Tab.1.

Dehydrierung von P 1400, Fraktion 90-180°C und 7019-Schwerbenzin Fraktion 160-190°C aus Ka 501.

	P 1400	7019-Benzin Ka 501
Temperatur °C	510	515
Durchsatz Vol/Vol/Std.	0,5	1,0
Ltr.Gas/Ltr.Öl	625	625
Gesamtdruck Atm.	15	15
Dauer Std.	6	6
Ausbeuten:		
Gew.% Benzin -150°C	62,0	} 78,0
" " 150-200°C	14,8	
" Mittelöl	5,6	16,0
" Koks+Gas	17,6	6,0

Tab.2.

Zusammensetzung des Dehydrierbenzins P 1400 Fraktion 90-180°C.

	a) Benzin -150°C	b) Benzin 150-200°C
spez.Gewicht	0,764	0,879
Anilinpunkt I/II °C	0/57,5	-44,5
% Aromaten	55	93
% Olefine	4,5	7
Siedebeginn °C	46	151
% bis 70°C	7,5	-180°C 82,5 %
% bis 100°C	45,7	-200°C 95,6 %
% bis 120°C	71,8	Endpunkt °C/%:
% bis 150°C	92,5	213/98,0
Endpunkt °C/%	161/94,5	
OZ Mot.(+0,12cPb)	80(93,5)	91

Tab.3.

Zusammensetzung des Dehydrierbenzins aus 7019-Schwerbenzin Fraktion 160-190°C.

spez.Gewicht	0,865
Anilinpunkt I/II °C	-27,8/57
% Aromaten	81
% Olefine	4,5
Siedebeginn °C	96
% bis 120°C	1,5
% bis 150°C	8,0
% bis 180°C	66,5
% bis 200°C	97,5
Endpunkt °C/%	202/98
OZ Mot.(+0,12 Pb)	82,5(90)

Tab.4.

Untersuchung der Benzin-Mischungen.

Mischung	1 Gew.Teil Hy-Benzin -90°C 45 " " Dehydr. Benzin P 1400	9 Gew.Tl.CV2b 10 " Dehydr. Benzin 7019
spez.Gewicht	0,776	0,842
Anilinpunkt I/II °C	1,2/57,0	-18/51,0
Doktortest	negativ	negativ
H_2SO_4-Test	2	>10
Cu-Streifen/100°C	gut	gut
Dampfdruck	0,608	0,249
Siedebeginn °C	38	56
% bis 70°C	16	1,0
% bis 100°C	46	6,0
% bis 120°C	64	17,0
% bis 150°C	85,5	40,0
% bis 180°C	97,5	80,5
Endpunkt °C/%	187/98,0	196/98,5
% Paraffine	25	11,5
% Naphthene	19	19,5
% Aromaten	53	65,5
% Olefine	3	3,5
Bombentest	gut	Druckabfall
gum vor	1,95 mg	7 mg
" nach	5,4 mg	373 mg

Tab.5.

SO_2-(5x100%) und Propan-(1x100%) Zerlegung der Mischbenzine bei 78°C.

Mischbenzin aus:	P 1400 1 Gew.Tl.+5 Gew.Tl.		7019-Aromaten-Benzin 9 Gew.Tl.+ 10 Gew.Tl.	
% Anteil	45% Restbz.	55% Extrakt	33,5 Rest-benzin	66,5 Extrakt
spez.Gew.	0,694	0,873	0,772	0,886
Anilinpunkt I/II	56,2/57,5	-57	46,8/51,5	-50
Siedebeginn °C	39		53	
% bis 70°C	41,5		5,0	
% bis 100°C	83,0	Benzol 11%	14,0	Benzol 6,8%
% bis 120°C	91,5	Toluol 28,6%	29,0	Toluol 15,2%
% bis 150°C	97,0	Xylole 26,2%	50,0	Xylole 13,0%
% bis 180°C		Höhere 27,5%	90,0	Höhere 61,6%
Endpunkt °C/%	158/98		187/98,5	
% Paraffine	55		35	
% Naphthene	42		59	
% Aromaten	1		4,5	
% Olefine	2	3,5	1,5	4,0
OZ Res.	76		42	
OZ Mot.(+0,12 Pb)	75(91)		46(76)	

TITLE PAGE

5. DHD-Versuche im 100 Ltr.-Ofen.
1. Bericht Verarbeitung der Fraktion 160-190° aus der 7019-Aromatisierung von Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl in Kammer 501.
DHD experiments in the 100 ltr. oven. 1st report: Processing of the fraction 160-190° from the 7019 aromatizing of mineral coal liquefaction middle oil in chamber 501.

Frame Nos. 462 - 471

Hochdruckversuche
Lu 556

462

17. 5. 1940. Do/Fr.

Fr. O. Hörlein
Dr. Krauch
Dr. Pier
Dr. Ilgner

D H D - Versuche im 100 Ltr.-Ofen.

1. Bericht: Vorarbeitung der Fraktion 160 - 190° aus der 7019-Aromatisierung von Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl in Kammer 501.

Zusammenfassung.

In einem Ofen mit 100 Ltr. Kontakt[1] wurden Dehydrierungsversuche mit K 7360 durchgeführt, die eine Bestätigung der vermutlichen Ergebnisse der 1 Ltr.-Ofen-Versuche ergaben.

Der Hauptunterschied der Versuche im 100 Ltr.-Ofen gegenüber dem 1 Ltr.-Ofen ist das Arbeiten mit Kreislaufgas, statt mit H_2 im geraden Durchgang. Hierdurch traten jedoch keine Änderungen der Resultate ein. Die Regeneration ebenso die Umstellung von Betrieb auf Regeneration ließen sich im 100 Ltr.-Ofen sehr leicht durchführen.

Vorliegender Bericht umfaßt die ersten 9 Betriebszyklen mit 7019-Aromatisierungsbenzin 160 - 190° aus Steinkohleverflüssigung. Das Einspritzprodukt mit 48 % Aromaten lieferte mit 90 % Ausbeute ein Produkt mit etwa 81 % Aromaten und nur 3 % Olefinen. Die längste Betriebsdauer bis zur Regeneration war 39 Stunden bei Durchsatz 0,59 bezw. 26 Stunden bei Durchsatz 0,87. Das erhaltene Benzin gab im Überladomotor in Mischung 9 : 10 mit 0 V_{2b} bessere Leistung als VT 706. Das Benzin entspricht, angesehen vom ungenügenden O_2-Bombentest, allen sonstigen Tester.

1) 8-10 mm Körner.

1668

Einleitung.

Für die D H D - Versuche in einem 100 Ltr.-Ofen wurde die Kammer 703 gewählt, in der sich bisher eine Einrichtung zur Sumpfphasehydrierung bei 700 atm befand. Von dieser bisherigen Einrichtung konnten die Einsprits- und Gasumlaufpumpen, die Abstreifer sowie Teile der Vorheizung und der Ventilgruppen verwendet werden. Neu aufgebaut wurde ein elektrischer Vorheizer und der 100 Ltr.-Ofen selbst, Stabilisierung und Destillation für das Abstreiferprodukt, sonstige Apparate und Maschinen und wichtige Meßinstrumente.

Die Projektierung der Gesamt-Anlage führte Dipl.-Ing. Orth durch. Die Destillation wurde von Dipl.-Ing. Mümmell bearbeitet, die Meßinstrumente wurden von Dr. Hamacher z.T., insbesondere die registrierende Messung von CO_2, H_2 und O_2 in Zusammenarbeit mit Dr. Ebbinghaus, Betr.-Kontrolle Op, ausgeführt.

Ein Schema der Apparatur liegt als Abbildung 1 (Rsk 5584 ^{0}-4) bei. Der Ofen selbst hatte 108 Ltr. Kontaktvolumen bei 4 m Länge.

Die Apparatur wurde am 7.4. angefahren. Nach einigen Abänderungen insbesondere am elektrischen Vorheizer und Blindversuchen zur Einübung der Bedienung und Prüfung der Instrumente wurde der erste Versuch (mit P 1317-Benzin über 90^{0})[1] am 10.4. von 15^{h} bis 11.4. 7^{h} gefahren und anschließend der Kontakt regeneriert. Für das schnelle Anfahren des Ofens war die verständnisvolle Mitarbeit des Postenmannes Lesswang der Kleinapparatur und des Schlossermeisters Lommel von größtem Wert. Beim Anfahren der Stabilisierung und Destillation gab Meister Köstelmaier wertvolle Ratschläge.

Dieser erste Versuch zeigte, daß die nach Kleinversuchen im 1 Ltr.-Ofen zu erwartenden Werte für Durchsatz, Produktqualität und Gaszusammensetzung etc. im wesentlichen im 100 Ltr.-Ofen erreichbar

1) 6719/ aus estnischem Schieferöl.

sind. Es zeigte sich vor allem, daß die Regeneration sehr einfach und schnell von statten geht und die Umstellung von reduzierenden auf oxydierende Gase bei sachgemäßer Durchführung keine Gefahren bietet. Um dies zu gewährleisten und zur Kontrolle wurde eine kurze gedruckte Bedienungsvorschrift (vgl. Anlage 1) ausgearbeitet, in die der Ofenführer jeweils nur den Zeitpunkt der Durchführung von Maßnahmen (Ventilbedienung, Instrumentablesung etc.) einzusetzen hat

Verarbeitung von 7019-Benzin 160-190° aus Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl, Kammer 501.

Nach dem Vorversuch mit P 1317-Benzin wurde auf die Fraktion 160-190° aus der Aromatisierung von Steinkohle-Verflüssigungs-Mittelöl in Kammer 501 umgestellt und damit 8 Versuche gemacht. Die wichtigsten Werte enthält die Tab. 1.

Demnach wurden in Übereinstimmung mit den Versuchen im 1 Ltr.-Ofen ein Produkt mit über 80 % Aromaten bei 8,5 % Gasverlust erhalten; die Koksbildung war mit etwa 0,2 % sehr viel kleiner. Der Durchsatz war anfänglich durch die Vorheizung auf etwa 0,6 kg/Ltr. und Stunde begrenzt und konnte dann auf 0,97 kg/Ltr. u. Std. gesteigert werden. Die genaue Ofenbilanz dieses Versuches liegt als Anlage 2 bei.

Die Betriebsdauer, bevor eine Regeneration nötig wurde, war bei Durchsatz 0,59 39 Stunden, bei Durchsatz 0,87 hingegen 26 Stunden. Bei Verlängerung der Reaktionsdauer unter weiterer Temperatursteigerung wäre der H_2-Partialdruck infolge zu starker Spaltung bei zu geringer H_2-Abspaltung unter 25 atm gefallen. Der gesamte Durchsatz war hierbei unabhängig vom spezifischen Durchsatz und betrug 23 kg je Ltr. Kontakt und Cyklus. Hierbei muß bemerkt werden, daß die

Kontakt-Temperatur bei der 5-ten Regeneration an einer Stelle bis auf etwa 740° durchgegangen war, da die Kreislaufgasmessung infolge von Ammoncarbonat Abscheidungen falsch anzeigte. Hierdurch hatte die Kontakt-Aktivität zweifellos gelitten; so mußte von Versuch 5 auf 6 die Eingangs-Temperatur von 534° auf 546° gesteigert werden.

Die genaue Untersuchung des erhaltenen Produktes enthält die beiliegende Tabelle 2. Demnach enthält das Produkt bei Übereinstimmung der SO_2-Extraktion mit der Anilinpunktsmethode 84 % Aromaten, der Olefingehalt ist 3 %; die Olefine sind im wesentlichen im SO_2-Extrakt enthalten. Das Benzin ist testgerecht, abgesehen von dem O_2-Bombentest, der nicht erfüllt wird. Versuche zur möglichst einfachen Verbesserung des Bombentestes haben bisher nicht zu einem stets reproduzierbaren und befriedigenden Ergebnis geführt. Weitere Versuche hierzu sind im Gang.

Die Zusammensetzung der Vergasung ergibt sich nach einer bisher vorliegenden Stock- bezw. Podbielniak-Analyse (vgl. Anl. 3) wie folgt:

20,5 % C als C_1
30,8 % C " C_2
21,4 % C " C_3
27,3 % C " C_4.

Vom C_4 sind 30 % iso-C_4, von den C_2 - C_4 - Kohlenwasserstoffen sind 1% Ungesättigte.

Das Entspannungsgas der Dehydrierung enthält nach Stockanalyse 18 g C/cbm, eine Menge, die wiedergewonnen werden müßte. Weitere Versuche zur genauen Erfassung werden durchgeführt.

Gemeinsam mit:

Dr. Meier,
Dr. Hirschberger,
Dr. Fürst,
Dr. v. Muffling.

gez. Donath
" Oettinger
" Nonnenmacher

Tabelle 1.

Datum:	Einspritz-								
Versuch No. 703	produkt	2 a-b	3 a-b	4	5 a-d	6 a-e	7 a-c	8	9
Gesamt-Betr.-Std. mit Benzin		26	46	54	93	122	148	161	169
Temperatur Eingang	7019-Bi	530	534	532	534	546	550	550	548
Mittel	Ka 501	506	512	500	510	515	527	535	520
Gesamtdruck atm	160-190°	37	46	47	48	54	57	50	51
H_2-Druck atm	aus Stein-	24	35		31	37	28		31
Durchsatz kg/l u. Std.	kohle Verfl.-	0,41	0,69	0,57	0,59	0,67	0,87	0,97	0,90
cbm Gas/kg Einspritzung	Mittelöl	ca. 1,2	1,14	1,23	1,18	1,27	1,9	1,32	1,6
Cyclusdauer Std.	(KW 592828)	10	20	8	39	29	26	17	8
Ausbeute Gew. %									
Produkt (C_4 frei)	100 %	95,31	88,4		87,3	89,5	91,2		90,5
H_2		0,54	0,3		0,5	0,4	0,3		0,3
$C_1 - C_4$		9,1	5,5		10,0	6,8	8,0		9,1
Koks		0,18	0,06		0,15	0,05	0,18		0,2
Verlust		-5,1	5,8		2,1	3,2	0,32		-0,1
Produkt Spez. Gew.	0,852	0,860	0,860	0,860	0,861	0,860	0,861	0,864	0,854
Anilinpunkt	0,4	-32	-28	-31,6	-34	-30	-30	-28	-30,5
Siedebeginn	158	42	—	58	49	50	50		48
% - 100°	—	7	—	4,5	5	4,4	5		5,5
% - 150°	—	38	—	31,0	31	29	33		17,5
% -180°	74	73	—	73,0	73	71	71	7	82,5
Endpunkt	192	230	—	217	225	220	220	220	210
% Aromaten	48,4	90	—	—	86,5	82	ca.82	ca.80	83
" " -150		67	—	66	66	65	ca.65	ca.67	—
150-200	48,4	90	—	90	90	90	90	90	—
cbm Überschußgas/t Einspr.		99,3	49,2	—	87,7	71	67,2		82,4
darin % H_2		65	76	—	65	68,5	49		61
cbm Produktgas/t Einspr.		39,8	23,1	28,3	44,6	30	24,7		35,8
kg gelöstes Gas/t Einspr.		14,2	18,0	—	17,1	17,8	22,4		22,4

46

Tabelle 2.

Ofen 703 , 25 bzo Produkt red. -200° Aus Versuch No.703

Kolonnenzerlegung: Gas + Verlust : 0,4 %
Produkt red. -200° : 90,5 %
Rücksteand 200° 9,1 %

Produkt	Produkt red. -200°	Raffinat	Extrakt	
Gew. %	100	17	83	
Spez.Gew./ 20°	0,854	0,756	0,891	
Anilinp. I	+20,5	42,8	-56	
" II	57	56,5		
Oktortest	negativ			
H_2SO_4-Test	6 - 8			
Cu-Streifen/ 100° C	gut			
				Vom Extrakt:
ASTM-Kurve				
-70°	2	4,3		Vorlauf - %
-200°	5,5	18,0		Benzol - %
-120°	14	30,0		Zw.frakt.- %
-150°	37,5	46,0		Toluol - %
-180°	82,5	89,5		Zw.frakt.- %
-200°	96,5			Xylol - %
Endpunkt	210/98	185/95,5		höh.Arom.- %
Zusammensetzung				Verlust - %
Paraffine	8	48		
Naphtene	6	38		
Aromaten	83	13		
Ungesättigte	3	1		
Oktanzahlen:				
Res.	103			
Motor	86			
+ 0,12 % Pb	90,6			
Elementaranalyse:				
C				
H	(2097)			
N	0,0097			
S	0,01			

Ofen 703 Umstellung - Betrieb - Regeneration (9.4.40) Lu, den .....

1.) ..... ohne Einlauf (ca. 15 Min.)

2.) ..... Vorheizer zurückfahren auf 23 MV.

3.) ..... Entspannungsmembran Druckausgleich auf Ein- und Ausgang zu.

4.) ..... Umgang am Abstreifer geöffnet, Abstreifer abgehängt (ca. 15 Min. nach 1.)) 2 Entspannungen geöffnet.

5.) ..... In Gasometer direkt entspannt (ca. 10 Min.)

6.) ..... Umgänge an Frischgas-, Eingangs- und Ausgangswaage öffnen.

7.) ..... Stickstoffleitung anhängen, Eingangsventil noch zu.

8.) ..... Ofen entspannt, Entspannung zu.

9.) ..... Mit N_2 unter 10 atm Druck in etwa 3 Min. gestellt.

10.) ..... Ofen 10 atm, direkt über Dach in etwa 3 Min. entspannt.

11.) ..... Mit N_2 unter 10 atm Druck in etwa 3 Min. gestellt.

12.) ..... Ofen 10 atm, über Entspannungswaage und Gasuhr über Dach entspannt. N_2 in N_2-Gerät anfahren.

13.) ..... N_2 in N_2-Anzeigegerät unter 2% H_2 (Falls über 2% H_2 11.) und 12.) wiederholen).

14.) ..... Mit N_2 unter Druck stellen 50 atm ca. 10 Min.

15.) ..... Luftkompressor anfahren auf 80 atm.

16.) ..... Luft 80 atm, Druckausgleich an Luft-Membran schließen, sodaß Membran entspannt.

17.) ..... Umgang an Eingangs- und Ausgangswaage, zum Schluß an Frischgaswaage vorsichtig schließen, Eingang und Ausgang 9 mm Drosseln einhängen.

18.) ..... Ofen 50 atm N_2 125 m^3 Kreislaufgas.

19.) ..... Entspannungsmembran Eingang und Ausgang auf, Druckausgleich zu, CO_2-Gerät anfahren.

20.) ..... N_2 abgehängt, Verschraubung offen.

21.) ..... Luft angeschlossen, Eingangsventil vorsichtig öffnen, ca. 2 cbm Luft, Temperatur Ofen beachten, Luftmenge steigern auf 5 cbm, dabei Ofen-Temperatur nicht über 30 MV, sonst weniger Luft, Druck auf 50 atm steigern lassen.

22.) ..... Keine Temperatursteigerung in Ofen, Vorheizer vorfahren auf 30 MV, Luft abstellen. O_2 in N_2 über 1,8 %, sonst Luft auffahren.

23.) ..... Angegebene Ofen- und Vorheizer-Temperatur annähernd erreicht, Ofen über Dach entspannen, Entspannungsmembran abstellen.

24.) ..... Stickstoffleitung anhängen.

25.) ..... Ofen entspannt. Mit N_2 unter 10 atm Druck in etwa 3 Min. gest

26.) ..... Ofen 10 atm, direkt über Dach in etwa 3 Min. entspannt.

27.) ..... Mit N_2 unter 10 atm Druck in etwa 3 Min. gestellt, O_2 in N_2-Gerät anfahren.

28.) ..... Ofen 10 atm, über Dach entspannt; unter 1% O_2 im N_2, sonst 27.) und 28.) wiederholen.

29.) ..... Mit Nullgas unter Druck stellen, 6 mm Drosseln einhängen.

30.) ..... Temperatur wie angegeben, Donalventil am Eingang öffnen, mit Einlauf.

Druckversuche
Lu 558

Anlage 2.

7. Fahrperiode a-o.

Bilanz 703 vom 21.4./22.4.1940.

