B) Versuchsverlauf

Periode 1): 27.9.-3.10.34: getopptes Rohöl mit 0,5% (bezogen auf getopptes Frischöl) 5475 Ch.12[x] bei 25,5 - 25,8 MV im Ofen, 25 MV niedriger im Abscheider. 8,5 kg Durchsatz[xx]; 1,64 m³/kg, 25% o.n.Naulga

Periode 2): 4.10.-5.10.34: 0,5% K.6075,Ch.12[xxx]

Periode 3): 6.10.-10.10.34: mit Abkühlung 7 Frischöl getoppt: 3 Abstreifer-Schwerol getoppt. Mit Rücksicht auf eine Abscheider-Störung ab 5.10. nunmehr Abscheider 1 MV unter Ofen. Dafür Gas erhöht auf 1,26 m³/kg.

Periode 4): 21.10.-12.11.34: Entschwefelungsverbrauch bei niedrigerer Temperatur (Ofen 25 MV) mit 1,25% K 5976.[xxx])

Periode 5): 12.11.-14.11.34: Bei normaler Temperatur und etwas gesteigertem Durchsatz: 9 kg/Std. Versuche abgeschlossen.

C) Versuchsergebnisse

Periode 1): Beim Fahren von getopptem Frischöl mit 0,5% MoO_3 auf 0,5% nicht aktivierter Grude erhält man neben 3% Abscheidergasöl (welche Menge den Eigenschaften des Gases entspricht) ein Produkt, das zu 7% -180°, 42% -325° und 59% -350° siedet. Diese Siedekurve liegt für ein Einspritzprodukt von 13,3 H diesp. ziemlich hoch. Dementsprechend bleiben die Neuleistungen (Benzin 0,06; Öle -325° 0,36) etwas hinter den Erwartungen zurück. Auch der Benzinanteil in der Neubildung -325° erreicht nicht ganz den entsprechenden Wert. Praktisch ist die geringe Neuleistung -325° ohne wesentliche Bedeutung, da die Gasphase ein Heraufgehen mit der Siedekurve bis auf 350° zulässt, wodurch die Neulei-

x) Br k generatorstaub Me H_2SO_4 neutr., getr. u. 2% MoO_3 Anfahrperiode mit Ch.16 (akt Braunkohlengrude)
xx) aus Anfahren etwas höherer Durchsatz.
xxx) wie 5475, aber mit 4% MoO_3
xxxx) Ammoniumchlorid.

-6-

leistung den durchaus befriedigenden Wert von 0,46 erreicht. Den geringeren Benzinanteilen in der Neubildung (17% der Neub.-325°) entspricht auch die auffallend niedrige Vergasung, die 7% auf Neubildung -325° + Vergasung bezw. 6,1% auf Neubildung -350° ausmacht. Sowohl in den Abgasen als auch im Wasser, dessen Neubildung ca. 1,7% vom Frischöl ausmacht, sind entsprechend dem hohen H-Gehalt des Rohproduktes, die NH_3-Mengen beachtenswert. Die Ölmengen im Wasser sind bedeutungslos.

Die näheren Untersuchungen zeigen Folgendes: Von dem in Form von Kohlenwasserstoffen auftretenden vergasten C macht das als ungesättigte Kohlenwasserstoffe auftretende C 8,2%, also einen schon eher beachtenswerten Anteil aus. In dem als gesättigte Kohlenwasserstoffe auftretenden vergasten C verteilt sich das vergaste C folgendermaßen: auf CH_4 = 23,2%, C_2H_{10}= 30,3% C_3H_8 = 34,6% C_4H_{10}= 11,9%. Der Anteil der höheren Kohlenwasserstoffe ist also nicht unerheblich. Das Benzin hat, entsprechend den obigen Destillationen mit 20% -100° eine relativ geringe Flüchtigkeit. Einschließlich Gasbenzin würden sich 36% -150° ergeben; das Benzin müsste also etwas niedriger als 180° abgeschnitten werden. Die Oktanzahl (40) ist relativ niedrig. Durch den Zusatz des Gasbenzins könnte sie mit einem Anstieg auf 44 gerechnet werden[4]. Das Mittelöl ist mit Anilinpunkt 53 ziemlich H-reich. Die Cetanzahl betrachtet ist das M'öl in der Cetanzahl (57,5) u. im Stockpunkt (-15°) sehr gut, die Viskosität (1,12°E/36°C) ist ausreichend. Die Untersuchung des Abstr.-Schweröls auf Schmieröl verlief, wie zu erwarten, negativ. Die Viskosität ist unzureichend. Der Abschlamm kann beispielsweise geschwelt werden mit einer Ausbeute von 96%[1], bezogen auf Öl; das Schwelöl könnte dem Frischöl wie er zugegeben werden[2]. Das Abschl.-Öl[3]

1) wie in einem 20 kg-Versuch festgestellt wurde. Doch könnte beispielsweise der Abschl.-Zusammen mit Schlafer geschwelt werden.
2) Hierauf wurde im vorl. Versuch verzichtet, da eine Beeinflussung der Resultate durch diese ganz geringe Menge Öl führung nicht anzunehmen ist.
3) Laboratoriumsmäßig durch Benzolextraktion gewonnen.
4) Für Gasbenzin 2,7% eingesetzt; außerdem beim Endbenzin 1,5% addiert.

