theorie auf Sole mit nicht-kugeligen Teilchen unter Berücksichtigung der weitreichenden Kräfte sind drei Punkte wichtig:

- Die Bindungsbedingungen im Diffusionsproblem verlieren ihre sphärische Symmetrie,
- die Diffusions-Konstante der Translation ist eine Funktion der Ausrichtung der Teilchen in bezug auf die Richtung der Diffusion,

c) die Brownsche Bewegung ändert ständig die Ausrichtung der Teilchen.

Als Folge dieser Schwierigkeiten gibt es keine exakte Lösung des Gesamtproblems ohne drastische Näherungsmethoden.

B. TEZAK, *E. MATIJEVIC*, *K. F. SCHULTZ*, *J. KRATOCHVIL*, *M. MIRNIK* und *V. B. VOUK*, Zagreb, Jugoslawien: *Flockung als steuernder Vorgang des Übergangs von homogenen zu heterogenen Elektrolyt-Systemen.*

Bei der Flockung sind eine große Zahl Faktoren in jedem Kolloid-system zu beachten, die Verff. in mehreren Publikationen dargestellt haben. Für die Flockung von Silberhalogenid-Solen wird ein räumliches Modell der Flockung gezeigt. Auf die gleiche Weise wurde die Koagulation von Bariumsulfat untersucht. Als nützlich erwies sich dabei eine Betrachtung mit Hilfe der methorischen Grenzschicht von Ostwald.

W. G. COBBET und *C. M. FRENCH*, London: *Die Fällung von Bariumsulfat aus wässrigen Lösungen.*

Der Vorgang wurde durch Leitfähigkeits-Messungen verfolgt. Unterhalb eines Löslichkeitsproduktes von $1,59 \cdot 10^{-8}$ trat keine Fällung und keine Änderung der Leitfähigkeit auf. Beim Bariumsulfat muß das Löslichkeitsprodukt von $0,962 \cdot 10^{-10}$ um das 160-