Kat.: 7360 8-10 mm Körner, Betr.-Std.: 148, Zahl der Regenerationen: 6
Betriebsperiode vom 21.4. 9^h bis 22.4. 11^h = 26 Std., Druck: 57, Hg-Druck: 28
Regenerationszeit: 23.4. 11^h - 23.4.40 19^h
Temperatur: E_2 29,4 E_3 29,3 E_4 27,6 E_5 26,9 E_6 26,5 Mittel 28,0 WT = 527° C
Ausgangsmaterial: Bi 160-190 a. P 1271 a. Ka. 501 v. K.W. 59 2828
Durchsatz: 0,874 kg/Ltr.u.Std., Eingang: 1,90 obm Gas/kg Einspritzung

Bezogen auf Einspritzprodukt	Betriebsperiode 2500	100 %
Anfallprodukt flüssig	2277,2	91,1
Gasbenzin C_5	31	0,1
Gas H_2	6,7	0,3
C_1-C_4 (incl.gel.Gas)	200,3	8,0
Koks	4,5	0,18
Verlust	8,0	0,32

Einspritzung: 2500 kg

Spez.Gew.	0,852	Aromaten gesamt	48,5	S.B.	158	-180	74	
A.P.	0,5	-150	--	-100	--	-200	--	
		150-200	--	-150	--	Kp.	192/99	

Anfallprodukt: 2333,1 kg darin 2,4 % C_1 - C_4
2277,2 kg C_4 frei und 55,9 kg C_1 - C_4

Spez.Gew.	0,861	Aromaten gesamt	--	S.B.	50	-180	70	
Anilinp.	-30	-150	--	-100	5	-200	91	
		150-200	--	-150	35	Kp.	220	

1)

Gase:

a) Entspannungsgas 168 obm Dichte i.N. 0,460 kg/obm
77,3 kg entsprechend: 28,1 kg KW/t Einspritzung
2,8 kg H_2/t "

Nach Gasanalyse: 6,7 kg H_2 = 2,8 kg/t Einspritzung
70,6 kg C_1-C_4 = 28,2 kg/t "

b) Produktgas 61,6 obm Dichte i.N. -- kg/obm
nach Gasanalyse 3,1 kg Gasbi = 1,2 kg/t Einspritzung
73,8 kg C_1-C_4 = 29,5 kg " "

Koks: 65,8 obm Luft 74,310 obm Entspannungsgas
gewogener CO_2-Gehalt 11,3 % = 4,16 kg C = 4,55 kg Koks
= 1,82 kg/t Einspritzung

1) I.O.-obm d.h. Molvol. 24,2.

Gasanalysen:

	Entspannungsgas	Prod.-Gas
% CO_2, H_2S, NH_3	0,3	0,0
O_m H_n	0,0	0,0
O_2	0,0	0,0
H_2	48,8	4,8
CO	0,2	0,3
Zunahme	16,3	107,5
KW	49,7	94,2
N_2	0,8	0,7
KW + Zunahme	66,1	201,7
Mittl. C	1,32	2,14
g 15° Gasbi (0 5 +)/cbm	--	50
g C_1-C_4/cbm	420	1200
g H_2 / cbm	40	

Regeneration: 50 atm. Temp. max. 30 MV.

Datum 22./23.4.	Std.	cbm Luft	Ltr. Entspannungsgas	% CO_2	Ltr. CO_2
11-14h	1 - 3	5,1	900	0	9
14-15h	3 - 4	2,5	2950	3	89
15-16h	4 - 5	2,5	1320	5,5	73
16-17h	5 - 6	2,5	3080	8,5	262
17- 5h	6 - 18	30,5	36800	13,0	1690
5-13h	18 - 26	20,2	16900	15,0	2540
13-15h	26 - 28	2,5	6160	14,0	862
		65,8	68110		7525
Ofeninhalt 120 Ltr.			6200		870
Gesamtregeneration			74310		8395

Ofen 703 21.4.40 A II B I.

	Entspannungsgas %	Produktgas %
CO_2	0,2	--
O_2	0,25	0,30
CO	0,10	0,00
H_2	62,45	6,40
N_2	1,50	1,10
C_2H_4	0,01	0,15
C_3H_6	0,02	0,20
C_4H_8	0,01	0,20
C_5H_{10}	0,06	0,10
CH_4	23,32	16,55
C_2H_6	9,25	37,50
C_3H_8	1,76	27,95
C_4H_{10}	0,45	7,30
C_5H_{12}	0,62	2,25
höh. ges.K.W.	Spuren 0,01	--
Podbielniak-Analyse		
% Iso-C_4 im C_4	31,2 %	31,7 %

Im Produkt gelöstes Gas

9,94 g C_3 / kg

14,35 g C_4 / kg darin 28,5 % Iso

TITLE PAGE

6. Dehydrierung von Fraktionen aus 5058/6434 Steinkohlenbenzin. I. Teil. Fraktion 70-100° und 100-130°.

Dehydrogenation of fractions from 5058/6434 bituminous coal gasoline. Part I. Fraction 70-100° and 100-130°.

Frame Nos. 472 - 480

Hochdruckversuche
Do/Lu 558

10. März 1940/Pr.

472

Fil. Dr. Hörtig

Dehydrierung von Fraktionen

aus 5058/6434 Steinkohlenbenzin.

1. Teil. Fraktion 70-100° und 100-130°.

Zusammenfassung.

Die Dehydrierung wurde mit K 7360 im 1 Ltr-Schlafensofen durchgeführt. Abstreifer Soholven wurde auf Benzin bis 90° und 90-200° destilliert, diese Fraktionen fielen dabei im Verhältnis 24 : 76 an. Das Schwerbenzin 90-200° mit 56,5 % bis 150° wurde dann in fünf gleiche Fraktionen zerlegt, von denen die Fraktionen I und II im vorliegenden Versuch dehydriert wurden. Die Menge und Lage jeder dieser Fraktionen ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

	Bezogen auf Benzin -200°		Bezogen auf Benzin -150°		Siedebereich (abgerundet)
	Lage %	Menge %	Lage %	Menge %	
Benzin -90°	0- 24	24	0-36	36	
Schwerbenzinfraktion I	24-39	15	36-58	22	70-100°
" II	39- 54	15	58-80	22	100-130°
" III	54- 69	15	80-(102)	(20)	130-160°
" IV	69- 84	15	--	--	160-185°
" V	84-100	16	--	--	185-225

16238

Die Fraktion II liess sich leichter und mit besserer Ausbeute dehydrieren als Fraktion I; einige Werte bei 15 Atm, 0,25 Durchsatz und 522°C enthält folgende Tabelle:

Ausgangsmaterial		Fraktion I	Fraktion II
Auf Einspritzung	% Gas	21,8	17,0
	% Koks	2,5	1,8
Anfall (redest.)	Spez.Gewicht	0,782	0,820
	% -100°C	69	28
	Endpunkt °C	160°	151°
	O.Z. Mot.Meth.	82	86,5
	Mot.Meth.+ 0,09 Pb	89,5	90,0
	% Aromaten	59	86,0
	% Toluol	27,9	43,2
Toluol % bezogen auf Gesamtbenzin -150°		6,1	9,5

Versuchsergebnisse.

Steinkohlenschwerbenzin 90-200° 5058/6434 Gas-Phase-Abstreifer wurde in fünf gleich grosse Fraktionen zerlegt und diese dann dehydriert. Bisher liegen Versuche mit den beiden ersten Fraktionen vor. Die Untersuchung der fünf Fraktionen und des gesamten Schwerbenzins enthält Tabelle I.

Die Fraktionen I und II wurden im 1 Ltr-Schleusenofen über K 7360 bei 15 und 5 Atm Druck dehydriert. Die Versuchsbedingungen, Ausbeuten und Produkteigenschaften enthält Tabelle II, Einzelheiten über die Aromatenextraktion Anlage 1-4.

Fraktion I wurde bis auf einen Gehalt von 59 %, Fraktion II von 86 % Aromaten dehydriert. Der Toluolgehalt der dehydrierten Fraktionen betrug 28 bezw. 43 %, dabei war der Verlust durch Gas und Koksbildung 21-24 bezw. 19 %.

Gemeinsam mit
Dr. Oettinger
Dr. Fürst
Dr. Meier
Dr. Dehn

gez. Donath.

Anlagen:
Tabelle I und II
Anlagen 1-4.

Tabelle I.

Destillat aus P 1400, 90–200°
(5 Fraktionen).

Praktion	I	II	III	IV	V	Gesamtprod. [1] 90–200°
Spez.Gewicht/20°	0,738	0,762	0,785	0,816	0,838	0,784
Anilinpunkt I	+ 42,5	+ 41,5	+ 45,5	+ 47,2	+ 48,5	+ 43
" II	+ 50,0	+ 51,3	+ 55,8	+ 55,0	+ 67,0	+ 52
Zusammensetzung						
Paraffine %	31,0	33,8	47,5	46,3	72,6	36,2
Naphthene %	61,0	55,2	42,0	45,2	8,9	54,5
Aromaten %	7,0	9,5	10,0	7,5	17,5	8,5
Unges.K.W.%	1,0	1,5	0,5	1,0	1,5	1,0
ASTM:						
Beginn	65°	93°	129°	160°	183°	52°
70	3,5%	100 17,0%	140 45,0%	170 49,0%	200 63,0%	-100 3,5%
80	22,0	110 65,0	150 80,0	180 90,0	225 92,5	120 28,5
90	62,0	120 85,0	160 93,0	188 99,0	244 98,5	150 56,5
100	82,5	130 92,5	170 99,0	Rü 1,0	Rü 1,5	180 81,5
110	91,0	140 96,5	Rü 1,0			200 94,5
120	96,5	150 98,5				218 98,8
128	98,5	154 99,0				
Rü	1,0	Rü 1,0				
Verl.	0,5					
						O.Z. R.M. 54,5
						" " M.M. 57
						" " " "
						+ 0,09 Pb 77

[1]) Der 5058/6434 Abstreifer Scholven enthält die Anteile -90° und über 90° im Verhältnis 24 : 76.

Tabelle II.

Fraktionen I und II

Versuchsbedingungen, Ausbeuten und Produkteigenschaften.

Ausgangsmaterial Versuch Nr. IV Ofen 410 Datum 1939	Fraktion I 1 28.11.bo	 2 29.11.bo	 3 1.12.ab	Fraktion II 4 5.12.abo	 5 3.12.bo
Druck Atm	15	15	5	15	5
Temperatur °C	522	522	522	522	522
Öl Durchsatz kg/ltr/h	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25
cbm Gas/kg Öl	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Kat.Durchsatz kg/ltr Std.	0,14	0,15	0,14	0,15	0,15
Ausbeute Gew.%					
Benzin -150°	76,6	73,9	79,8	77,6	78,6
Rückstand >150°	2,2	1,8	--	3,6	3,6
Gas	19,3	21,8	17,2	17,0	14,1
Koks	1,9	2,5	3,0	1,8	3,7
Benzin -150°					
Spez.Gewicht/20°	0,778	0,782	0,780	0,820	0,804
Anilinpunkt	-5,5	-6,4	3,0	-32,5	-5,1
% - 70°	15,5	13,5	4,0	S.B.65°	S.B. 78°
-100°	70,0	69,0	73,0	28,0	24,0
-120°	88,0	88,0	90,0	72,0	74,8
Ep. °C/%	155/98	160/98	203/99	151/98	156/99
% Paraffine	21,5	21,5	16,5	6,0	17,0
% Naphthene	18,0	18,0	32,0	4,0	23,0
% Aromaten	58,5	59,0	45,5	86,0	55,0
% Olefine	2,0	1,5	6,0	4,0	5,0
Jodzahl	4,1	12,9	27,6	--	--
% Benzol	21,6	21,2	--	12,0	8,1
% Toluol	26,5	27,9	--	43,2	33,7
% Xylol	5,9	4,9	--	16,3	13,3
Oktanzahlen					
Res.Meth.	95,5	97		101	96,5
Mot. "	80,5	82		86,5	80
Mot. " + 0,09 Pb	89	89,5		90,0	86
Spez.Gew. 80-100°	0,788	0,788		0,782	0,780
110-140°	0,852	0,854		0,852	0,828
A.punkt 80-100°	-6,5	-8,5		-5,1	5,7
110-140°	--	-43,0		-44,5	-19,5
Rückstand >150°					
Spez.Gew./20°	--	1,040			

Anlage 1

Ofen 410/4 BO vom 28.11.39 + A. vom 29.11.39 red. -150

SO_2-Propan-Zerlegung 3 x 1 : 1 : 1

Vers. 1, 15 Atm, 522°C, Durchs.0,5.

477

Produkt	Gesamtprodukt	Raffinat	Extrakt
Gew.%	100	43,4	56,6
Spez.Gewicht	0,778/20° 0,782/15° ber.	0,698/15°	0,870/15°
Anilinpunkt I	-5,5 ber.	+ 55,5	-58,8 ber.
" II	+ 56,0	+ 56,5	
ASTM-Kurve	45°	38°	
- 50°	2,0 %	10,5 %	Benzol: 38,1 %
- 60°	7,0 %	15,5 %	
- 70°	15,5 %	39,0 %	Toluol: 46,9 %
- 80°	33,0 %	70,0 %	
- 90°	54,0 %	87,5 %	Xylol: 10,4 %
-100°	70,0 %	93,2 %	
-110°	81,0 %	96,0 %	höh.Arom.4,0 %
-120°	88,0 %	97,0 %	
-130°	93,0 %	--	
-140°	95,0 %	--	
-150°	--	--	
Endp. °/%	155/98,0	130/97,8	
Rückstand	1,0	1,0	
Verlust	1,0	1,2	
Klopfwert			
Res.Meth.		77	
Mot.Meth.		75	
Mot.M.+ 0,09 Pb		88,5	
Paraffine	21,5	54,5	
Naphthene	18,0	44,0	
Aromaten	58,5	1,0	
Unges.K.W.	2,0	0,5	

Anlage 2

Ofen 410 B II + C vom 29.11.39 + A II + BC vom vom 30.11.39 P 1400 90/200
red. -150°; Versuch 2, 15 Atm, 522°C, Durchg. 0,25.

Produkt	Gesamtbenzin	Raffinat	Extrakt
Gewichts-%	100	42,2	57,8
Spez.Gewicht	0,782/20°	0,692/20°	0,868/20°
Anilinpunkt I	-6,4 ber.	+ 52,5	-57,0
II	+ 56,0	+ 56,0	
ASTM-Kurve	47°	35°	
% - 60°	5,0	13,8	Benzol: 36,7 %
- 70°	13,5	36,5	
- 80°	30,0	66,0	Toluol: 48,2 %
- 90°	52,0	81,5	
-100°	69,0	87,5	Xylol: 8,5 %
-110°	80,0	91,0	
-120°	88,0	--	höh.Arom.6,6 %
-130°	91,0	--	
-140°	94,0	--	
-150°	97,0	--	
-160°	--	--	
Endp. °C/%	160/98,0	119/95,0	
Rückstand %	1,0	1,0	
Verlust %	1,0	4,0	
Paraffine %	21,5	52,0	
Naphthene %	18,0	44,5	
Aromaten %	59,0	3,0	
Unges.KW. %	1,5	0,5	
Klopfwert			Mischoktanzahl berechnet aus den vorhergehenden Spalten III
Res.Meth.	97	77,5 (+ 0,09 PB: 94,5)	
Mot.Meth.	82	75,5	86,5
" M.+ 0,09 Pb	89,5	90	89

Anlage 3

Ofen 410/4.

A I-Schicht vom 6.12.39 + ABO-Schicht vom 5.12.39 179
red. -155°, Versuch 4, 15 Atm, 522°C, Du 0,25
SO_2-Propan-Zerlegung 3 x 1 : 1 : 1.

Produkt		Raffinat	Extrakt
Gewichts-%		23,7	76,3
Spez.Gewicht		0,700/20°	0,866/20°
Anilinpunkt	I	+ 54,8°	-59,5°
	II	+ 58,0°	
ASTM-Kurve		42°	
	% - 60°	6,0	
	- 70°	15,0	Benzol: 15,7 %
	- 80°	33,0	Roh-Toluol: 56,5 %
	- 90°	60,0	Xylol: 21,3 %
	-100°	79,6	höh.Aromaten: 6,5 %
	-110°	90,0	Reintoluol: 53,2 %
	-120°	--	
	-130°	--	
	-140°	--	
Endp. °C/%		118/95,0	
Rückstand %		1,0	
Verlust %		4,0	
Paraffine %		57,5	--
Naphthene %		37,5	--
Aromaten %		3,0	--
Unges.KW. %		2,0	6,0

Anlage 4

Ofen 410/4 3 II + 0 vom 3.12.39 + AB vom 4.12.39
red. -150°, SO_2-Propan-Zerlegung 3 x 1 : 1 : 1,
Versuch 5, 5 Atm, 522°C, Durchsatz 0,25.

Produkt	Raffinat	Extrakt
Gewichts-%	41,3	58,7
Spez.Gewicht	0,730/20°	0,862/20°
Anilinpunkt I	+49,8	-58,2
" II	+52,7	
ASTM-Kurve	43°	
% - 80°	5,8	
- 90°	14,0	
-100°	46,8	
-110°	74,0	
-120°	86,5	
-130°	92,0	
-140°	--	
-150°	--	
Endp. °C/%	138/96,5	
Rückstand	1,0	
Verlust	2,5	
Paraffine %	40,5	--
Naphthene %	54,5	--
Aromaten %	2,0	--
Unges.KW. %	3,0	6,5 ?

Benzol: 13,9 %
Roh-Toluol: 57,5 %
Xylol: 22,8
höh.Arom.: 5,8
Reintoluol: 53,8 %

TITLE PAGE

7. Dehydrierung unter Wasserstoffdruck mit bewegtem Kontakt.
9. Bericht: Dehydrierung von Steinkohlenschwerbenzin "Scholven."
Dehydrogenation under hydrogen pressure over moving catalyst.
Report 9: Dehydrogenation of bituminous coal heavy gasoline "Scholven."

Frame Nos. 481 - 492

Hochdruckversuche
Do/Lu.558

Pfl. Dr. Hörnig
Kattwinkel 10
Frankfurt 6
Fürstenberger Str. 7

19.Januar 1940

481

Dehydrierung unter Wasserstoffdruck mit bewegtem Kontakt.

9.Bericht: Dehydrierung von Steinkohlenschwerbenzin Scholven.

Zusammenfassung.

Steinkohlenschwerbenzin 90-200°C lässt sich mit etwa 20% Verlust auf einen Aromatengehalt von 70% bringen. Die Mischung des auf 60% Aromaten dehydrierten Schwerbenzins mit den Anteilen -90°C hat 50% Aromaten, OZ Res.Meth. 94,5, OZ Mot. 80,0, OZ Mot.+0,09 Pb 90,5. Der Bombentest dieses Benzins ist nicht ausreichend; es lässt sich ohne Schwierigkeiten raffinieren.

Die Versuche zeigten, dass grösserer Katalysatordurchsatz (0,15 statt 0,04) und höherer Druck (15 statt 5 Atm.) günstigere Werte geben. Wurde die Ofentemperatur entsprechend der negativen Wärmetönung abfallend gestaffelt, so blieben bei einem Temperaturabfall im Katalysator bis zu 25°C die Ergebnisse gleich gut, bei 30-34°C Temperaturabfall war für den gleichen Dehydriereffekt die Vergasung grösser. Ob dieser schädliche Einfluss der Temperaturstaffelung beim Fahren von Benzin und Katalysator im Gegenstrom oder bei Anwendung von festem Katalysator oder bei kleinerem Durchsatz sich auch bemerkbar macht, ist noch nachzuprüfen.

In der zweiten Hälfte vorliegender Versuche wurde ein Kontakt angewendet, der (vielleicht infolge ungenügender Regeneration) weniger aktiv war. Er erforderte zur Erreichung der gleichen Dehydrierung eine bis zu 30°C höhere Temperatur, ohne dass sich ungünstige Folgen, z.B. höhere Gas- oder Koksbildung, gezeigt hätten.

Versuchsergebnisse.

Einleitung.

Steinkohlenschwerbenzin 90-200°C aus Scholven wurde im 1-Ltr-Schleusenofen über K 7360 dehydriert. In einer ersten Versuchsreihe wurde Benzin und Kontakt, Durchsatz und Druck verändert. In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Temperaturverteilung im Ofen untersucht, und zwar wurde mit im Ofen abfallender Temperatur gearbeitet, da die Reaktion endotherm ist.

Das Ausgangsmaterial hatte folgende Eigenschaften:

Ausgangsmaterial für Versuchsreihe	Steinkohlenschwerbenzin 90-200°C Scholven (P 1400 v.1.11.1939)	
	Dest.v.21.11.39 1	Dest.v.7.12.39 2
Spez.Gewicht	0,784	0,778
Anilinpunkt °C	43,0	43,2
Siedebeginn °C	90	80
% bis 100°C	3,5	12,5
% bis 120°C	28,5	36,5
% bis 150°C	56,5	63
% bis 160°C	81,5	87,5
% bis 200°C	94,5	-
Endpunkt °C/%	218/98,8	215/-
% Paraffine	36,2	37,7
% Naphthene	54,3	52,0
% Aromaten	8,5	8,8
% Olefine	1,0	1,5
OZ Res.	54,5	-
OZ Mot.	57,0	-
OZ Mot.+0,09 Pb	77,0	-
% bis 90°C/% 90-200°C	24/76	21/79

-3-

1.Versuchsreihe.