-7-

bei 10% -325^{0} und 2% -350^{0}, wenn die Viskos.(z.B. 13°E (50°C)) zeigt, dass ein sehr dünnes Öl vorliegt. Der hohe Stockpunkt (41°) insgesamt beeinträchtigt etwas die Verwendbarkeit des Öles als Heizöl. Im N-gehalt ist gegenüber dem ursprünglichen Produkt keine nennenswerte Änderung eingetreten. In den Kondensaten ist nur sehr wenig Ammoniakstickstoff bestimmbar.

Periode 2: Es wurden, entgegen von der Norm etwas zu hoch bestimmten Verdampfungsverlusten die gleichen Werte erhalten wie bei der 1. d.h. die Verdampfung des Kohlenwasserstoffanteiles ist aus irgendwelchen Gründen hier nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, sondern es, wie schon zu Beginn, die Verdampfung des Wassers. Die Verdampfung des Kohlenwasserstoffanteiles ist aus irgendwelchen Gründen hier nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, sondern es, wie schon zu Beginn, die Verdampfung des Wassers.

Die befriedigende Übereinstimmung der Werte von der 2 und 1 gestattet, die Zunahme der 1 als für 1, 2% $CaCl_2$ + 1, 5% Soda geltend anzunehmen und es auch die Zahlen der Periode 1 als massgebend für die Verdampfung des reinen Kohlenwasserstoffes.

Periode 3: Bei der Rückführung (3 Absatz 1 Tab. 1 Versuch) wurde die Konzentration auf 2, 5 g^{3}/kg erhöht, da die Abschlämmung gleichzuhalten ist 3,1. Abschlämmung auf 1/2 stündl. wurde dies kompensiert durch die Rückführung wobei die Konzentration von 0,051 auf 0,043 die $CaCl_2$-Erhöhung von -325^{0} auf -350^{0} und schliesslich von 4,5 auf 4,2% der $CaCl_2$-Konzentration -350^{0} hat somit nur eine geringe Konzentrationsänderung erfahren. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen in der Emulsion -325^{0} sank von 17 auf 14, deren Zusammensetzung sich nicht geändert hat mit 7,5% auf Feuerung -325^{0} bzw. 5,5% auf Feuerung -350^{0} demzufolge gleich geblieben.

Da die Konzentration der Emulsion durch die Rückführung nicht über 4,2% gesteigert werden soll, wurde auch die Anteile $-1,5^{0}$ [illegible] von 10 auf 19% [illegible] verbessern würden sich die Absetzzeiten [illegible] Verdünnungsgrad der Anteile $-1,5^{0}$ mit [illegible] Verhältnis von 1:1 auf 4 mit allen [illegible]

-3

Bei der Untersuchung des Öls $>350^0$ hinsichtlich der motorischen Eigenschaften zeigt sich, dass diese Schnittgrenze zu hoch liegt, da der Stockpunkt über 0^0 zu liegen kommt. Über das Abstreiferschweröl ist nichts Besonders zu sagen. Die Schmierölunterssuchung des Abschlammöles ergibt beim Toppen auf Flp. 190^0 in einer Menge von 44% ein Schmieröl, das zwar etwas viskoser ist als das Abstreifer-Schmieröl, aber immer noch zu dünn; erst beim Toppen auf 250^0 Flp. erhält man ein etwas viskoseres Öl; da aber die Menge (18% auf Abschlammöl $>325^0$) und der V.I. (36) unbefriedigend sind, dürfte auch dieses Schmieröl nur von untergeordnetem Interesse sein.

Wenn auch der Rückführanteil etwas hinter dem theoretisch erforderlichen[1] zurückblieb, so kann man doch die Ergebnisse der Periode 3 als massgebend für das Fahren mit Rückführung ansehen.

Periode 4: Durch die zusätzliche Anwendung von 0,75% Cl als NH_4Cl änderte sich auffallenderweise wenig: Benzinleistung bleibt unverändert, die Kohleleistungen >325 bezw. $>350^0$ steigen um 1% an. Dementsprechend ist die Verseifung um 1% niedriger. In der Zusammensetzung des Benzins ändert sich praktisch nichts, ebensowenig in Öl oder den Ölen. Die Verwendung des Chlors scheint sich demnach nicht zu rechtfertigen.-

get Krönig.