Die Versuchsbedingungen, Ausbeuten und Produkteigenschaften enthalten die folgenden Tabellen:

Versuchsbedingungen und Ausbeuten.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5
Ofen 410,IV. Datum 1939	21.11. bo	26.11. ab	26.11. o	27.11. bo	2.12. ab
Druck Atm.	15	15	15	15	5
Temperatur °C	523	518	518	516	522
Öldurchsatz kg/ Ltr/Std.	0,25	0,25	0,25	0,5	0,25
cbm Gas/kg Öl	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Kat.-Durchsatz kg/ Ltr/Std.	0,04	0,14	0,16	0,15	0,14
Ausbeute Gew.%					
Benzin bis 150°C	49,2	51,5	47,5	50,0	48,3
" Üb.150°C	27,3	24,0	22,0	30,6	35,2
Gas C_1-C_4 [1]	21,4	20,1	26,1	17,2	12,8
Koks	2,1	4,4	4,4	2,8	3,7

Die hohe Koksbildung bei Versuch 2 und 3 kann z.T. auf Verwendung nicht völlig regenerierten C-haltigen Kontakts zurückzuführen sein.

-4-

[1] C_4 z.T. geschätzt.

Produkteigenschaften.

Versuch Nr.	1	2	4	5
% Gas+Koks/Einsatz	23,5	24,5	19,4	16,5
Benzin bis 150°C:				
spez.Gewicht	0,782	0,807	0,788	0,788
Anilinpunkt °C	4,2	-16,5	-3,5	+7,0
% bis 70°C	5,0	4,0	3,5	-
% bis 100°C	43,5	36,0	39,5	35,0
% bis 120°C	75,0	67,0	72,0	71,0
Endpunkt °C/%	152/98,5	155/98,5	151/98,5	158/99,0
% Paraffine	21,7	14,0	22,2	22,0
% Naphthene	25,6	10,5	16,8	27,0
% Aromaten	46,5	70,0	56,5	44,0
% Olefine	6,2	5,5	4,5	7,0
Jodzahl		8,4	14,9	30,4
OZ Res.	90,5	103	96,5	90,0
OZ Mot.	75,5	84	80,5	73,5
OZ Mot+0,09 Pb	87,5	89	87,5	85,0
Benzin über 150°C:				
spez.Gewicht	0,906	0,941	0,922	0,904
Anilinpunkt °C	-22,0	-45,5	-43	-28,0
Siedebeginn °C	158	160	158	
% bis 180°C	39,0	23,0	34,5	
% bis 200°C	67,5	57,5	65,5	
Endpunkt °C	330/99,5	304/99,0	310/96,5	
% Paraffine	9,0			
% Naphthene	5,5			
% Aromaten	76,0	>90	>90	
% Olefine	9,5	6,0	(11,5?)	
Jodzahl		12,4	11,7	
OZ Res.	97	114	108	
OZ Mot.	85	96	93,7	
OZ " +0,09 Pb	gesch.87	gesch.98	gesch.97	
Gesamtprodukt (berechnet)				
% Aromaten	57	78	70	gesch.57
OZ Mot.	78	88	85	gesch.77

-5-

Der Aromatengehalt und die Oktanzahl steigen mit der Arbeitstemperatur und dem Kontaktdurchsatz und fallen mit dem Benzindurchsatz. Die Dehydrierung ist bei 15 Atm. stärker als bei 5 Atm., die Produkte sind ausserdem olefinärmer (Jodzahl). Erhöhter Kontaktdurchsatz (0,15 statt 0,04 kg/Ltr/Std. entsprechend einer Cyklusdauer von 4,5 statt 17 Stunden) ist günstig und ermöglicht bei gleicher Vergasung stärkere Dehydrierung.

2.Versuchsreihe.

Die wichtigsten Versuchsbedingungen, Ausbeuten und Produkteigenschaften enthalten die folgenden Tabellen; weitere Werte enthält Anlage 1.

Versuch Nr. Ofen 410 IV/ Datum Dez.1939	11 11/12o	13 13o/14a	14 14o/15a	15 17bo	16 18o/9a	17 19o/20a
Druck Atm.	15	=	=	=	=	=
Temperatur °C Mittel	532	537	547	527	510	508
Maximum			556	550	552	552
Minimum			530	501	468	470
Öldurchsatz Kg/Ltr/Std.	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25
cbm Gas/kg Öl	0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8
Kat.Durchsatz kg/Ltr/Std.	0,14	0,15	0,17	0,17	0,16	0,12
Ausbeute Gew.%						
Benzin -150°C	56,7	54,6	56,4	55,2	57,1	52,5
" 150-200°C	23,2	22,0	18,1	17,0	19,7	17,2
Rückstd.üb.200°	9,4	9,9	9,5	9,8	8,8	8,2
Gas C1-4 1)	10,0	12,4	15,1	16,5	12,8	20,7
Koks	0,7	1,1	0,9	1,5	1,6	1,4

Die höheren Reaktionstemperaturen gegenüber Versuchsreihe 1 sind wahrscheinlich durch die Verwendung von versehentlich nicht völlig ausregeneriertem Kontakt bedingt.

1) C4 teilweise geschätzt.
2) Nach Gasdichte geschätzt.

Produkteigenschaften.

Versuch Nr.	11	12	13	14	15	16	17
% Gas+Koks/Einsatz	10,7	13,5		16,0	18,0	14,4	22,1
Benzin -150°C:							
spez.Gewicht	0,766	0,756		0,770	0,765	0,766	0,775
Anilinpunkt °C	16,2	13,5		-0,1	8,0	17,5	6,0
% bis 70°C	4,0	5,0		10,0	9,0	8,0	4,0
% bis 100°C	47,2	53,0		51,0	50,5	52,0	47,5
% bis 120°C	76,5	81,0		78,5	76,0	80,5	75,0
Endpunkt °C/%	155/ 97,5	153/ 97,5		150/ 96,5	155/ 96,0	152/ 93,5	158/98
% Paraffine	16,0	22,0		19,0	24,0	27,0	23,0
% Naphthene	51,0	38,0		26,0	29,0	36,0	29,5
% Aromaten	29,0	35,5		50,8	43,0	33,0	44,5
% Olefine	4,0	4,5		5,0	4,0	4,0	3,0
OZ Res.	85,5	90,0		95,0	91,0	86,0	91,5
OZ Mot.	75,5	80,0		80,5	79,5	77,0	-
OZ " +0,09 Pb	87,0	87,5		92,0	90,0	88,0	-
Benzin 150-200°C:							
spez.Gewicht	0,860	0,859		0,874	0,864	0,860	0,869
Anilinpunkt °C	-18,5	-20.9		-31,4	-30,9	-11,5	-25,8
Siedebeginn °C	155	150		156	153	156	149
% bis 180°C	75,0	83,0		78,0	85,0	85,5	78,0
Endpunkt °C	206	204		207	204	200	210
OZ Res.	91,5	99,0		ca.101	98,0	92,0	-
OZ Mot.	80,0	83,0		90,5	87,0	78,5	87,0
OZ " +0,09 Pb	-	-		-	-	86,5	-
Gesamtbenzin -200°							
berechnet:							
% Aromaten	41,5	47		59	53	40	53
OZ Mot.	77	81		83	81	76	82
Rückstd.üb.200°C:							
spez.Gewicht	0,974	0,972		1,005	0,976	0,970	0,978
Anilinpunkt °C	-58,5	-41,2		-41,2	-41,6	-40,0	-46,8
Siedebeginn/°C Endpunkt	205/346	203/352		210/350	205/350	205/345	195/317

Die Werte 11-14 der zweiten Versuchsreihe stimmen mit den Werten 2 und 4 der ersten hinsichtlich Aromatengehalt und Oktanzahl bei etwa gleicher Vergasung überein, wie insbesondere die beiliegende

Abbildung zeigt. Die Werte 1 und 5 der Versuchsreihe 1 und 15-17 von Reihe 2 haben jedoch höhere Vergasung. Diese Abweichung liegt bei Versuch 1 an niedrigerem Kontaktdurchsatz, bei 5 an niedrigerem Gesamtdruck und bei 15-17 an starker Staffelung der Temperatur. Der Temperaturabfall war hier auf 50-84°C eingestellt worden. Bei Versuch 14 hingegen mit 26°C Temperaturabfall war die Vergasung nicht über der Norm, obwohl die Maximaltemperatur bei 556°C lag. Demnach scheint ein Temperaturabfall im Katalysator von etwa 25°C ohne jeden Nachteil zulässig, abgesehen von der erforderlichen höheren Eintrittstemperatur. Der schädliche Einfluss der starken Temperaturstaffelung ist möglicherweise beim Fahren von Kontakt und Benzin im Gegenstrom bzw. bei Öfen mit festem Kontakt und Regeneration nach z.B. 6 Std. nicht oder nicht in dem Masse zu erwarten. Bemerkenswert ist noch, dass infolge geringerer Aktivität des in Versuchsreihe 2 angewandten Kontaktes eine um fast 30°C höhere Temperatur angewendet werden musste, um gleiche Dehydrierung zu erzielen, und dass dies keine Erhöhung der Vergasung oder des Olefingehaltes zur Folge hatte.

Weitere Produktuntersuchungen.

Das Produkt von Versuch 4 (Reihe 1, 15 Atm., 516°C, 0,5 Durchsatz, 70% Aromaten, OZ Mot. 85) wurde in fünf gleiche Fraktionen zerlegt und untersucht (vgl. Anlage 1). Der Aromatengehalt nimmt mit dem Siedepunkt zu, ebenso die Oktanzahl, abgesehen von der klopffesten und bleiempfindlichen Fraktion 1. Besonders klopffest OZ Mot. 120 (in Mischung) ist die oberste Fraktion über 179°C.

Die Vergasung bei diesem Versuch hatte ein mittleres C von 2,5 und vom C 22,4 % C_1, 25,0 % C_2, 29,3 % C_3, 23,3 % C_4. Der Olefingehalt auf KW C_{2-4} 100 betrug etwa 2 %, das Butan bestand zu 40 % aus Isobutan.

Das nur auf insgesamt 57% Aromaten, also nicht sehr stark dehydrierte Produkt von Versuch 5 (Reihe 1, 5 Atm., 522°C, 0,25 Durchsatz) wurde, vgl. Anlage 3, mit SO_2-Propan zerlegt. Es wurden 19,7 % Toluol auf Benzin -150°C (= 9,5% auf Einsatz) erhalten; bemerkt sei, dass der Toluolgehalt bei Versuch 2 und 4 wesentlich höher ist.

Benzine der Versuche 11 und 14 wurden mit den entsprechenden Anteilen -90°C gemischt und stabilisiert. Die wesentlichen Werte der Untersuchung sind folgende:

Versuch Nr.	11	14
Gesamtbenzin:		
spez. Gewicht	0,772	0,781
% bis 100°C	42	44
Endpunkt °C	189	190
% Aromaten	35	50
OZ Res.	86,5	94,5
OZ Mot.	75,5	80,0
OZ Mot. +0,09 Pb	88,5	90,5

15-Ltr-Proben dieser Benzine werden, da der Bombentest nicht ausreicht, bei Dr. Hirschberger raffiniert und sollen dann auf ihre Leistung im Motor geprüft werden.

gez. Donath
gez. Oettinger
gez. Nonnenmacher

Gemeinsam mit:
Dr. Hirschberger
Dr. Meier
Dr. v. Füner
Dr. Fürst

Anlagen: 3 Tabellen
1 Zeichnung

Anlage 1.

Ofen 410 IV 1 Ltr.-7560.

Datum	P 1400 90-200°C	11.12. c	13c+ $14a_1$	14c+ $15a_1$	17.bc	18c+ $19a_1$	19c+ $20a_1$
Betriebsstunden	4.11. bis 7.11.	543	595	619	687	715	
Druck Atm.		15	15	15	15	15	15
Temperatur °C		29,3	28,6	29,2	28	27	26,5
Durchsatz kg/Ltr/Std.		1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,25
Durchsatz Std./Ltr.		0,8	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8
Durchsatz Kat. kg/Ltr/Std.		0,14	0,15	0,17	0,17	0,16	0,12
Gew.% Gesamtanfall							
Benzin -150°C		56,7	54,6	56,4	55,2	51,1	52,5
" 150-200°C		21,2	22,0	19,1	17,0	20,7	17,2
Mittelöl 200-320°C		9,4	9,9	9,5	9,8	8,8	8,2
Gas C_{1-4}		10,0	12,4	25,1	16,5	12,8	20,7
Koks		0,7	1,1	0,9	1,5	1,6	1,4
Anfall/Chargiertes		0,99	0,92	0,96	0,96	0,90	0,93
Benzin -150°C:							
spez.Gewicht	0,778	0,766	0,766	0,770	0,765	0,766	0,776
Anilinpunkt °C	43,4	16,2	13,5	-0,1	8,0	17,5	6
Siedebeginn °C	82	52	50	38	42	45	52
% bis 70°C		4	5,2	10	8	8	4
% bis 100°C	12,5	47,2	53	51	50,5	52	47,5
% bis 120°C	36,5	76,5	81	78,5	76,0	80,5	75,0
Endpunkt °C/%	-150: 83,0 -180: 87,5 -200: 215/98	155/97,5	153/97,8	150/98,5	155/96	152/98,5	155/98
Zusammensetzung:							
% Paraffine	37,7	16,0	22,0	19,0	24,0	27,0	23,0
% Naphthene	52	51,0	38,0	26,0	29,0	36,0	29,5
% Aromaten	8,8	28,0	35,5	50,0	43,0	33,0	44,5
% Ungesättigte	1,5	5,0	4,8	5,0	4,0	4,0	3,0
Tests:							
Gutest				0,35			
Cu-Streifen/100°		gut	noch	gut	gut	gut	gut
Doktortest		nega-	gut	nega-			

1) Temperatur gestaffelt: E_2 29,4 E_3 29,8 E_4 28,3

2) Temp.gestaffelt: E_2 29,4 E_3 28 E_4 26,5

3) E_2 29,5 E_3 26,7 E_4 24,5

4) E_2 29,5 E_3 25,5 E_4 24,6

5) Sauerstoffbombentest: nach 2 Std. Druckabfall Gutest Zahlen 454 mg: Bg

6) C u.H-Bestimmung der Kontaktfüllung ergab 3,06%, 0,13% H. Kontakt war mithin noch nicht völlig regeneriert. Dies wurde bei der Berechnung der Kokswerte berücksichtigt. Wahrscheinlich war auch der Kontakt an den

% bis 70°C		2	2	50	38	42	45	
% bis 100°C		4	5,5	56	46	9	8	
% bis 120°C	12,5	47,2	58			50,5	52	
% bis 150°C	36,5	76,5	8			76,0	80,5	
Endpunkt °C/%	-250: 89,0	155/97,5	153/		76,5	155/96	152/98,5	155/98
	-180: 87,5							
	K.P. 215/98							
Zusammensetzung:								
% Paraffine	37,7	16,0	22,0			24,0	27,0	23,0
% Naphthene	52	51,0	38,0			29,0	36,0	29,5
% Aromaten	8,8	29,0	35,5	50,0		43,0	33,0	44,5
% Ungesättigte	1,5	4,0	4,8	5,0		4,0	4,0	3,0
Teste:								
Gumtest mg				0,55				
Cu-Streifen/100°		gut	noch	gut		gut	gut	gut
Doktortest		nega-	gut	nega-		nega-	nega-	nega-
		tiv	nega-	tiv		tiv	tiv	tiv
			tiv					
H_2SO_4-Test		< 2	2	> 10		ca. 5	< 2	< 2
Oktanzahlen:								
OZ Res.		85,5	90	95		91	86	91,5
OZ Mot.		75,5	80	80,5		79,5	77	-
OZ " +0,09 Pb		87	87,5	92		90	88	-
Benzin 150-200°C:								
spez.Gewicht		0,860	0,859	0,874		0,864	0,860	0,869
Anilinpunkt °C		-18,5	-20,9	-31,4		-30,9	-11,5	-25,8
Siedebeginn °C		155	150	156		155	156	149
% bis 190°C		75	83	78		85	85,5	78
Endpunkt °C/%		196/98	204/99	207/98,5		204/98,2	200/99	210
Zusammensetzung:								
% Paraffine		13,5	11,5	5,0		7,0	17,5	11,0
% Naphthene		10,0	9,0	3,5		3,0	12,0	7,0
% Aromaten		72,0	74,0	84,5		85,0	65,5	80,0
% Ungesättigte		4,5	5,5	7,0		5,0	5,0	2,0
Teste: Gumtest mg				14,5				
Cu-Streifen		gut	gut	noch gut		gut	gut	gut
Doktortest		negat.	negat.	negat.		negat.	negat.	negat.
H_2SO_4-Test		>10	>10	>10		>10	>10	>10
OZ Res.		91,5	99	ca. 101		98	92	-
OZ Mot.		80	83	90,5		87	78,5	87
OZ " +0,09 Pb		-	-	-		-	86,5	-
Rückstand >200°C:								
spez.Gewicht		0,974	0,972	1,005		0,976	0,970	0,978
Anilinpunkt °C		-58,5	-53,8	-41,2		-41,6	-40	-46,8
Siedebereich °C		208-356	205-358	210-350		205-350	205-345	195-317

4) C n-Heptan-Kontakt ein ergab 3,06% Kontakt war noch nicht regeneriert. Dies wurde bei der Berechnung der Kokswerte berücksichtigt. Wahrscheinlich war auch der Kontakt an den vorhergehenden Tagen nicht völlig einwandfrei. Die Kokswerte sind demnach bei den Bilanzen wahrscheinlich zu hoch.

5) C_4 geschätzt.

7) nach Dichte geschätzt.

Anlage 2.

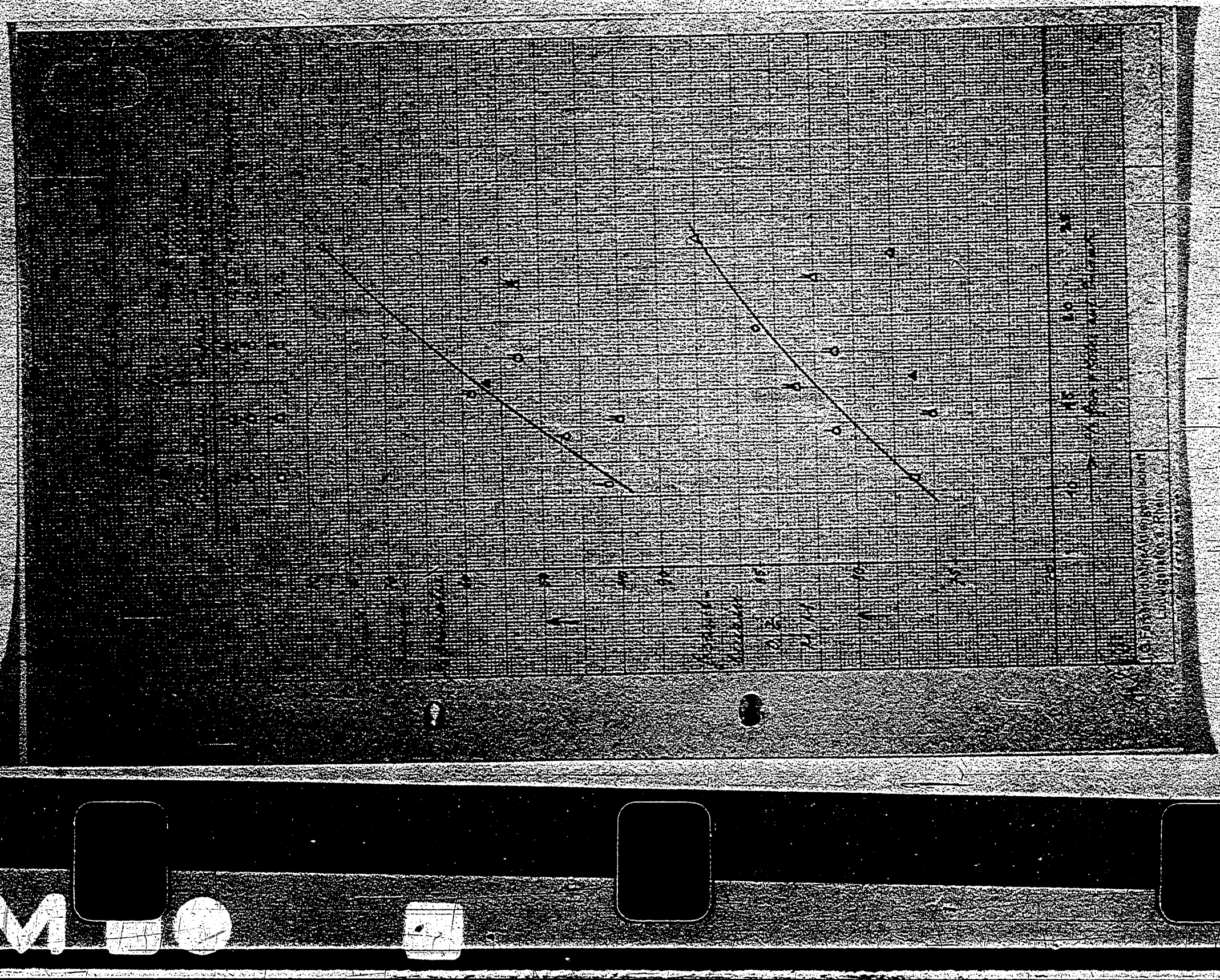
Versuch 4, Reihe 1, 15 Atm., 516°C, 0,5 Durchsatz.
Ofen 410 IV, A II BO v.27.11.1939 aus P 1400 Bi 90-200°C

Gesamt spez.Gew./20°C 0,832	I. bis 83°C	II 83-110°	III 110-143°C	IV 143-179°C	V üb.179°C
spez.Gewicht/20°C	0,704	0,792	0,836	0,864	0,964
Anilinpunkt I °C	+33,5	+1,5	-24,3	-33,9	-45,5
Anilinpunkt II °C	55	ber. +51,0	ber. +58,0	ber. -	ber. -
Jodzahl	19,02	14,46	5,88	3,54	15,74
OZ Res.	90,5	94	105	108	Misch.133
OZ Mot.	80,5	77	86	90	" 120
OZ " +0,09 Pb	90,5	86,5	89,5	91	-
% Paraffine	-	28,2	} 17,0	-	-
% Naphthene	-	20,8		-	-
% Aromaten	ca.20	47,0	78,5	-	-
% Unges.KW	5,0	4,0	4,5	4,5	5,0
ASTM-Siedekurve:					
Beginn °C	24	80	108	140	183
% bis 40°C	6,0	-	-	-	-
% bis 50°C	13,0	-	-	-	-
% bis 60°C	26,5	-	-	-	-
% bis 70°C	45,5	-	-	-	-
% bis 80°C	65,0	-	-	-	-
% bis 90°C	79,0	30,0	-	-	-
% bis 100°C	85,0	62,0	-	-	-
% bis 110°C	-	83,0	-	-	-
% bis 120°C	-	95,0	44,0	-	-
% bis 130°C	-	-	75,0	-	-
% bis 140°C	-	-	90,0	-	-
% bis 150°C	-	-	97,0	41,0	-
% bis 160°C	-	-	-	76,0	-
% bis 170°C	-	-	-	91,0	-
% bis 180°C	-	-	-	97,0	-
% bis 190°C	-	-	-	-	-
% bis 200°C	-	-	-	-	29,0
% bis 225°C	-	-	-	-	76,0
% bis 250°C	-	-	-	-	91,0
% bis 275°C	-	-	-	-	94,0
% bis 300°C	-	-	-	-	96,0
% bis 325°C	-	-	-	-	97,0
Endpunkt °C/%	110/90,0	129/99,0	154/99,0	187/99,0	350/98,0
% Rückstand	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
% Verlust	9,0	-	-	-	-

Anlage 3.

Ofen 410 IV abc Schicht v.2.12. + A_I Schicht v.3.12.1939, Benzin -150°C P 1400, Benzin 90-200°C, Versuch 5, Reihe 1, 5 Atm., 522°C, 0,25 Durchsatz, SO_2 Propan Zerlegung 3x1:1:1

Produkt	Gesamtbenzin	Raffinat	Extrakt	
Gew.%	100	56,3	43,7	
spez.Gewicht/15°C	0,786/20°C 0,780/15°C	0,740	0,868	
Anilinpunkt I °C	+7,4	+49,5		
" II °C	+53,5	+53,5		
ASTM-Siedekurve:				
Beginn °C	76	44		
% bis 80°C	3,0	7,0	Benzol	18,1 %
% bis 90°C	12,0	19,0		
% bis 100°C	35,5	43,5	Toluol	45,2 %
% bis 110°C	54,0	62,2		
% bis 120°C	71,8	74,8	Xylol	31,6 %
% bis 130°C	84,0	85,0		
% bis 140°C	92,0	90,0	höhere Aromaten	5,1 %
% bis 150°C	95,8	93,0		
		% -160°C 95,0		
Endpunkt °C/%	156/98,0	177/96,0		
% Rückstand	1,0	1,0		
% Verlust	1,0	3,0		
% Paraffine	22,0	42,0		
% Naphthene	27,0	50,0		
% Aromaten	44,0	4,0		
% Unges. KW	7,0	4,0		
Jodzahl	30,4	30,0	25,8	



TITLE PAGE

VI. Hochdruckversuche Laboratories.
Papers on hydrogenation of various coals.
Files of Dr. Peters.
Folder No. 833/I-D-5.

TITLE PAGE

1. Eignungsuntersuchung einer Probe der Mathildegrube fuer die Hydrierung. (Versuche im Drehautoklaven).
Test of sample of Mathilde mine for suitability for hydrogenation (experiments in rotating autoclave).

Frame Nos. 493 - 495

Hochdruckversuche
Lu 1r

834 31.Mai 1944. Dr/Le.

A9B

Eignungsuntersuchung einer Probe der Mathildegrube für die Hydrierung.

(Versuche im Drehautoklaven)

Auf Veranlassung des Reichsamtes erhielten wir am 9.3.1944 vom oberschlesischen Steinkohlensyndikat eine 25 kg-Probe Nuß III der Mathildengrube zur Prüfung der Hydrierbarkeit im Autoklaven.

Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 mit einer früher erhaltenen ähnlichen oberschlesischen Kohle der Schachtanlage Castellengo (Flöz Reden) und mit oberschlesischer Hydrierkohle Beuthen + Heinitzgrube verglichen. Dennoch gehört die Kohle der Mathildengrube zur den älteren, stärker inkohlten oberschlesischen Kohlen. Der C-Gehalt ist mit 84,7 % wesentlich höher und der Gehalt an Flüchtigem deutlich geringer als bei der Beuthen- + Heinitzgrube (K 1242). In der Aschezusammensetzung haben beide Kohlen grosse Ähnlichkeit.

Die bei der Hydrierung bei 600 atm im Autoklaven erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 mit denen von Beuthen- und Heinitzgrube und einer früher erhaltenen ähnlichen oberschlesischen Kohle zusammengestellt. Dennoch verhält sich die Mathilde-Kohle, wie erwartet, in Abbau, Asphalt und Vergasung deutlich ungünstiger als die jüngere Beuthen- und Heinitzgrube. Verglichen mit der im C-Gehalt etwa gleich liegenden Kohle der Castellengogrube ist die Mathildegrube eher noch etwas schwerer hydrierbar und für die Hydrierung nur als mässig geeignet zu bezeichnen.

gez. Grassl

Gemeinsam mit:
Dr.Schmidt
Dr.Schiffmann.

Analytische Daten der Kohle aus der Mathildegrube Nuß III (K 1266 vom 9.3.44)

Tabelle 1.

Kohle	K 1266 v.9.3.44 Mathildegrube 0/8 Nuß III	K 1242 v.28.4.42 Oberschles. Hydrierkohle Beuthen-Heinitzgrube	K 1164 b v. 3.7.39 Castellongo Flöz Reden
% Asche i.d.Trockenkohle	2,58	4,9	5,23
% Alkalität, g H_2SO_4/kg Trockenkohle	6,0	17,7	-
Elementaranalyse a.Reinkohle			
% C	84,72	81,96	84,19
H	5,03	5,04	4,78
O	7,84	11,03	9,03
N	1,92	1,67	1,14
S fl.	0,49	0,29	0,51
S ges.	0,64	0,66	0,65
Chlor	-	0,014	0,013
% flüchtiges a.R.K.	33,71	37,09	34,32
H disponibel	4,26	5,97	4,32
Schwelanalyse a.R.Kohle			
% Urteer	13,46	ca. 20	10,04
% Koks	76,47	77,59	80,40
Analyse der Asche:			
% SiO_2	30,05	32,65	16,45
Fe_2O_3	17,80	10,36	23,63
Al_2O_3	20,49	28,11	15,01
CaO	8,74	9,47	15,70
MgO	4,80	4,94	7,23
$K_2O + Na_2O$	3,14	1,71	1,13
SO_3	13,33	10,25	18,91
P_2O_5	0,22	0,89	0,61
TiO_2	1,48	1,27	0,51
Schmelzpunkt d.Asche °C	1104	1228	1228
Inkohlungsgrad	0,607	0,582	0,619

Hydrierergebnisse mit der Kohle der Mathildegrube K 1266 v.9.3.44 im Drehautoklaven.

Versuchsbedingungen: Anheizzeit : 3 Stunden
Reaktionszeit: 3 Stunden
Temperatur: 23,3 bis 23,4 MV (448°C)
Anreibung 1:1 mit P 1214 get. + P 1408 (9:1)

Tabelle 8.

Kohle	K 1266 v.9.3.44 Mathildegrube	K 1242 v.28.4.41 Bruthen + Heinitz-grube	K 1164 b v.3.7.39 Castellengo Flöz Reden
Reinkohlenabbau	91,3	96,2	ca. 93
Spez. Gew. γ_{20}^{20}	1,052	1,048	
% a-Asphalt 1,01	5,5	1,5	5,5
% Neubildung bis 425°	100	103	100
% Vergasung a. Neubildung + Vergasung	23,0	21,8	23

TITLE PAGE

2. Beurteilung und vorlaeufige Hydrierergebnisse der rumaenischen Kohleproben von Prof. Heintze in Autoklaven.

Valuation and preliminary hydrogenation results of samples of Rumanian coal in the autoclave by Prof. Heintze.

Frame Nos. 496 - 499

Ku 1 496 19.4.40

Beurteilung und vorläufige Hydrierergebnisse der rumänischen Kohleproben von Prof. Heinze im Autoklaven.

Vom Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung erhielten wir 3 rumänische Kohleproben.

a) Rumän. Braunkohle W (K 243)
b) " " K (K 243)
c) " " B (K 244)

Die Analysen dieser Kohlen sind in der Tabelle und im Kurvenblatt mit ähnlichen uns bekannten Kohlen verglichen.

Die Junge von den 3 Proben, Braunkohle W, mit 67,8 % C in Reinkohle ist eine lignitische Braunkohle und hat nach der Analyse sehr große Ähnlichkeit mit einer Kohle der Grube Wolfsegg (Ostmark) (K 169 v. 23.4.38). In der Elementaranalyse sind kaum Unterschiede vorhanden; der diapon. Wasserstoff und die Urteerausbeute sind bei der rumän. Probe etwas höher, der Aschegehalt und Alkalität sind geringer. In der Aschezusammensetzung sind kaum Unterschiede zu erkennen. Von der im C-Gehalt gleichliegenden rheinischen Braunkohle unterscheidet sich diese rumän. Kohle durch ihren wesentlich höheren diapon. Wasserstoff und die Schwelteerausbeute, die rund doppelt so groß ist. Die Asche der rhein. Braunkohle ist kieselsäurereicher und alkalischer. Ein vorläufiger Hydrierversuch gab praktisch die gleichen Zahlen wie die Vergleichskohle (K 169). Verglichen mit rhein. Braunkohle liegt die rumän. Kohle in der Vergasung etwas günstiger. Die Kohle läßt sich, ähnlich wie unsere Braunkohlen, nur sehr schlecht entaschen.

Braunkohle K hat pechglanzkohleähnlichen Aussehen und mit einer C-ärmeren Sudetenkohle (K 219 v. 19.2.39) große Ähnlichkeit. Ihr Aschegehalt ist höher, aber die Asche ist wesentlich ärmer an Alkalibestandteilen. Infolge ihres verhältnismäßig hohen Schwelölgehaltes (4 %) kann sie auch mit Lausitzer Kyrierkohle (K 221), den etwa gleicher C-Gehalt hat, verglichen werden. Von dieser unterscheidet sie sich durch etwas geringeren diapon. Wasserstoff und deutlich geringere Schwelteerausbeute. Die Alkalität der Asche ist viel geringer und die Asche der rumän. Kohle enthält mehr Kieselsäure und Eisen. Bei der H/drierung verhält sie sich ähnlich günstig wie mitteldeutsche Braunkohle. Ein Entaschungsversuch zeigte ein schlechtes Ergebnis.

Die Probe B ist nach ihrem Inkohlungsgrad von 0,54 unter die Steinkohlen einzureihen; nach dem Aussehen hat sie pechglanzkohlenartigen Charakter. Die Analyse dieser Kohle ist weitgehend ähnlich mit der einer jungen, oberschlesischen Steinkohle aus dem Ibbenbürener Gebiet (K 1205 v. 12.10.40). Die Alkalität der Asche ist auch bei dieser Kohle viel geringer.

Von ganz [illegible]kohlen, deren S-Gehalt ähnlich hoch ist, unterscheidet sich Probe B durch höheren disper. Wasserstoff, höhere Urteerausbeute und wesentlich niedrigere Alkalität. Die Kohle läßt sich praktisch ebenso gut entaschen wie die oberschlesischen Kohlen, was ebenfalls für den Steinkohlencharakter dieser Kohle spricht. Ein Hydrierversuch mit der entaschten Kohle ist beim Einbau. Die nichtentaschte Kohle gab bei 700 atm mit Zinnoxalat + Chlor etwas günstigeren Asphalt als jene Kohle.

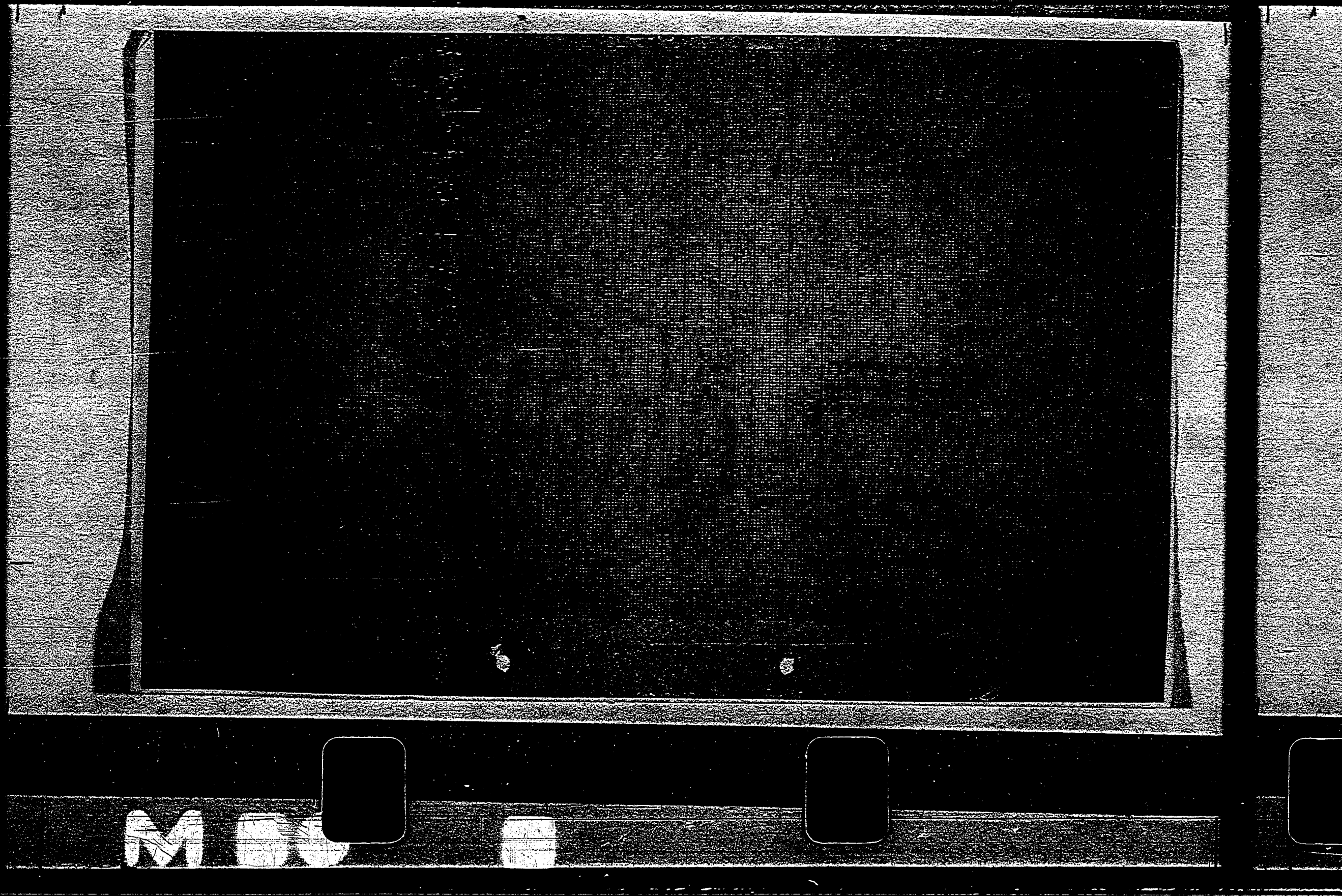
Aus den Analysendaten und den bis jetzt vorliegenden Hydrierergebnissen kann gefolgert werden, daß die 3 rumän. Kohleproben sich bei der Hydrierung weitgehend ähnlich verhalten werden wie die uns bekannten Vergleichskohlen; sie sind daher für die Hydrierung gut geeignet. Beachtet sei, daß, besonders bei Probe M und B, infolge ihrer wesentlich geringeren Alkalität der Asche, Neigung zur Kaviarbildung, im Gegensatz zu den Vergleichskohlen, ausgeschlossen sein dürfte.

gez. Grassl

Kohleproben v. Prof. Heintze B

Kohle	1 K 245 v.31.1.44 Rumän.Braun-kohle W	2 Vergleichskohlen: K 189 v. 23.4.38 Wolfsegger Braun-kohle Oberösterreich	3 K 829 Rhein. Braun-kohle	4 K 243 v. 31.1.44 Rumän. Braun-kohle H
Asche i.d.Trockenkohle	7,89	12,67	6,05	14,58
Alkalität/g H_2SO_4 pro kg Trockenkohle	23,3	66,9	63	18,0
Alkalität pro % Asche	2,96	5,29	10,45	1,23
Elementaranalyse a.RK.:				
% C	67,78	67,69	68,73	72,25
H	5,62	5,37	4,74	4,28
O	25,12	25,36	25,26	19,12
N	1,13	1,38	1,19	2,14
S fl	0,34	0,20	0,017	0,24
S ges	0,85	1,38	0,43	1,05
% Chlor	0,038	-	0,065	0,041
% Flüchtigen a.RK.	59,47	64,17	52,54	49,86
H dispon.	3,28	2,78	1,91	3,61
Schwelanalyse a.RK.:				
% Urteer	16,47	14,87	8,64	13,29
% Koks	53,13	54,45	60,83	63,07
Analyse der Asche:				
% SiO_2	30,87	36,32	7,30	51,33
% Fe_2O_3	6,50	5,29	19,70	10,15
% Al_2O_3	17,34	18,08	5,55	20,05
% CaO	24,24	24,38	47,09	7,34
% MgO	5,31	4,34	5,00	3,75
$Na_2O + (K_2O)$	2,05	1,19	1,14	4,08
SO_3	11,86	8,99	10,86	12,05
P_2O_5	0,13	0,38	0,14	0,06
TiO_2	0,65	0,75	-	0,67
Schmelzpunkt d.Asche	1187°	1187°	1288°	1096°
Inkohlungsgrad	0,385	0,405	0,47	0,473

3	4	5	6	7	8	9
		Vergleichskohle			Vergleichskohle	
K 249 Rhein. Braunkohle	K 243 v. 11.1.44 Rumän. Braunkohle M	K 219 v. 10.2.39 Sudetenkohle	K 221 Mitteldeutsche Braunkohle Hydrierkohle v. Leuna	K 244 v. 31.1.44 Rumän. Kohle B	K 1205 v. 12.10.40 Ost-oberschles. Kohle (Lasisk)	K 1265 v. 18.11.43 Janina-Kohle Viktorfluß
6,05	14,58	11,29	13,30	10,33	8,33	7,71
63	18,0	46,4	94,5	17,9	21,4	27,5
10,45	1,23	4,12	7,1	1,73	2,57	,56
68,73	,25	72,91	71,85	79,52	79,88	79,27
4,74	,38	5,29	5,66	5,34	5,66	4,67
21,26	,92	17,36	17,85	12,66	11,71	13,26
4,19	,14	2,44	1,0	1,75	2,16	1,50
0,017	,24	1,60	3,6	0,71	0,57	1,25
0,43	,03	2,56	5,8	0,99	0,84	1,97
0,065	0,041	-		0,027	0,02	0,05
,54	49,86	50,17	57,85	42,62	42,52	38,10
,91	3,61	3,36	4,1	4,2	4,66	3,89
	18,29	12,56	17,62	13,34	14,78	8,69
	63,07	65,42	55,0	72,01	71,90	75,80
	31,33	30,86	10,41	66,86	37,91	21,93
	50,15	22,74	2,83	11,00	7,91	20,89
	29,05	11,65	5,87	4,37	31,04	21,48
47,09	7,54	14,03	30,21	5,43	7,59	11,83
6,00	3,75	3,80	5,03	3,05	3,21	4,79
1,44	4,08	1,66	4,95	0,76	1,84	0,70
10,86	12,05	14,08	39,30	8,70	7,14	17,44
0,14	0,06	0,72	0,54	0,07	2,08	0,07
-	0,67	0,50	0,50	0,35	1,02	0,89
1286°	1096°	1142°	1260°	1390°	1350°	1096°
0,47	0,473	0,477	0,447	0,542	0,52	0,59



TITLE PAGE

3. Kontaktversuche, insbesondere Einfluss des Sulfigran-zusatzes bei der Hydrierung von oberschlesischer Steinkohle im Drehautoklaven.