---

1) Das theoret. Verhältnis wäre 56 Frischgas zu 44 Rückführöl gewesen.

Versuch Nr. / Datum 1934		1 2.10.abe	3 8.10.abe	4 14.10.abe
Zusammensetzung des vergasten C (ohne Gasbenzin) in Gew.% (nach Stockanalyse)	CO_2	8,5	1,6	
	CO	1,9	0	
	CH_4	10,2	21,6	
	C_2H_6	25,0	25,6	
	C_3H_8	28,6	22,6	
	C_4H_{10}	5,8	22,5	
	C_2H_4	2,1	0	
	C_3H_6	3,4	6,3	
	C_4H_8	1,9	0,5	
Kohlenwasserstoffe -185°				
spez. Gewicht		0,720	0,734	0,734
Anilinpunkt		55,0°	55,0°	55,0°
Benzin, raff. u. dest.				
spez. Gewicht		0,720	0,720	0,730
Anilinpunkt		56,5°	54,5°	55,0°
Kupferschalentest		2,0 mg reaktionsfähig	3,0 mg reaktionsfähig	3,0 mg reaktionsfähig
Formelluftschalentest		5,4 mg Schwefel- säure Reaktion	5,4 mg Bromzahl	6,0 mg schwefelsaurer Belag
Kupferstreifentest		gut	gut	gut
1 -20°		7,1	3,1	2,7
-100°		25,4	19,3	21,6
-150°		76,7	73,6	77,4
Endpunkt		215°	205°	195°
Paraffine		71	57	74
Naphthene		11,5	9	11
Aromaten		9	13	12
Ungesättigte		8,5	4	3
Oktenzahl		40	29	30

Versuch Nr.	1	3	4	
Rohmittelöl				
Fraktion	-325°	-350°	-325°	-350°
spez.Gewicht	0,844	0,858	0,850	0,858
Anilinpunkt	53,0°	61,0°	58,5°	64,5°
Ungesättigte KW	12,5%	11%	8%	--
% -225°	18,1	2,9	15,5	12,3
-250°	43,3	20,4	41,2	25,4
-300°	84,5	58,2	80,4	56,1
Cetenzahl	54,0	57,0	58,0	--
Stockpunkt	-4°	+5°	-3°	--
Visk. °E/50°C	1,12	1,22	1,13	--
Absorberschweröl				
Fraktion	> 325°	> 325°	-325°	
spez.Gewicht/50°	0,854	0,854	0,854	
Abschlammöl				
spez.Gewicht/50°	0,876	0,862	0,860	
% -325°	10,4	4,9	6,5	
% -350°	23,4	18,4	18,4	
% Asphalt	0,33	0,15	0,53	
% Paraffin	20,5	30,7	32,0	
Stockpunkt	41,0°	39,0°	30,0°	
Visk. °E/50°C	2,13	1,92	1,82	
Im Kondensat				
% CO_2	1,159	0,72		
Cl	0,084	0,065		
NH_3	7,6	8,1		
H_2S	3,55	4,72		
Phenole	0,22	0,05		

Schmieröluntersuchung.

Verbuch Nr.	1	2
Datum 1934	2.10.34.	9.10.34.
Untersuchtes Produkt	Schweröl in Abstr. Produkt	Schweröl in Abscheider II
Siedeanalyse des Schweröls		
Paraffin bis 45°	11,3	20,4
bis 20°	12,2	7,6
		a) b)
Vorl. Verlust	13,5	35,0 45
Rückst. Schmieröl	54,0	45 35
Farbe	Schwarz	Schwarz
Spez. Gew.	0,952	0,954 0,950
Stockpunkt	-4°	-4°
Flammpunkt	210°	190° 210°
Jodzahl	1	1
Mikrofeinheit gewicht	42	225 434
Viskosität bei 0°		12,6
bei 20°	2,8	3,45
Widerstandsfähigkeit		24

Elementaranalysen.

	Vers. Nr.	C	H	O	N	S	Cl	Asche
Einfüllöl	1	85,89	11,78	0,79	1,22	0,31	0,017	13,50
	3	86,01	12,09	0,53	1,06	0,29	0,023	13,69
Kohbenzin	1	84,78	15,00	0,64	0,35	0,006		
	3	84,84	14,82	-	0,43	0,0079	0,01	
Schmieröl	1	86,17	12,77	-	1,05	0,019		
	3	86,26	12,65	0,18	0,89	0,021	0,011	
Abstreiferschweröl	1	86,80	12,35	0,03	0,78	0,036	0,014	
	3	86,54	12,69	0,06	0,69	0,024	0,029	
Abschlammöl	1	85,70	12,06	0,52	0,83	0,050	0,020	
	3	86,70	12,81	-	0,69	0,042	0,024	