Catalyst tests, particularly on influence of admixture of Na_2S in hydrogenation of upper Silesian mineral coal in rotating autoclave.

Frame Nos. 500 - 501

17. 4. 1944. Gr/Pz.

500

Kontaktversuche, insbesondere Einfluß von Sulfigrenzusatzen bei der Hydrierung von oberschlesischer Steinkohle im Drahtmodellofen.

Zusammenfassung:

Nachdem eine gewisse polymerisierende Wirkung des Sulfigrens mehrfach festgestellt wurde, sollte geprüft werden, ob vor allem bei der chlorarmen, oberschlesischen Steinkohle Weglassen des Sulfigrens nachteilig wirkt. Bekanntlich wurde seinerzeit H_2S in erster Linie als Konfiguationsmittel bei der Gelsenbergkohle, die im Vergleich zur oberschlesischen Hydrierkohle mehr Chlor enthält, zugegeben und beobachtet, daß das H_2S, vermutlich infolge seines Schwefelgehaltes, zusätzlich eine geringe katalytische Wirkung besitzt 1).

Wie erwartet, läßt sich bei dem üblichen, geringen H_2S-Zusatz von 0,2 % auf Kohle ein klarer Einfluß des H_2S auf die Hydrierergebnisse nicht erkennen. So wurden bei den Versuchen mit und ohne Sulfigren (s. Tabelle) nur geringe Unterschiede erhalten, die bis auf die Vergasung innerhalb der Bestimmungsfehler liegen dürften. Jedoch scheint Weglassen des H_2S-Zusatzes bei der oberschlesischen Hydrierkohle nicht nachteilig auf Asphaltreduktion und Spaltung zu wirken, dagegen wurde die Vergasung höher gefunden. Das spezifische Gewicht des Schweröls ist beim Versuch mit H_2S eher etwas höher, was auf die polymerisierende Wirkung des Sulfigrens zurückgeführt werden könnte.

Bei Scholvener Hydrierkohle hatte sich Eisenchlorür + Zinkoxalat als Ersatz für Zinnoxalat + Ammonchlorid bei 300 atm bewährt, sodaß es anhelag, diese Kontakte auch bei schlesischer Kohle und 600 atm Druck zu prüfen. Verglichen mit der üblichen Eisenkombination (1,2 % $FeSO_4$. 7 H_2O + 1,3 % Bayerrasse + 0,3 % H_2S) gab 0,5 % Zinkoxalat + 1,0 % Eisenchlorür . 4 H_2O bei gleicher Spaltung deutlich bessere Asphaltreduktion. Abbau und Vergasung liegen etwas ungünstiger, während das Schweröl ein wesentlich geringeres spezifisches Gewicht aufweist, was für bessere Hydrierwirkung dieses Kontaktes spricht. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die damit eingebrachte Aschemenge nur etwa halb so groß ist als bei der Eisenkontaktkombination.

Ein Versuch mit K 7019 (A-Kohle-Chromzwischenkontakt), der im Hinblick auf Pöltz, wo größere Mengen dieses Kontaktes lagern, gemacht wurde, gab in Abbau, Spaltung und Vergasung ungünstigere Resultate, sodaß die Anwendung dieses Kontaktes jedenfalls für sich allein für die Kohlehydrierung nicht empfehlenswert erscheint.

Gemeinsam mit
Dr. Schilfmann.

gez. Grahl

1) Zusammenstellung Nr. 11 8481 Dr. Simon v. 30.V.37.

1 Tabelle.

82437

Katalysatorversuche, insbesondere Einfluß des Sulfiergrad-Zusatzes bei der Hydrierung von oberschlesischer Steinkohle im Drehautoklaven.

Versuchsbedingungen:

Anheizzeit: 3 Stunden; Reaktionszeit: 3 Stunden
Höchstdruck: ca. 600 atm; Füllungsgrad: ca. 20 %
Kohle: K 1242 v. 28.3.43
Anreibung 1:1 mit Steinkohlenteerschweröl + Pech (9:1)
Temperatur: 23,2 MV (446°C)

Katalysator	1,2 % $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ auf-getr., 1,2 % Bayermasse, 0,3% Sulfi-gran	ohne	1,0 % $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ + 0,5% Zink-oxalat	2% K 7019 A-Kohle-Chrom Vanadin (Aromatis. Kat.)
Reinkohle-Abbau	97,3	97,1	96	94,8
Spez. Gew. v. 02/20°	1,065	1,050	1,040	1,060
% a-Asphalt	6,0	5,5	3,5	4,9
% Neubildung bis 325°	91	97	92	78
Vergasung u. Neubildung bis 325° + Verg.	18,5	20,8	19,5	21,9
Spez. Gew. v. Schweröl über 325°/20°	1,100	1,095	1,070	1,095

TITLE PAGE

4. Abfallende und ansteigende Temperatur bei der Hydrierung von oberschlesischer Steinkohle. (Versuche in Drehautoklaven).
   Decreasing and rising temperature in hydrogenation of upper Silesian coal. (Experiments in rotating autoclave).

   Frame Nos. 502 - 503

Kohlenoxydversuche
24 1

11. 4. 1944. Gr/Sf.

F 02

Abfallende und ansteigende Temperatur bei der Hydrierung von oberschlesischer Steinkohle.

(Versuche in Drehautoklaven)

Zusammenfassung:

In Leuna wurde gefunden, daß bei abfallender Temperaturlage (von Ofen I und II nach Ofen III und IV Temperatur abfallend) bessere Asphaltwerte erhalten werden als wenn die Temperatur gegen die letzten Öfen gesteigert wird bezw. die Temperatur in allen Öfen gleich liegt. Zur Nachprüfung dieser Erkenntnis wurden im Drehautoklaven Versuche ausgeführt, bei denen bei allen Versuchen eine mittlere Temperatur von 23,2 mV (446°C) eingehalten wurde. Im Verlauf der Verweilzeit wurde einmal die Temperatur gleichmäßig von 24,0 mV auf 22,4 mV gesenkt, bezw. bei 23,2 mV konstant gehalten und einmal von 22,4 mV auf 24,0 mV gleichmäßig gesteigert. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle enthalten und lassen folgendes erkennen:

In Übereinstimmung mit der Feststellung von Leuna ergeben auch diese Autoklavenversuche, daß bei abfallender Temperatur die Asphaltverbindung einheitlicher ist als bei konstanter bezw. steigender Temperatur außerdem scheint auch der Abbau etwas günstiger zu sein. Die Spaltung dagegen ist bei ansteigender Temperatur günstiger. Dies könnte so erklärt werden, daß ein längeres Verweilen bei höherer Temperatur für die nachfolgende Spaltung günstig ist, wobei jedoch bei der Aufheizung die zwischenzeitig entstandenen Produkte zu besser spaltbaren hydrierempfindlichen Produkten umhydriert werden. Das Verhältnis von Gas zu Ölneubildung ist bei allen Fahrweisen konstant.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann
Schmidt.

gez. Greul
" Rank

Abfallende und ansteigende Temperatur bei der Hydrierung von mittelböhmischer Steinkohle im Drehautoklaven.

503.

Versuchsbedingungen:

Anheizzeit: 3 Stunden; Reaktionszeit: 3 Stunden
Kohle: K 1242 v. 28.3.43 (Deutschen-+ Reinitzgrube).
Kontakt: 1,2 % $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ + 1,5 % Bayermasse + 0,5 % Schwefel.

Temperatur	Abfallend von 460 auf 432°C 24,0 bis 22,4 mV	Konstant bei 446°C 23,2 mV	Ansteigend von 432 auf 460°C 22,4 bis 24,0 mV
% Abbau	98	97,3	96,0
Spez.Gew. v.Öl/20°	1,060	1,065	1,060
% a-Asphalt i.Öl	4,8	6,0	5,6
% Asphalt a. R.-Kohle	5,4	6,5	6,1
% Neubildung bis 325°	81	91	104
% Vergasung a. Neubildung + Verg.	19	18,5	19

TITLE PAGE

5/ Hydrierverhalten von oxydierten Steinkohlen in Autoklaven bei 600 atm Druck.

Hydrogenation behavious of oxydized mineral coal in the autoclave at 600 atm.

Frame Nos. 504 - 508

Arbeitsbe
A 1

5ff. 3. 1944. Gr/Sch

Hydrierverhalten von oxydierten Steinkohlen im Autoklaven bei 600 atm Druck.

Es sollte geprüft werden, ob anoxydierte Kohlen infolge ihres höheren Sauerstoffgehaltes reaktionsfähiger sind und bereits bei tieferer Temperatur anspringen.

Bei oberschlesischer Steinkohle, die mit Salpetersäure bezw. im Luftstrom bei 100° behandelt wurde, zeigte sich, daß die organische Substanz sehr weitgehend verändert worden war. Neben einer Verringerung im C-Gehalt und Erhöhung im Sauerstoffgehalt war vor allem auch eine deutliche Abnahme des Wasserstoffgehaltes eingetreten, sodaß der disponible Wasserstoff nur noch einen Wert von 0,1 bis 0,22 aufwies (Tab. 1). In Übereinstimmung mit früheren Hydrierergebnissen von derart stark veränderten Kohlen verhielten sich auch diese oxydierten Kohlen wesentlich ungünstiger als die Originalkohlen. Die Wasserstoffaufnahme (Druckabnahme) ist bei diesen verbehandelten Kohlen deutlich geringer und die Temperatur, bei welcher der Höchstdruck erreicht wird, liegt höher als bei den unbehandelten Proben (Tab. 2). Daraus geht hervor, daß diese oxydierten Kohlen trotz ihres erheblich höheren Sauerstoffgehaltes nicht reaktionsfähiger sind und vermutlich erst bei höherer Temperatur anspringen.

Gemeinsam mit
Dr. Schikfmann

gez. Grabl

Hydrierung von oxydierten Steinkohlen im Drehautoklaven bei 600 atm Druck.

Diese Versuche wurden in erster Linie ausgeführt, um festzustellen, ob anoxydierte Kohlen infolge ihres höheren Sauerstoffgehaltes reaktionsfähiger sind und bei der Hydrierung bei tieferer Temperatur ansprangen als die Originalkohlen.

In Tabelle 1 sind die Elementaranalysen der oxydierten Kohlen aufgeführt. Demnach haben die beiden oberschlesischen Kohleproben bei der Vorbehandlung sehr erhebliche Veränderungen in der elementaren Zusammensetzung erlitten. Neben der Verringerung im C-Gehalt und Erhöhung des Sauerstoffgehaltes ging bei der Oxydation der Wasserstoffgehalt auf etwa die Hälfte zurück, wodurch den disponible Wasserstoff von 3,5 bis 4 auf 0,1 bis 0,2 absank. Aus der Literatur ist bekannt, daß bei der oxydierenden Vorbehandlung neben CO_2 und Wasser auch leichtflüchtige aliphatische Körper abgespalten werden, woraus der starke Verlust an Wasserstoff zum Teil erklärt werden könnte. Die bei der Vorbehandlung eingetretenen Veränderungen sind auch aus anhängendem Kurvenblatt zu erkennen. Der Inkohlungsgrad der anoxydierten Kohlen errechnet sich zu ca. 7 und liegt demnach noch wesentlich über dem einer Ruhrfettkohle mit 86,5 % C. Die Ruhrfettkohle (K 1068) erlitt bei der Oxydation mit Salpetersäure nur geringe Veränderungen und ist gegen Oxydation wesentlich widerstandsfähiger als oberschlesische Kohle.

Wie aufgrund ihres geringen disponi. Wasserstoffs zu erwarten war, gaben die oxydierten schlesischen Kohlen bei der Hydrierung im Autoklaven (vergl. Tab. 2) vor allem im Abbau, Asphalt und Vergasung deutlich ungünstigere Resultate als die Originalkohlen. Die mit HNO$_3$ behandelte Steinkohle, die nur wenig anoxydiert war, gab beim Hydrierversuch ähnliche Daten wie die Originalkohle. In Tab. 2 sind auch die Wasserstoffverbrauchszahlen, die aus der Differenz von eingebrachtem und im Entspannungsgas wiedergefundenem Wasserstoff errechnet wurden, enthalten. Dabei zeigt sich, daß die stark anoxydierten Kohlen eine deutlich niedrigere Wasserstoffaufnahme aufweisen, womit auch eine entsprechend geringere Druckabnahme parallel geht. Der Höchstdruck wurde bei den vorbehandelten Kohlen erst bei zum Teil erheblich höherer Temperatur erreicht, was dafür spricht, daß diese vorbehandelten Kohlen durch die Anoxydierung an Reaktionsfähigkeit verloren haben und eine geringere Wärmetönung zeigen dürften als die entsprechenden Originalkohlen. Die Vorbehandlung war bei den oberschlesischen Kohlen zu weitgehend und sollte versucht werden, dieselbe so zu leiten, daß im Wasserstoffgehalt keine wesentliche Verluste eintreten.

Hydrierversuche mit oxydierten Kohlen.

Tabelle 1.

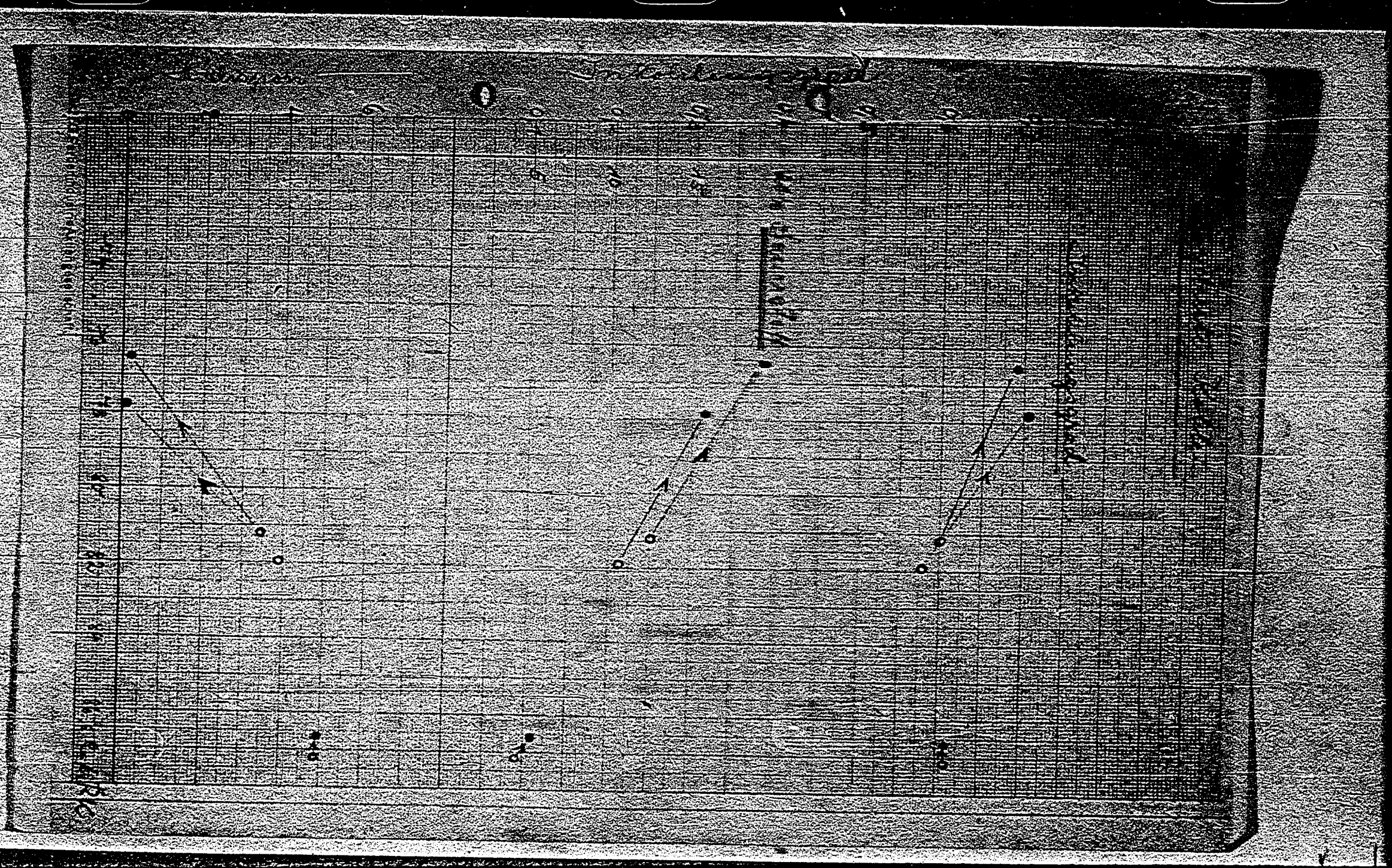
Kohle	K 1242 v. 24.4.41 Deutben + Heinitzgrube		K 1263 v. 21.4.43 Kohlwitzgrube		K 1068 v. 15.1.36 Steinkohle	
	unbeh.	bei 40°C mit 15%-iger HNO_3 beh. ca. 6-8 Std.	unbehandelt	bei 100° 24 Std. mit Luft beh.	unbehandelt	bei 40°C mit 15%-iger HNO_3 behandelt ca. 6-8 Std.
% Asche i.T.K.	4,9	5,8	4,9	5,2	5,4	5,0
Elementaranalyse d.R.K.						
% C	81,96	77,61	81,16	76,26	87,12	86,64
% H	5,04	2,76	4,67	2,87	5,29	5,18
% O	11,03	16,20	12,70	19,26	4,85	5,18
% N	1,67	3,09	1,30	1,34	1,81	2,18
% S fl.	0,29	0,19	0,17	0,27	0,93	0,82
% S ges.	0,66	0,40	0,57	0,55	0,93	0,99
% Flüchtiges	37,09	29,42	ca. 35,3	—	29,95	28,83
H dispon.	3,97	0,10	3,45	0,22	4,88	4,93
Inkohlungsprod.	0,582	0,708	0,600	0,692	0,611	

Hydrierversuche mit oxydierten Steinkohlen im Autoklaven.

Temperatur: 23,2 mV (~445°C); Reaktionszeit: 3 Stunden; Höchstdruck: 600 atm
Anreibung 1:1 mit Steinkohlenteerschweröl + Steinkohlenteerpech (9:1)
Katalysator: 1,2 % $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ lab. aufgetränkt + 1,5 % Bayermasse + 0,5 % Na_2S
Füllungsgrad: ca. 20 %.

Tabelle 2.

Kohle	cbm H₂ pro kg Reinkohle	Druckabnahme atm	H₂-Verbrauch (einschl. Vergasung) cbm/kg Reinkohle	Höchstdruck bei °C	Abbau	Spez.Gew. v.Öl/20	% Asphalt i. Öl	Neubildung bis 325°	% i. gesamten Kohlenstoff
K 1242 original v. 24.4.41	1,98	150	1,47	ca. 385°	96,2	1,048	4,5	103	21,8
K 1242 HNO_3 behandelt	2,04	130	1,31	ca. 415°	93,5	1,070	6,3	99,1	23,5
K 1263 v. 21.9.43 original	2,04	150	1,62	ca. 390°	95,3	1,060	4,6	88,7	21,8
K 1263 v. 21.9.43 mit Luft beh.	1,94	135	1,45	ca. 420°	91,6	1,070	6,8	83,9	28,9
K 1068 v. 15.1.36 unbehandelt	2,07	130	1,47	—	97,1	1,065	ca. 5,5	86,0	25,1
K 1068 v. 15.1.36 HNO_3 behandelt	2,04	140	1,46	—	96	1,055	6,8	93,0	25,8



TITLE PAGE

6. Hydrierergebnisse mit 2 Molzteer-proben von Schweden im Drehautoklaven.
Hydrogenation results on two samples of wood tar from Sweden in the rotating autoclave.

Frame Nos. 509 - 511

Hochdruckversuche
Zu 1

509

7.3.1944. Gr/Kr.

Hydrierergebnisse mit zwei Holzteerproben 1) von Schweden im Probeautoklaven.

Zusammenfassung:

Hydrierversuche bei 4350° und 350 atm Höchstdruck gaben bei Zusatz von 0,5 % Grudeeisenkontakt (K 8802) folgendes:

Die Hydrierprodukte aus den Holzteerproben haben praktisch gleichen Wasserstoffgehalt wie bei Brüxer Teer, obwohl die Holzteere wasserstoffärmer sind. Das Anfallprodukt aus den Holzteeren enthält mehr leichtsiedende Anteile. Der Asphalt des Holzteeres Nr. 1054 ist ebensogut reduzierbar und die Vergasung ist wie bei Brüxer Teer; Probe 1033 ist vielleicht wegen seines hohen Festegehaltes ungünstiger. Die Neubildung ist bei Probe 1033 infolge ihres hohen Mittelölgehaltes geringer. Probe 1054 liegt in der Spaltung wie Brüxer Teer.

Mit festangeordnetem Kontakt (8376) wurde bei 382°C günstigere Spaltung und ein stark aufhydriertes, asphaltarmes Anfallprodukt mit nur noch 0,6% Phenolen erhalten.

gez. Grassl

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann.

---

1) Vergl. Zusammenstellung v. Dr. Schiffmann Nr. 221351 v. 21.12.43.

7.3.1944.

510

Hydrierergebnisse mit Holzteerproben von Schweden im Autoklaven.

Die beiden Holzteerproben von Schweden haben Ähnlichkeit mit Brüxer Teer. Ihr O-Gehalt ist geringer und ihr Sauerstoffgehalt wesentlich höher (12 bis 15% gegen ca. 6% bei Brüxer Teer). Infolgedessen ist der disponible Wasserstoff der Holzteere ebenfalls merklich niedriger. Während der Brüxer Teer noch ca. 5 % Paraffin enthält, sind die Holzteere praktisch paraffinfrei. Wie zu erwarten, enthalten die Holzteere mehr „Phenole" (NaOH-Lösliches) und mehr Ungesättigte; wie Brüxer Teer zeigen sie beim Destillieren Neigung zum Kracken. Der Asphaltgehalt der Holzteere ist geringer.

Die Hydrierversuche wurden mit 0,5 % Grudeeisen NaOH-Kontakt bei 22,5 mV (435°C) und 350 atm Höchstdruck ausgeführt.

Der Asphalt der Holzteere wird, wie bei Brüxer Teer, gut abgebaut, wobei der im Teer Nr. 1034 etwas leichter reduzierbar zu sein scheint als im Teer Nr. 1033. Die Spaltung zu Benzin ist bei den Holzteeren größer als bei Brüxer Teer. Die Spaltung zu Mittelöl ist besonders bei Teer Nr. 1033 infolge seines hohen Mittelölgehaltes gering, doch ist aufgrund der erhaltenen Daten anzunehmen, daß die Holzteere auf keinen Fall schlechter spaltbar sind als der Brüxer Teer. Während bei Teerprobe Nr. 1034 ca. 40-50% der Phenole reduziert wurden, beträgt die Phenolreduktion beim anderen Teer (1033) wie beim Brüxer Teer ca. 20 %. Auch in der Vergasung dürften nur geringe Unterschiede vorhanden sein.

Ein Versuch mit Teer Nr. 1033 mit festem Kontakt (K 8376) nach T.T.H-Fahrweise gab bei 19,5 mV (382°C) ein fast asphaltfreies, stark aufhydriertes und stärker gespaltenes Produkt von hellgrünem Aussehen mit nur noch 0,6 % Phenolen. Doch dürfte dieser Teer infolge seines hohen Aschegehaltes von 0,4 % für die Verarbeitung über festangeordnetem Kontakt ungeeignet sein. Infolge des hohen Gehaltes an Phenolen ist vermutlich die Asche wie bei Brüxer Teer selbst vorhanden und daher nur schwer zu entfernen.

Nach diesen Ergebnissen dürften sich die Holzteere von Schweden bei der Verarbeitung in der Sumpfphase ähnlich verhalten wie Brüxer Teer; der Wasserstoffverbrauch wird infolge des geringeren H disp. bei den Holzteeren entsprechend höher sein.

Hydrierversuche mit schwedischen Holzteeren im Drehautoklaven.

	Reutax-Teer		Holzteer v. Schweden Nr. 1053 v. 28.9.43			Holzteer von Schweden Nr. 1054 v. 2.11.43	
	Einfüll-produkt	0,5 % Grude-eisen NaOH	Einfüll-produkt	0,5% Grude-eisen NaOH	K 8576 Kontakt-Koordinat	Einfüll-produkt	0,5 % Grude-eisen NaOH
Spez.Gew.v. Anf.	1,080/80	0,965/50	1,064/50	0,920/20	0,895/2(	1,020/50	0,970/20
% Asphalt	16,1	4,5	8,9	4,3	0,8	6,7	1,8
% Pastes	1,5	--	4,5	--	--	0,7	--
% C	ca.81,5	83,67	76,9	83,16	--	79,3	1,14
% H	" 9,0	9,95	8,1	9,97	--	8,6	0,31
H/100 g C	" 11,5	11,9	10,5	12,0	--	10,9	
Kiespon.	" 10,0	--	8,0	--	--	8,9	
% Mittelöl bis 325°	ca.24	ca.40	44,6	45,5	44,3	20,4	,6
Spez.Gew.v. M'Öl/20° entphen.	0,927	0,904	0,969	0,907	0,860	0,940	901
AP v. M'Öl (entph.)	+ 24	+ 22	+ 17,6	+ 8,9	ca.+40	+ 13,8	?
% Phenole i.M'Öl	ca. 36	ca. 32	49	39	0,6	42	
Siedekurve v.Anfallpr.							
Beginn	210°	86°	185°	96°	83°	130°	2
% -180°	--	3,3	--	7,5	18	4,3	8,8
% -325°	ca.24	41,8	44,6	52,0	61,3	20,4	4,3
% -350°	--	52,4	--	63,6	74,5	--	65,5
Spez.Gew.v. Schweröl >325°	1,005/ 100°	0,980/ 80°	1,062/ 120°	0,995/ 80°	0,900/ 80°	1,022/ 120°	1,00?/ 80°
Asphalt-Abbau	--	76	--	61,5	93	--	74,5
Peste-Abbau	--	80	--	95	74,5?	--	81,5
% Vergasung u.Einspritzung	--	4,6	--	6,3?	4,3	--	1,4

TITLE PAGE

7. Janina-Kohle, Bisherige Versuchsergebnisse im Drehautoklaven.
Janina coal. Present test results in rotating autoclave.

Frame Nos. 512 - 514

Janina-Kohle.

Bisherige Versuchsergebnisse in Drehautoklaven.

Die Janinakohlen gehören nach ihrem C-Gehalt der zwischen 76,5 bis 78,5 % (Reinkohle) liegt, zu den jüngeren oberschlesischen Steinkohlen. Der Wasserstoffgehalt (H disponibel/100 g C) ist verhältnismäßig gering (3,0 bis 3,7), aber noch beträchtlich höher als z.B. bei der noch gut hydrierbaren rheinischen Braunkohle (vergl. Kurvenblatt). Verglichen mit der oberschlesischen Hydrierkohle (K 1242) sind die Janinakohlen jünger. Im Vergleich zur Ruhrkohle (Gelsenberg) ist der Unterschied im C-Gehalt ziemlich groß. Bemerkenswert ist der wesentlich höhere Schwefelgehalt der Janina-Förderkohlen, der jedoch überwiegend als Pyrit vorliegt und bei der Entaschung der Kohlen zum größten Teil entfernt wird. Bei der Schwelung geben die Janinakohlen weniger Teer als die oberschlesische Hydrierkohle K 1242 und im Vergleich zu Ruhrkohle beträgt die Teerausbeute nur etwa die Hälfte bis höchstens 2/3. In der Aschezusammensetzung bestehen zur oberschlesischen Hydrierkohle keine charakteristischen Unterschiede. Die Asche der Janinakohle ist reicher an CaO, MgO und SO_3 und meist ärmer an Eisen als die von Ruhrkohle. Dementsprechend ist die Alkalität der Janinakohlen wesentlich höher als bei Ruhrkohle.

Da der Aschegehalt der Janina-Förderkohlen zwischen 7 und 12 % beträgt, wurden sie für die Hydrierversuche auf ca. 4 % Asche entaschet. Sowohl in halbtechnischen wie im Laboratoriumsansatz wurden dabei ähnliche Ausbeuten erhalten wie bei der Hydrierkohle aus Beuthen- und Heinitzgrube (ca. 55 bis 65 % entaschte Kohle).

Bei 600 atm (Tab. 1) ergaben die Hydrierversuche mit Janinakohlen im Vergleich zur oberschlesischen Hydrierkohle (K 1242) besseren Abbau, niedrigeren Asphalt und teilweise günstigere Vergasung bei gleichgroßer Spaltung, gegen Ruhrkohle (Gelsenberg) kürzeren Abbau und Vergasung etwa gleiche, in Asphalt aber bessere Daten erhalten.

Bei 350 atm Höchstdruck wurden mit Eisenkontakten (Tab. 2) nur kleine Unterschiede in den Hydrierergebnissen der einzelnen Kohlen erhalten. Geringer Chlorzusatz (ca. 0,33 %) entsteht von 0,3 % MgCl_2 brachte neben geringfügiger Verbesserung im Asphalt eine wesentlich günstigere Vergasung. Mit Zinn + Chlor sind die Daten, wie erwartet, besser als mit Eisenkontakten. Die bei oberschlesischen Kohlen zum Teil ungünstigeren Ergebnisse bei Chlorzusatz dürften mit der höheren Alkalität dieser Kohlen zusammenhängen, die den Chloreffekt nicht voll zur Auswirkung kommen läßt. In Übereinstimmung damit gab neutralisierte Janinakohle größeren Chlorgeeffekt. Im großen und ganzen liegen die Unterschiede in den Hydrierergebnissen der Janinakohlen zu Ruhrkohle bei 350 atm Druck in derselben Richtung wie bei 600 atm.

Aufgrund der erhaltenen Versuchsdaten wird für Janinakohle die Verarbeitung bei 300 atm Druck und Eisenkontakt ebensowenig in Frage kommen wie für oberschlesische Hydrierkohle bezw. Ruhrkohle. Dagegen dürfte sich Janinakohle mit Zinn und Chlor, evtl. neutralisiert mit ähnlichen Ergebnissen wie Scholvener Kohle hydrieren lassen.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann

Ges. Grabl

Hydrierergebnisse mit Jeminakohlen bei 600 atm Höchstdruck.

Anheizzeit: 3 Stunden, Reaktionszeit: 3 Stunden
Temperatur: 23,2 MV (445°C)
Katalysator: 1,2 % $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ aufgetränkt
+ 1,5 % Bayerrotschlamm
+ 0,3 % Sulfigran
Anreibung: 1:1 mit Steinkohlenteerschwerdl + Pech (9:1)
Füllungsgrad: 1000g Brei ~ ca. 20 %

Tabelle I.

Kohle	Janina K 1261 I v.24.2.43 lab.entascht	Janina K 1262 v.12.4.43 halbtechn. entascht	Janina (Gute Hoffnung) K 1264 v.18.11.43 Flöz Sigmund	Janina (Gute Hoffnung) K 1265 v.18.11.43 Flöz Viktor	Southen- u. Heinitz-grube K 1242 v.28.4.41	Ruhrkohle (Gelsen-berg) K 1090 v.21.10. 39
Abbau	98,9	99	97,8	97,0	96,2	99,4
Spez.Gew.v.Öl/ 20°	1,040	1,050	1,025	1,045	1,048	1,040
% Asphalt i. Öl	2,9	3,7	4,0	3,7	4,8	4,0
% Neubildung bis 325°	99	92	103,5	105,2	103	101
% Vergasung a. Neubildg. + Vergasung	21,0	22,3	20,1	21,2	21,8	20,9

Tabelle 2

Hydrierergebnisse mit Janinkohlen bei 350 at

Aufheizzeit: ½ Stunden; Reaktionszeit: 3 Stunden; Gesa

Anreibung: 1:1 mit Steinkohlenteerschweröl + Pech (9:1)

Füllungsgrad: 500 g Brei (ca. 10 %)

	Janina			Bentheng
	K 1251 1 v.24.2.43	K 1262 v. 12.3.43		K 1242 v.
	lab.ent.	halbtechn. entaschte		
	1,2% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + 0,5% Eisenmasse			1,2% FeSO + 1,5% Ba
	0,3 % Na_2S		0,5% NH_4Cl	0,3% Na_2S
Abbau	96,5	97	95	95
Spez. G aw. v. 01/20°	1,070	1,098	1,085	1,078
% Asphalt i. Öl	ca. 6	6	5,2	6,8
% Neubildung bis 325°	ca. 70	69	65,5	57
% Vergasung u. Neubildung + Vergasung	24,5	24,7	20,5	ca. 25

[redacted] bei 23 atm Wasserstruck.

[redacted] Temperatur 23,5 mV (450°C)

	[redacted]-Steinkohle + Heinitz-grube	Rubrkohle (Kwoekel)	[redacted] o n i n a		Beuthen + Heinitz-grube	Ruhrkohle (Kwoekel)
[redacted] 12.4.43	K 1242 v. 20.4.41	K 1216 v.8.9.41	K 1262 v.12.4.43	K 1265 v.15.12.43	K 1242 v.20.4.41	K 1216 v.8.8.41
[redacted]			Halbtechn. entascht 100 % neutral.	Gute Hoffnung Plus Viktor halbt.ent.		
[redacted]	1,2% [redacted] + 1,5% Bayermasse	1,2% [redacted] 1,5% Bayer-masse				
[redacted]	0,7% [redacted]	0,7% [redacted] 0,3% Na_2S	0,05% Zinkcolat + 0,7% Chlor als K: 101			
[redacted]	93	95,8	97	97,9	98	97,5	93	
[redacted]	1,078	1,075	1,080	1,055	1,058	1,060	1,055	,048
[redacted]	6,8	6,5	5,6	4,6	3,5	5,3	6,0	4,9
[redacted]	57	73	70	78,6	88	86,6	70	78
[redacted]	25	20,3	24,7	17,8	18,5	19,1	21,9	17,4

TITLE PAGE

8. Hydrierversuche in Drehautoklaven mit Ammoniumborfluorid als Kontakt bei Steinkohle. (Versuche bei 300 und 600 atm Druck im Dreh-Autoklaven).
Experiments on hydrogenation in rotating autoclave with ammonium boro fluoride as catalyst for mineral coal. (Experiments at 300 and 600 atm in rotating autoclave.)

Frame Nos. 515 - 518

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 1

515

16.d. Petro AG

19. Februar 1944 Gr/Wa

Hydrierversuche im Drehautoklaven mit Ammonborfluorid als Kontakt bei Steinkohle.

(Versuche bei 300 und 600 atm Druck im Drehautoklaven).

Hydrierversuche im Drehautoklaven mit Ammonborfluorid als Kontakt bei Steinkohle.

(Versuche bei 300 und 600 atm Druck im Drehautoklaven).

Zusammenfassung:

3 % Ammonborfluorid ist anstelle der sonst üblichen Eisenkontakte bei 600 atm und oberschlesischer Hydrierkohle in Spaltung und Asphaltreduktion ungünstiger, in Abbau und insbesondere in der Vergasung etwas besser. Wird nur die Bayermasse durch die gleiche Menge Ammonborfluorid ersetzt, so wird bei etwa gleichen Daten in Abbau, Spaltung und Asphaltreduktion wie bei der Eisenkontaktkombination eine geringere Vergasung erhalten. Weglassen des Sulfigrans bringt keine Verschlechterung.

Bei 300 atm Druck war bei oberschlesischer und Scholvener Hydrierkohle die äquivalente Menge Fluor als NH_4BF_4 in Asphalt und Spaltung ungünstiger als die gleiche Menge Chlor als NH_4Cl; der Abbau war mit Fluorkontakt etwas besser.

Sowohl bei 300 als auch bei 600 atm hatte das erhaltene Schweröl, besonders bei Anwendung des NH_4BF_4 ohne Eisensulfat, ein deutlich höheres spezifisches Gewicht, was auf die polymerisierende Wirkung des NH_4BF_4 schließen läßt und im kontinuierlichen Betrieb zu Störungen Anlaß geben könnte.

Gemeinsam mit

Dr. Schiffmann,
" Wittmann.

In Tabelle 1 und 2 sind Hydrierversuche mit Ammonborfluorid zusammengestellt und mit den Daten, die mit den üblichen Kontakten erhalten wurden, verglichen. Das Ammonborfluorid NH_4BF_4 wurde von Herrn Dr. Wittmann im Labor hergestellt und ist ein weißes Pulver. Die beiden Proben hatten folgende Zusammensetzung:

	Ammonborfluorid (helle Probe)		Ammonborfluorid (dunkle Probe)	
	-	H_2O u. eisenfrei gerechn.	"	H_2O u. eisenfrei gerechnet
% Bor	10,61	10,83	10,46	11,37
% Fluor	69,45	70,80	62,04	67,60
% Eisen	0,75	"	0,29	"
% Wasser (105°C)	1,18	"	7,66	"

Der errechnete Wert für reines NH_4BF_4 beträgt 10,45 % Bor und 72,40 % Fluor. Die dunkle Probe[1]) ist etwas reicher an Bor und ärmer an Fluor als die helle Probe.

[1]) Die Unterschiede im Aussehen und im Eisengehalt rühren daher, daß die helle Probe im Eisengefäß und die dunkle Probe in einem gummierten Gefäß hergestellt wurde.

bei 600 at Druck (Vgl. Tabelle 1) mit oberschlesischer Hydrierkohle F 1242 ergaben Versuche mit 3 % Ammonborfluorid im Vergleich zu den sonst angewandten Eisenkontakten in Asphalt und Spaltung ungünstigere, in Abbau und vor allem in der Vergasung günstigere Ergebnisse. Durch Erhöhung der Temperatur um 2-3/10 mV wurden in Abbau, Asphalt und Spaltung praktisch gleiche Zahlen wie mit der Eisenkontaktkombination erhalten; die Vergasung ist beim Ammonborfluorid geringer. Ersetzt man in der Eisenkontaktkombination nur die Bayermasse durch die gleiche Menge Ammonborfluorid, so werden schon bei gleicher Temperatur ebenso günstige Daten erhalten; die Vergasung ist jedoch auch hierbei mit Ammonborfluorid günstiger. Die helle Probe gab etwas bessere Werte als die dunkle Probe. Mindestens ebenso günstig dürfte die Anwendung von 1,8% Ammonborfluorid anstelle von 1,0% Bayermasse + 0,3 % Na_2S bei wärmerer, man die bei diesem Versuch etwas zu niedere Reaktionstemperatur berücksichtigt.

Bei sämtlichen Versuchen mit Ammonborfluorid, besonders wo dieses ohne Zusatz von Eisensulfat angewandt wurde, ist das spezifische Gewicht des Schweröls deutlich höher als bei der Eisenkontaktkombination, was nur eine gewisse polymerisierende Wirkung des NH_4BF_4 schließen läßt. Der einzige Vorteil des NH_4BF_4 liegt demnach in der geringeren Vergasung.

Versuche bei 300 atm Druck (Vgl. Tab. 2), wobei versucht wurde, das Chlor des Ammonchlorids durch eine äquivalente Menge Fluor als Ammonborfluorid zu ersetzen, gaben sowohl bei oberschlesischer als auch bei Scholvener Hydrierkohle ungünstigere Daten, besonders in der Asphaltreduktion. Der Abbau ist beim Fluorkontakt etwas höher, die Vergasung ist bei gleichhoher Spaltung beim Fluorkontakt höher. Wie bei den 600 at-Versuchen ist auch bei 300 at das spezifische Gewicht des Schweröls bei Anwendung von NH_4BF_4 höher als bei Ammonchlorid, was möglicherweise im kontinuierlichen Betrieb zu Betriebsstörungen führen kann.

Hydrolyzate ... 7% 9195 ... 7 ... 9.93 ... 1.4% $FeSO_4$ ... 1.4% $FeSO_4$ ... 1.2% $Fe_2(SO_4)_3$

Kohler, J. Biol. Chem. 28, 463 (1942) Bacillus No. Klebsiella.

Temperature °F	23.2	23+5	23²	23.2	23+2	23²
Hydrolyzate 7% 9195	1.108	1.102	1.100	1.080	1.085	1.076
Hydrogenase and Hexokinase ca. 17	39.5		20.3	18.9		17.5	21.8
Hydrolyzate 7% 9195	98	96.2	96.0	93.6	96.6	96.4
Hydrogenase and Hexokinase ca. 17	1.070	1.057	1.035	1.015	1.055	1.046
Hydrolyzate 7% 9195	6.2	4.8	4.6	5.4	5.9	5.5
Hydrogenase and Hexokinase ca. 17	69.5	107.5	119	90.5	91.5	102
Hydrolyzate 7% 9195	39.5		20.3	18.9		17.5	21.8

Hydrolyzate ... 7% 9195 ... 7% 9.93 ... 1.4% $FeSO_4$ ... 1.4% $FeSO_4$ ... 1.2% $Fe_2(SO_4)_3$

Kohler, J. Biol. Chem. 28, 463 (1942) Bacillus No. Klebsiella.

Hydrierversuche mit Ammonbifluorid bei 700 atm.

Tabelle 2.

Kohle	K 1241 vom 25.-4. 1942		K 1216 vom 6. 9. 1943 Scholvener Hydrierkohle	
Katalysator	0,06 % Zirkonsalz		0,06 % Zirkonsalz	
	0,75 % Fluor als NH_4HF_2	0,75 % Chlor als NH_4Cl	0,75 % Fluor als NH_4HF_2	0,75 % Chlor als NH_4Cl
Abbau	96,0	95	96,9	95,8
Spez. Gewicht vom Öl/20°	1,070/50°	1,055	1,075	1,048
% n-Asphalt im Öl	7,5	ca. 6	6,5	4,9
% Neubildung bis 325°	47,5	ca. 70	72,7	78
% Vergasung auf Neubildung + Vergasung	19,9	ca. 24	27,3 ?	17,4
Spez. Gewicht vom Rückstand >325°/80°	1,095	1,086	1,102	1,092

TITLE PAGE

9. Hydrierergebnisse von zwei Kohleproben der Grube "Gute Hoffnung" (frueher Janina) im Drehautoklaven.
Hydrogenation results of two coal samples from pit "Gute Hoffnung" (formerly Janina), in rotating autoclave.

Frame Nos. 519 - 522

Kaiser-Wilhelm-Institut
für Kohlenforschung

16. Februar 1944 Gr/Ve.

519

Hydrierergebnisse von zwei Kohleproben der Grube "Gute Hoffnung (früher Janina) im Drehautoklaven.

Zusammenfassung:

Die beiden am 18. 11. 43 eingegangenen Kohleproben L 1264 (Sigmundflöz) und K 1261 (Viktorflöz) liegen bei 78 % C auf Reinkohle und haben auch nach den übrigen analytischen Daten große Ähnlichkeit mit der am 12. April 1943 erhaltenen Probe der Janinagrube (K 1262). Sigmundflöz ist etwas schwefelreicher. Beide Kohlen besitzen eine alkalireichere Asche als die frühere Probe.

Die Kohlen wurden durch Entaschung auf ca. 4-5% Asche gebracht und im Autoklaven bei 600 atm auf ihre Eignung für die Hydrierung untersucht. Auch die entaschten Kohlen haben praktisch die gleichen analytischen Eigenschaften wie die entaschte Janinakohle vom 12. 4. 43, die Alkalität ist geringer.

Bei den Hydrierversuchen gaben beide Proben der Guten Hoffnung, wie auf Grund der grossen Ähnlichkeit der Analyse zu erwarten war, etwa ebenso günstige Ergebnisse wie die Janinakohle vom 12.4.43. Die bei Flöz Sigmund erhaltene geringere Vergasung könnte auf den etwas höheren disponiblen Wasserstoff dieser Kohle zurückgeführt werden.

Verglichen mit der oberschlesischen Hydrierkohle (K 1242) sind auch die beiden Proben der Guten Hoffnung in Abbau, Asphalt und Vergasung günstiger und dürften somit als Hydrierkohlen sehr gut geeignet sein.

gez. Graßl

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann.

Die am 18. 11. 43 von der Grube "Gute Hoffnung" (früher Janina) erhaltenen Proben aus Flöz Sigmund und Viktor zeigen nur geringe Unterschiede gegen die früher erhaltene Probe der Janinagrube vom 12.4.43 (K 1262). Flöz Sigmund hat außerdem etwas geringeren, Flöz Viktor etwas höheren C-Gehalt. Außerdem ist der Schwefelgehalt bei Flöz Sigmund etwas höher. Die Schwelteerausbeute der neu eingegangenen Proben ist etwas höher. Die Aschezusammensetzung zeigt gegen die frühere Probe einen wesentlich geringeren Gehalt an CaO und MgO, was auch in der geringeren Alkalität zum Ausdruck kommt. Entsprechend ist der Gehalt an SO_3, der meist parallel zur Alkalität läuft, ebenfalls geringer. Der Gehalt an Fe_2O_3 und Al ist höher (Vergl. Tabl. 1).

Für die Hydrierversuche wurden beide Kohlen, die im Anlieferungszustand 10,9 bzw. 7,7 % Asche enthielten, mit $CaCl_2$-Lösung halbtechnisch entascht, bei ca. 52 bzw. 65 % Ausbeute wurden Kohlen mit etwa 4-4,5% Asche erhalten. Bei der Entaschung wurde, wie schon mehrfach festgestellt, der größte Teil des vermutlich als Pyrit in der Kohle vorhandenen

Schwefels entfernt. Der Sauerstoff der entaschten Kohle ist entsprechend höher. Die Aschezusammensetzung wurde durch die Entaschung weitgehend verändert. Neben SiO_2 und Al wurde vor allem Eisen entfernt, was jedoch nicht überraschend ist und die Vermutung bestätigt, daß der Schwefel größtenteils als Pyrit vorliegt. CaO, MgO und SO_3 haben sich in der Restasche stark angereichert, trotzdem ist die Alkalität der entaschten Kohlen, infolge ihres geringeren Aschegehaltes, wesentlich geringer als in den Originalkohlen, auch im Vergleich zu der entaschten Janinakohle und liegt praktisch wie bei der Oberschlesischen Hydrierkohle K 1242. Nach dem Schliffbild enthalten die Proben der Guten Hoffnung etwas höheren Gehalt an Faserkohle.

Im Autoklaven zeigen die beiden Kohleproben bei der Hydrierung weitgehend ähnliche Ergebnisse (Vergl. Tab. 2). Sigmundflöz liegt in Abbau und Vergasung eher etwas günstiger als Viktorflöz, was durch den etwas höheren disponiblen Wasserstoff bedingt sein könnte.

Beim Vergleich der Hydrierergebnisse mit denen der früheren Probe K 1262 (Janina) ergibt sich:

Die jetzt untersuchten Proben geben etwas geringeren Abbau und wenig höheren Asphalt. Das könnte, neben der Tatsache, daß inzwischen eine neue Charge Anreiböl verwendet wurde, auch in dem höheren Gehalt an Faserkohle seinen Grund haben. Die Vergasung ist bei den neuen Proben trotz höherer Spaltung günstiger.

Verglichen mit der oberschlesischen Hydrierkohle K 1242 ergeben sich für die neuen Proben der Guten Hoffnung Vorteile in Abbau, Asphaltreduktion und Vergasung. Auf Grund dieser Ergebnisse sind die beiden Kohlen der Guten Hoffnung als gute Hydrierkohlen anzusprechen.

Analytische Daten der neuen Janinakohlen K 1264 und K 1265 vom 18. November 1943.

Tabelle 1.

	K 1264 v.18.11.43 Sigmundflöz original	K 1264 v.18.11.43 Sigmundflöz halbtechn. entascht	K 1265 v.18.11.43 Viktorflöz original	K 1265 v.18.11.43 Viktorflöz halbtechn. entascht	K 1262 v.12.4.43 original	K 1262 v.12.4.43 halbtechn. entascht
% Asche in d. T.K.	10,91	4,63	7,71	3,82	6,93	3,2
Alkalität/g H_2SO_4/ kg T.K.	26,4	19,5	27,5	17,8	44,7	29,5
Elementaranalyse a.RK						
% C	78,01	78,15	79,27	78,11	78,47	78,26
% H	4,56	4,91	4,67	4,67	4,74	4,83
% O	12,93	15,32	13,26	15,40	13,53	14,66
% N	1,35	1,34	1,50	1,38	2,03	1,82
% S flüchtig	2,99	0,23	1,25	0,42	1,23	0,42
% S gesamt	3,28	0,60	1,97	0,89	1,78	0,99
Chlor	0,06	0,056	0,05	0,025	0,03-006	0,03
% Flüchtiges a. RK	38,65	39,03	38,10	38,02	37,87	38,28
H disponibl	3,13	3,44	3,29	3,09	3,23	3,28
Schwelanalyse a. R.K.						
% Urteer	8,89	9,23	8,69	7,54	7,92	7,21
% Koks	74,89	74,31	75,80	75,40	75,65	74,53
Analyse der Asche						
% SiO_2	23,38	14,74	21,93	20,86	20,18	20,27
Fe_2O_3	25,38	9,58	20,89	10,08	14,81	11,74
Al_2O_3	24,96	15,48	21,48	18,21	14,74	16,17
CaO	7,98	26,49	11,83	25,04	15,77	22,15
MgO	2,92	4,50	4,79	4,12	7,73	4,35
$K_2O + (Na_2O)$	0,73	0,96	0,70	0,89	0,94	1,33
SO_3	14,04	26,60	17,44	18,78	24,27	22,84
P_2O_5	0,07	0,08	0,07	0,07	0,10	0,12
TiO_2	0,95	0,72	0,89	0,81	1,72	1,03
Schmelzp. d. Asche °C	1171	-	1096	-	1171	1228
% Faserkohle	ca. 12	ca.10	ca. 8	ca. 7	ca. 5	ca. 5

Hydr. Vergleichsergebnisse mit den beiden Kohleproben der Gute Hoffnungsgrube (Janina) K 1264 und K 1265 vom 18. 11. 1943 im Drehautoklaven

Tabelle 2.

Versuchsbedingungen:

Anheizzeit:	3 Stunden
Reaktionszeit:	3 "
Temperatur:	23,2 MV (445°C)
Katalysator:	1,2 % $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ aufgetränkt. 1,5 % Bayermasse 0,3 % Sulfigran
Anreibung:	1:1 mit Steinkohlenschweröl+Pech (9:1
Füllungsgrad:	1 000 g Brei = ca. 20 %.

	Gute Hoffnung v. 18.11.43 Flöz Sigmund K 1264 halbtechnisch	Flöz Viktor K 1265 entascht	Janinakohle v. 1.4.43 K 1262 halbt. entascht	Reuthen+ Heinitzgrube v. 28.4.41 K 1242
Abbau	97,8	97,0	99,0	96,2
Spez. Gew. v. Öl/20°	1,025	1,045	1,050	1,048
% Asphalt im Öl	4,0	3,7	1,2	4,5
% Neubildung -325°	103,5	103,2	92	103
% Vergasung auf Neubildung u. Vergasung	20,1	21,2	22,3	21,8
Aschebilanz %	107	109	107,9	100,6

TITLE PAGE

10. Untersuchung von Schwelrueckstaenden aus Schiefer auf ihre Eignung als Sumpfphasekontakt. (Versuche bei 600 atm in Drehautoklaven.)
Testing low temperature carbonizing residues of shale for their suitability as Sumpf phase catalysts.
(Experiments at 600 atm in rotating autoclave.)

Frame Nos. 523 - 526

Hochdruckversuche
Lu 1

523

22. Dezember 1930r/Eb

Untersuchungen von Schwelkokskörnern aus Schlesien auf ihre Eignung als Sumpfphasekontakt.

(Versuche bei 600 atm im Drehautoklaven).

Zusammenfassung.

Zwei [illegible] Schwelkokskörner, die wir von Dotternhausen erhielten, wurden im Autoklaven auf ihre Brauchbarkeit als Sumpfphasekontakte bezw. Kontaktträger geprüft. Im Anlieferungszustand gaben beide Proben ungünstigere Ergebnisse als unser Grudekokskontakt. Durch Auftränken von $FeSO_4$ und NaOH tritt eine merkliche Aktivitätssteigerung ein, so daß wir also mit der C-freien Probe beinahe ebenso günstige Ergebnisse erhalten wurden, wie mit dem Grudekokskontakt. Ob diese Schwelkokskörner im Großbetrieb verwendet werden können, ist, da ihr Abrieb mehr als 2,5 bis 2,7 mehr als Grudekoks beträgt, nach den bisherigen Erfahrungen zweifelhaft, denn Versuche die wesentlich über 2 Tagen Arbeiten.

gez. Grassl

Gemeinsam mit:

Dr. Hoffmann,
" Lucas
" Wittmann

Schiefer-Schwelrückstände von Dotternhausen als Sumpfphasekontakt.

Auf Veranlassung des Reichsamtes [1] erhielten wir von Dotternhausen 2 Proben von je 5 kg Schwelrückstand grau und hell und kohlenstoffhaltig. Die Proben sind mit hochüberhitztem Wasserdampf hydrothermal aufgeschlossen.

Nach Feinmahlung wurden die spez. Gewichte sowie die Methylenblauadsorptionsfähigkeit von Ganzproben und von Siebfraktionen vergleichsweise zu unseren Sumpfphasekontakten bestimmt. (Vergl. Tab. 1). Danach unterscheiden sich die beiden Schwelrückstände im spez. Gewicht nur wenig; die helle Probe ist etwas leichter als die C-haltige. Beide Proben liegen wesentlich über 2 und damit höher als Bayermasse als am Grude-eisenkontakt. Die Adsorptionsfähigkeit dieser Proben ist sehr gering, bei der C-haltigen Probe etwas höher; verglichen mit Grude beträgt sie jedoch nur rund den 10. Teil. Bayermasse entfärbt nicht.

In der Tabelle 1 ist auch die Aschezusammensetzung der Trägermassen miteinander verglichen. Danach enthalten die Schwelrückstände mehr Silikate, bei etwa gleichem CaO-Gehalt als die Grude von Me; die Alkalität der Asche ist bei beiden Massen sehr hoch.

Die Hydrierversuche wurden bei 600 atm Druck mit Extrakt aus K 1242 von Ka 604 durchgeführt und die beiden Schwelrückstände im Vergleich zum Grudeeisenkontakt sowohl im Anlieferungszustand, als auch mit $FeSO_4$ + NaOH - Auftränkung geprüft.

Aus den Hydrierergebnissen, die in Tabelle 2 enthalten sind, ergibt sich, daß die C-freie (helle) Probe vor allem hinsichtlich Vergasung etwas günstiger ist, als die C-haltige (dunkle) Probe. Auftränkung von $FeSO_4$ + NaOH bringt deutliche Verbesserung in Asphaltabbau, Spaltung und etwas in der Vergasung. Mit der eisen - NaOH - getränkten Probe 1 wurden bis auf den Asphaltabbau, der etwas geringer war, ähnlich günstige Daten erhalten wie mit Grudeeisen-NaOH-Kontakt.

Aufgrund der Erfahrungen bei den hydrierversuchen mit Sumpfphasekontakten mit spez. Gewichten, die wesentlich über 2 liegen zum Absitzen, sind etwa 1/2 mal so schwer als Grude von Me. Danach ist es fraglich, ob diese Schwelrückstände für den Einsatz im Großbetrieb in Betracht kommen. Als Kontaktträger für die Kohlehydrierung dürften die Schwelrückstände, die in der Zusammensetzung Ähnlichkeit mit Kohlenasche besitzen, wegen der sehr hohen Alkalität (ca 510) und ihres geringen Gehaltes an Eisenoxyd wirksame Elemente z.B. Eisen wenig günstig sein und daher nicht der jetzt verwendeten Bayermasse kann in Konkurrenz treten können.

---

1) Schreiben v. 6.4.43. Die Untersuchung der Proben verzögerte sich durch die bekannten Umstände erheblich.

Tabelle 1

Eigenschaften der Trägerkaoline.

	Schwelrückstd. Probe I (hell)	Schwelrückstd. Probe II (dunkel)	Bayerkaoline	Grade de 12 V. Me
Spez. Gewicht	2,5443	2,7013	3,0072	1,6947
Methylenblau-Adsorption				
Entfärbung von ccm einer 0,015 %igen Methylenblaulösung durch 0,1 g Substanz. (Gesamtprobe)	0,12 ccm	3,0 ccm	entfärbt nicht	25 ccm
Fraktion ca. 4900-10000er Sieb	0,2 "	1,3 "	"	6,6 "
Durchgang durch 10000er Sieb	0,1 "	3,1 "	"	31,0 "
% Anorganisches	ca 100		100	47,5
Analyse der Asche				
SiO_2	40,0		10,5	15,0
Fe_2O_3	6,6		48,0	4,0
Al_2O_3	14,6		15,9	12,2
TiO_2	ca 0,9		6,8	1,4
CaO	29,0		2,2	29,9
MgO	2,0		0,5	3,5
$K_2O + Na_2O$	2,2		7,2	2,2
SO_3	4,8		1,6	31,6
P_2O_5	-		-	Spuren
Alkalität (g H_2SO_4 pro kg Asche) ohne Fe_2O_3	510		152	372
mit Fe_2O_3	720		340	"

Tabelle 4.

Versuchsbedingungen: Anheizzeit: 5 Stunden
Reaktionszeit: 3 "
Kaltstdruck : ca 600 atm
Füllungsgrad : ca 20 % 1000g

Einfüllprodukt: Extrakt aus K 1242 v. Ka 804 angerieben mit P 1214 : P 1235 (9:1) 70 : 30.

Schwelrückstand von Dotternhausen

Katalysator 3 %	Probe I (Hell) –	Probe I (Hell) + $FeSO_4$. NaOH	Probe II (Dunkel) –	Probe II (Dunkel) + $FeSO_4$. NaOH	Grude- $FeSO_4$. NaOH
Spez.Gew v.01/20°	1,064	1,060	1,070	1,066	1,064
Pech+Abbau	90,1	90,6	89,9	92,2	91,4
% Asphalt 1.St	8,3	7,1	8,0	ca 7,5	6,3
% Asphaltabbau	71,5	75,7	70,4	ca 74	79,5
% bis 325°	31,7	35,6	27,3	36,7	36,0
Neubildung -325°	40,0	53,2	41,5	58	54,5
Vergasung a.Neubildg.-325 + Verg.	ca 21	ca 19	25	23,3	20
Spez.Gewicht v. RU 325°/100°	1,092	1,088	1,095	1,106	1,090

TITLE PAGE

11. Ersatz von Ammonchlorid bei Soholvener Kohle. (Versuche im Drehautoklaven bei 350 atm. Druck).
Substitutes for ammonium chloride in hydrogenation of Soholven coal. (Experiments at 350 atm in rotating autoclave.)

Frame Nos. 527 - 529

Hochdruckversuche
Lu 1/

Januar 1944 Gr/Ro

527

Hydrate von Ammonchlorid bei Hochdruck

(Versuche im Druckautoklaven bei 300 atm Druck)

Zusammenfassung

Hydrierversuche, die im Hinblick auf Verflüssigung von Kohle mit den Hydrierverfahren Scholven mit Ammonchlorid ausgeführt worden, hatten folgendes Ergebnis gezeigt:

Von den gepreßten chlorhaltigen Stoffen erscheint Ferrochlorid und in zweiter Linie wasserlösliche chlorhaltige Tonerde im Hochdruck als Ersatz von Ammonchlorid (vergl. Tabelle). Ferrochlorid in chloräquivalenter Menge angewandt gibt bei Hochdruck Ölausbeuten wie Ammonchlorid, eine wenig höhere Vergasung. Wasserlösliche chlorhaltige Tonerde ist ebenso gutartig wie Ammonchlorid, gegen Ammonchlorid den Nachteil, daß sie in der Regel den geringen Vergasungsgrad, wo eine Mehrbelastung der Kohle-Eisenkonverhaltung vermieden wird, wasserlösliche Tonerde ist deutlich ungünstiger; bei höherer Temperatur steigt die Vergasung beträchtlich an.

Aluminiumchloridhydrat ($AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$) ist wesentlich ungünstiger als Ammonchlorid; bei 3/10 mV höherer Temperatur tritt deutliche Verbesserung, allerdings auf Kosten der Vergasung, die stark ansteigt ein. Zwei Stufen Aluminiumoxychlorid, die mehr Chlor enthalten als wasserlösliche Tonerde, waren hinsichtlich Spaltung günstiger, konnten jedoch in Asphalt und Vergasung die guten Daten des Ammonchlorids nicht erreichen.

Das Chlor in NaCl durch Umsetz mit Ammonsulfat zur Wirkung zu bringen, gelang nicht und gab ungünstigeres Zahlen als Aluminiumchlorhydrat.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann.

gez. Grassl

Ersatzmöglichkeit von Ammonchlorid bei Scholvener Kohle.
Versuche bei 330 atm Druck im Drehautoklaven.

Die Versuche werden in Anbetracht der Schwierigkeiten, die in der Beschaffung von Ammonchlorid für das Hydrierwerk Scholven aufgetreten waren, durchgeführt. Es wurde versucht, bei Scholvener Hydrierkohle das Ammonchlorid durch verschiedene chlorhaltige Verbindungen, die wie Ammonchlorid als Zusatz (Gehalt an 0,06 % Zinnoxalat angewandt wurden), zu ersetzen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt. Danach kann Ammonchlorid durch eine hinsichtlich Chlor äquivalente Menge Ferrochlorid (2,1 %) praktisch gleichwertig ersetzt werden. Abbau, Spaltung und Asphaltreduktion sind ebenso günstig wie bei Ammonchlorid, lediglich die Vergasung dürfte bei Anwendung von Ferrochlorid ein wenig höher sein. Die gleiche Chlormenge als Aluminiumchloridhydrat ($AlCl_3 . 6\,H_2O$) und bis auf den Abbau in jeder Hinsicht ungünstiger. Erhöhung der Reaktionstemperatur um 3/10 mV brachte in Asphalt und Spaltung wesentliche Verbesserung, doch stieg dabei die Vergasung auf 21 % gegen 17 bis 18 % bei Ammonchlorid bzw. Ferrochlorid. Ein Versuch, das Chlor im NaCl durch Umsatz mit Ammonsulfat zur Wirkung zu bringen, gab in jeder Beziehung schlechte Ergebnisse. Die gleiche Chlormenge als wasserhaltige chlorhaltige Tonerde ist etwa ebenso günstig wie Ammonchlorid, doch ist infolge ihres geringen Chlorgehaltes (etwa 13 %) die hierbei anzuwendende Menge (5,5 %) sehr hoch und wird wegen der dadurch verursachten stärkeren Belastung der Rückstandsaufarbeitung kaum in Frage kommen. 1/3 der Chlormenge als wasserhaltige Tonerde gab nur wenig günstigere Werte als Aluminiumchloridhydrat. Bei höherer Temperatur werden in Asphalt und Spaltung bei entsprechend höherer Vergasung günstigere Daten erhalten.

Zwei vom Blankorolbetrieb erhaltene Aluminiumoxychloridproben, Blankorol A und Tonalon sind, vermutlich infolge ihres höheren Chlorgehaltes in der Spaltung günstiger als die gleiche Menge wasserhaltige Tonerde. Im Vergleich zu Aluminiumchlorhydrat sind sie trotz ihres z.T. wesentlich geringeren Chlorgehaltes in Asphalt und Vergasung besser, ohne jedoch die gültigen Werte von Ammonchlorid in Asphalt, Spaltung und Vergasung zu erreichen.

Ersatz von Ammonchlorid bei Scholvener Kohle (K 1216)

Versuchsbedingungen: Anheizzeit 3 Std., Reaktionszeit 3 Std., Füllungsgrad 500 g.
Kohle: K 1216 v. 8.9.41 (Zweckel); Anreibung 1:1 mit P 1214 get. + P 1403 (10:1)
Kontakt 0,06 % Zinnoxalat + Chlor in verschiedener Form.
Höchstdruck: 350 atm.

% Chlor-Zugabe als %	0,75 % NH_4Cl 1,15	0,75 % $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 2,1	0,75 % $AlCl_3+6H_2O$ 1,72	0,75 % $AlCl_3+6H_2O$ 1,72	0,75 % $NaCl(1,26\%)+(NH_4)_2SO_4$ 1,43	0,75 % Wasserlös. Tonerde 5,9	0,25 % Wasserlös. Tonerde 1,5	0,25 % Wasserlös. Tonerde 1,9	0,61 % Blanco-Tol A 1,9	0,39 % Tonalon 1,9
Abbau	96,3	96,2	96,4	97,3	95,3	96,5	96,5	96,0	96,7	97,0
Spez.Gew.v.Öl/20°	1,040	1,044	1,058/50°	1,050	1,085/50°	1,050	1,038/50°	1,040	1,057	1,055
% Asphalt i.Öl	4,0	3,7	7,0	3,3	10,8	3,7	5,5	3,9	5,7	3,9
% Neubildung bis 325°	85	91	57	100,5	46	85,5	60	71,5	92,5	87
% Vergasung a. Neubildung + Verg.	16,8	18,1	20,3	21,8	22	35 ?	38,2	21,0	20,8	19,0
Temperatur mF	23,5	23,5	23,5	23,8	23,5	23,5	23,5	23,8	23,5	23,5

G 229

TITLE PAGE

12. Aeltere Hydrierversuche mit Arsenverbindungen.
Early hydrogenation experiments with arsenic compounds.

Frame Nos. 530 - 532

Hochdruckversuche
Lu 1.

15. Dezember 1943 Gr/Le

Ältere Hydrierversuche mit Arsenverbindungen.

1.) Braunkohle.

Ein Versuch mit Kohle Hermine Henriette[1] (K 133) im 0,65 Ltr.-Ofen, bei welchem dem üblichen Kontakt 0,02 % MoO_3 noch 1,4 % $AsCl_3$ zugesetzt wurde, brachte gegen MoO_3 allein keine Verbesserung, Abbau und Spaltung waren mit $AsCl_3$ deutlich ungünstiger.

Bei Versuchen in der B-Bombe[2] mit Rubiakohle 50%ig neutralisiert und 0,1 % As_2S_3 + 2 % Grude wurden im Vergleich zu 0,02 % MoO_3 + 2% Grude bis auf die Vergasung wesentlich ungünstigere Daten erhalten.

2.) Steinkohle.

0,1 % As_2S_3 gab nach Versuchen im Autoklaven bei Braunkohle[3] im Vergleich zu 0,02 % MoO_3 bei Gegenwart von 0,75% Chlor in Abbau und Asphalt etwas günstigere Werte, die Spaltung war geringer.

1 % Chlor als $AsCl_3$ war als Zusatz zu 0,02 % MoO_3 bei neutralisierter Steinkohle im Asphalt günstiger als die gleiche Chlormenge in Form von Ammonchlorid, C Cl_4 oder S_2Cl_2.

0,5 % As_2S_3 brachte als Zusatz zu 0,02 % MoO_3 + 1% Cl als C Cl_4 keine Verbesserung bei nichtneutralisierter Steinkohle; Abbau und Asphaltgehalt wurden ungünstiger.

gez. Grassel.

---

1) Zusammenstellg. Nr. 71121 vom 12.12.33 Kli-Do.
2) Monatsbericht März 1935 Bi-Gra-Be.
3) Zusammenstellg. Nr. 69931 vom 3.10.33 Bi-Gra.

1.) Braunkohle.

a) Versuche im 0,65 Ltr.-Ofen mit Kohle Hermine Henriette

Kontakt	0,2 % MoO_3	0,2 % MoO_3
Zusatzkontakt	-	1,4 % $As Cl_3$
Temperatur	22,0 (405°C)	22,0 (405°C)
Abbau	93,2	90,1
Neubildung bis 325°	0,00	0,04
% Bi + Mi Ölgewinn	48	37
% Asphalt i. Schweröl	9,8	9,7
% Vergasung u. Verflüssigung	17	18

b) Versuche im Drehautoklaven mit Dubiskohle (50% neutr.)

Kontakt	0,02 % MoO_3	0,1 % As_2S_3
Zusatzkontakt	2 % Grude	2 % Grude
Temperatur	425°	425°
Abbau	97,3	90,3
Spez. Gew. v. Öl	1,026 /20°	1,018/50°
% Asphalt	5,0	9,3
% -325°	29,5	17,7
% Vergasung	18,3	18,0

2.) Steinkohle.

Versuche in Autoklaven mit Braunkohle- und Steinkohle.

Kohle	Braunkohle K241		Steinkohle K 1001			
			nicht neutrali-siert	neutralisiert		
Temperatur	440°		440°	440°		
Kontakt	0,02% MoO_3 0,1% Na_2S 0,75% Cl	0,75% Cl	0,02% MoO_3 1% Chlor	0,02% MoO_3 0,3% Ag_2 1% Chlor	0,02% MoO_3 1% Chlor	0,02% MoO_3 1% O, als Add.
Abbau	90,6	93,1	87,0	83,7	88,2	87,2
Spez.Gew.v.Öl	1,076/20°	1,082/20°	1,050/20°	1,070	1,060	1,034
% Asphalt	5,8	4,6	3,7	4,7	4,1	1,8
% -325°	33,5	29,4	-	-		
% Vergasung	15,6	15,5	-	-		

TITLE PAGE

13. Hydrierversuche mit Gasreinigungsmassen der Ruhrgas A. G. in Drehautoklaven.
Hydrogenation experiments with gas purification agents of Ruhrgas A.G. in rotating autoclave.

Frame Nos. 533 - 534

1 Peters 170

Hochdruckversuche
Tu 1.

4. Dezember 1944. Gr/La

533

Hydrierversuche mit Gasreinigungsmassen der Ruhrgas A.G. in Probenautoklaven.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Trenckner ermittelten wir von der Ruhrgas A.G. Mor. 4 Proben Gasreinigungsmasse.

Probe 1: Teerfreie S-haltige Masse (S-Gehalt ca. 40%)

Probe 1a: Extrahierte, teerfreie Masse

Probe 2: Gewöhnliche Gasreinigungsmasse (S-Gehalt ca. 41%)

Probe 2a: Extrahierte, gewöhnliche Gasreinigungsmasse.

Nach der Analyse lagen die Proben im Schwefel- und Aschegehalt sehr verschieden, der Gesamtschwefel ist bei der teerfreien Gasreinigungsmasse mit 50,5 % am höchsten und bei der gewöhnlichen unextrahierten Masse mit 20 % am geringsten. Umgekehrt verhält es sich mit dem Aschegehalt. Sulfidschwefel ist in der Masse nur in Spuren vorhanden.

Die Hydrierversuche wurden in Zusammenhang mit der Schwefelabsparung bei Rheinbraun [illegible] Rhein-Braunkohle bei 600 atm ausgeführt. Dabei zeigte sich, dass die extrahierten Massen in Aspelt und Spaltung etwas günstigere Zahlen geben als die nichtextrahierten Proben; doch dürften die Unterschiede geringer sein, als die in der Tabelle aufgeführten Daten, da bei den Versuchen mit den extrahierten Massen die Versuchstemperatur zufällig etwas höher lag. Möglicherweise werden bei der Extraktion der Massen irgendwelche für die Hydrierung ungünstig wirkende [illegible] entfernt. Eine Abhängigkeit der Hydrierergebnisse von [illegible] ist nicht erkennbar. Ein Vergleichsversuch mit 3 % Bayermasse + 3 % elem. Schwefel, gab in Aufspaltung, die etwa geringer gefunden wurde, ohne deutliche Daten wie die extrahierten Massen. Mit einer gebrauchten Laxmasse von der Gasfabrik Lu wurden ebenfalls praktisch gleiche Ergebnisse erhalten wie mit aktivierter Bayermasse. Bayermasse ohne Schwefelzusatz gibt höhere Aschegehalte.

Nach diesen Ergebnissen ist in der Drehrohrofenanlage die Einbringung von elementarem Schwefel bei Anwendung von gebrauchten Gasreinigungsmassen durchaus möglich.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann
Dr. Kittmann

Hydrierversuche mit Rohbenzinen Gasöldurchgängen der Rütgers A.G. im Drehrohrofen

Versuchsbedingungen: Arbeitsdruck 3 Std. Reaktionszeit: 3 Std. Reaktionstemperatur: [illegible]

Katalysator: [illegible] Braunkohle Anreibung 1:1

Katalysator	K 9191 Isoctrol Probe 1	K 9196 Isoctrol ex- Krackern Probe 1a	K 9192 gewöhnliche Probe 2	K 940 gewöhnliche entwässert Probe 2	(Anreibung 1:1 Braunkohle) % Bayermasse % Bayerrotes % elem. Schwef.
Ausbeute	7 %	8,8	5,7		
Ausb. Benzin	40 %	44,75	37,32	22,87	
Ausb. Gasöl	20 %	20,55	41,02	23,02	
Verl.	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	

	200 0 905/50	250 0 892/20	99 0 880/50	300 0 [illegible]		0 [illegible]
	2,8	4,8	5,2	1,9		
	76,5	79	78	209		80,8
	28,9	24,53	27,2	28,0		26,3
		24,9	27,2			
	21,8	20,9	21,8	23,0		

TITLE PAGE

14. Aeltere Hydrierversuche mit chlorierten und oxydierten Steinkohlen in Autoklaven.
Early hydrogenation experiments with chlorinated and oxidized bituminous coal in an autoclave.

Frame Nos. 535 - 540

Hochdruckversuche
Lu 1

26. 11. 1943. Gr/Pr.

535

Ältere Hydrierversuche mit chlorierten und oxydierten Steinkohlen im Autoklaven.

Zusammenfassung:

Mäßig chlorierte Kohle (ca. 1 % Chlor) gibt ähnl ch gute Ergebnisse wie die gleiche Chlormenge als organisch g bundenes Chlor zugesetzt.

Stärker chlorierte Kohle (ca. 7 bis 12 % Chlor) gibt ungünstigeren Abbau, während Asphaltreduktion und Vergasung infolge der größeren Chlormenge besser sind. Zumischen von hochchlorierter Kohle zu nichtchlorierter Kohle ist in Abbau und Asphaltreduktion etwas ungünstiger als die gleiche Menge Chlor als organische Chlorverbindung.

In CCl_4-Lösung chlorierte Kohle gibt etwas günstigeren Asphaltabbau als in wässerigem Medium chlorierte Kohle (vgl. Tab. 1).

Oxydierte Kohlen geben, sofern sie bei schonenden Bedingungen behandelt sind, durchweg bessere Hydrierergebnisse als die Originalkohlen. Besonders günstig verhielt sich eine mit Luft bei 200° und eine mit Salpetersäure bezw. Stickoxyd bei 20° oxydierte Kohle, während eine mit Chlorkalk behandelte Kohle ausgesprochen schlechte Resultate gab. Ebenfalls ungünstig war eine mit Luft unter zu scharfen Bedingungen behandelte Kohle, deren C-Gehalt (in Reinkohle) von 86,7 % auf 74,3 % und der dispon. Wasserstoff auf 0,4 zurückgegangen war (vergl. Tab. 2 und 3). Die oxydierten Kohlen geben s. Teil wesentlich höhere Schwelteerausbeuten.

Aufgrund dieser Ergebnisse ist es wahrscheinlich, daß derartig vorbehandelte Kohlen bei tieferer Temperatur anspringen und besonders oxydierte Kohlen bei der Hydrierung eine größere Wärmetönung geben als die Originalkohlen.

gez. Grassl

Ältere Hydrierversuche mit chlorierten und oxydierten Steinkohlen im Autoklaven.

A) Chlorierte Kohlen.

Die Chlorierung von Kohlen [1] geschah entweder in wässeriger oder in Tetrachlorkohlenstoffsuspension, indem bei verschiedenen Temperaturen Chlor eingeleitet wurde oder auch durch direktes Überleiten von Chlor über Kohlen mit verschiedenem Wassergehalt. Außerdem wurde die Chlorierung in der Weise vorgenommen, daß auf die feingemahlene Kohle (ca. 75 % Durchgang durchs 10 000er Maschensieb = 60 /u) das in Wasser oder CCl_4 bei 20° gelöste Chlor mittels Zerstäubers aufgesprüht wurde. Um eine optimale und gleichmäßige Verteilung des Chlors zu erreichen, geschah das Aufsprühen in einem glockenartig rotierenden Gefäß. Je nach den angewandten Bedingungen wurden bis zu 12 % Chlor auf die Kohle gebracht. Die chlorierten Kohlen wurden bei 100° im Stickstoffstrom getrocknet.

Die Hydrierversuche mit chlorierten Kohlen wurden im Tellerautoklaven gefahren und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten. Eine Kohle, die mäßig chloriert war und ca. 1,2 % Chlor enthielt, zeigte gegen nichtchlorierte Kohle einen deutlichen Effekt in Abbau, Asphaltreduktion und Vergasung. Im Vergleich zu 0,5 % Chlorgehalt als organischen Chlor waren die Daten der mäßig chlorierten Kohle, vermutlich wegen der höheren Öl Menge, noch deutlich besser. Stärker chlorierte Kohlen mit 7 bezw. 10 % Chlor gaben wesentlich niedrigeren Abbau; die übrigen Daten waren infolge der angewandten großen Chlormenge, wie erwartet, günstiger als bei mäßig chlorierter Kohle. Zumischung von hochchloriester Kohle zu nichtchlorierter Kohle war in Abbau und Asphalt etwas ungünstiger als die gleiche Menge Chlor in Form von organischen Chlorverbindungen.

In CCl_4-Lösung chlorierte Kohle scheint im Asphaltgehalt etwas günstiger zu sein als Chlorierung in wässeriger Suspension

B) Oxydierte Kohlen.

Die schlechtere Hydrierbarkeit alter, C-reicher Steinkohlen legte den Gedanken nahe, den C-Gehalt derartiger Kohlen durch Oxydation herabzusetzen und sie besser hydrierbar zu machen. Oxydationsversuche mit Luft und anderen Oxydationsmitteln wurden mit Kuhlmannkohle (ca. 88,2 % C i. R.K.) und Stinneskohle (ca. 86,7 % C i. R.K.) ausgeführt.

Kuhlmannkohle wurde 8 Stunden bei 200°C mit Luft oder bei Zimmertemperatur mit Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Chlorwasser, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat und Chlorkalk behandelt. Bei der Oxydation mit Luft ging der C-Gehalt von 88,2 auf 84,2 % zurück und der Sauerstoff stieg von 4,9 auf 9,2 % an.

---

1) Im Labor von H. Dr. Lemme ausgeführt.

Das Gewicht der Kohle bleibt dabei unverändert. Der dispon. Wasserstoff erniedrigte sich bei der Behandlung mit Luft von 5,05 auf 3,63 (Vergl. Tab. 2). Auffallend ist, daß die oxydierten Kuhlmannkohlen in jedem Falle höhere Schwelteerausbeute 1) meist 10 bis 15 %, in einigen Fällen z.B. bei Vorbehandlung mit Natriumhypochlorit oder Chlorwasser, bis zu 39 % ergaben. Die bei der Verschwelung von oxydierten Kohlen anfallenden Koksa waren meist mehr oder minder stark geblüht.

Die Hydrierversuche mit oxydierten Kohlen zeigen:

In allen Fällen, außer bei der mit Chlorkalk behandelten Kohle, trat durch die Anoxydierung eine Verbesserung der Hydrierbarkeit ein, die sich in einer Erhöhung des Abbaues, in Asphaltverminderung, Spaltungsverbesserung und in niedrigerer Vergasung zeigt (vergl. Tab. 3). Am günstigsten war die mit Luft oxydierte Kohle, während die mit Chlorkalk behandelte Kohle ausgesprochen ungünstige Resultate gab.

Ein Oxydationsversuch mit Luft (180°C und 16 Stunden) gab bei Steinkohle 2) eine sehr starke Veränderung; der C-Gehalt in der Reinkohle ging von 86 % auf 74,3 % zurück und der Sauerstoffgehalt war von 5,6 % auf 20,2 % angestiegen. Auch der Wasserstoffgehalt war rund auf die Hälfte zurückgegangen, sodaß diese Kohle nur mehr einen dispon. Wasserstoff von 0,4 aufwies. Wie zu erwarten war, verhielt sich diese stark oxydierte Kohle beim Hydrierversuch in jeder Hinsicht ungünstiger als die nichtbehandelte Kohle. Eine zweite Probe, die bei milderen Bedingungen (80°C u. 8 Stunden) mit Stickoxyd behandelt wurde und 85,3 % C in Reinkohle enthielt, zeigte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei schonend oxydierter Kuhlmannkohle ebenfalls bessere Hydrierbarkeit als die nichtoxydierte Kohle.

Chlorierte bezw. anoxydierte Kohlen springen vermutlich bei tieferer Temperatur an und besonders anoxydierte Kohle wird infolge ihren höheren Sauerstoffgehaltes auch eine größere Wärmetönung geben als nichtoxydierte Kohle.

---

1) Vergl. Zus.-St. Nr. 95451 v. 17.12.35
2) " " " " 96061 v. 10. 1.36

Dr. König - Hahn.