Perio-de Nr.	Datum 1934	Einfüllen Rück- stoß Prüf- öl	Durch- satz kg/ Std.	Rückf. Abschl. durchs.	Gas- ölm/ kg Rückstr. öl	Temperatur Vor- mittag	Nach- mittag	Abschei-dung
						MW	NW	MW
1	1.10.bis 2.10abds 3.10ds	0	0,5	0,85	1,64	25,5	25,6	25,1
2/	5.10.abds	0	0,5	0,85	1,64	25,5	25,6	25,1
3	8.10abds 10.10abds	3:7	0,5	0,85	2,01	25,5	25,6	24,8
4	14.10abds	3:7	0,5	0,85	2,01	25,5	25,7	24,7

...ktur													
...en	Ab- schei- der	1:1 [illegible] und Ofen I K 5/75 [illegible] +nicht nicht [illegible]		K 5/75 Gr,Gl									Ie[illegible]
...y	HV	Grade 2,5 MoO_3 % von Prisch-	Grade 1 MoO_3 % Prisch-	yes Prisch-									
...6	25,1	0,1			1,8	3,0			2				0,001
...6	25,1				2,7	6,0		4,2		2,3			0,002
...5	24,6					4,7				3,4			0,013
	4,7												0,012

		Benzin			Neubildung				Abschlamm-Silberschaum		Gas-Gas-	
		Leistung	% vom Frisch-Öl	% Gasbenzin	Leistung		% v. Frischöl		% vom Frischöl		Neub.	
					325°	390°	325°	390°			325°	
[illegible]	[illegible]	0,061	6,5	9	0,36	0,46	41	52	2,3			7,6
	62,3	0,062	7,0	12	0,37	0,47	42	54	1,1			10,7
[illegible]	63,4	0,043	7,2	11	0,31	0,43	50	71	3,1			7,0
	[illegible]	0,012	6,5	9	0,34	0,47	50	73	4,0			7,2

...llam-...erschu...gen	Gas als Öl Dampfbildg. Neuß. -325°	Gas als Öl Dampfbildg. Neuß. -35°C	von verjagten C als CO	als CO_2	H_2S vom Frisch-Öl	NH_3 vom Frisch-Öl	Verlust Einsatz-Öl	Verlust Produkt-Öl
	7,0	6,1	-0,0	6,6	0,11	0,24	2,1	1,7
1	10,7	8,6	-1,1	4,1	0,17	0,22	2,1	1,6
2	7,9	5,7	-0,3	2,9	0,22	0,28	1,6	0,81
0	7,2	5,3	-0,3	2,2	0,15	0,51	4,6	1,9

TITLE PAGE

15. Schmieröl aus schottischem Schieferöl über 5058 und 6719 bei verschiedenen Drucken.
Lubricant from Scotch shale oil over catalysts 5058 and 6719 at different pressures.

Frame Nos. 179 - 184

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

31. März 1936 Si/Be

179 Frl. Dr. Höring

Schmieröl aus schottischem Schieferöl

über 5058 und 6719 x) bei verschiedenen Drucken.

Die Versuche wurden nacheinander mit 250 cm 5058 bezw. 6719 in einem senkrechten Ofen, der auch für hohen Druck eingerichtet war, ausgeführt. Zunächst wurde mit Katalysator 5058 ein kurzer Versuch bei einem Druck von 250 Atm. mit Durchsatz 0,4 und 347 - 364° C gefahren. Das dabei erhaltene Anfallprodukt sah gelbgrün aus und das daraus erhaltene Schmieröl hatte noch eine sehr hohe Jodzahl (45,9). Das Rohparaffin, besonders das Weichparaffin, war dunkelbraun gefärbt. Auch durch eine Temperaturerhöhung um ca. 1 M.V. wurde dies, nach dem Aussehen des Anfallproduktes, nicht behoben.

Erhöhung des Wasserstoffdruckes auf 430 Atm. brachte besser aussehendes Produkt (hellgelb bis hellgrün). Der Ofen lief bei diesen Bedingungen 14 Tage konstant, wobei das Schmieröl im Mittel Jodzahl 19 hatte, jedoch das Weichparaffin noch braun gefärbt war.

Eine weitere Druckerhöhung auf 600 Atm. gab ein Produkt, das etwa aussah wie TTH-Produkt aus Böhlener Teer. Die ganze Versuchsdauer betrug 610 Stunden, wobei stets 1 0 % CS_2 dem Produkt zugesetzt wurde.

Anschließend wurde ein Versuch mit Katalysator 6719 bei 600 Atm. Druck, 0,4 Durchsatz und bei 373 - 390° C durchgeführt.

---

x) = 75 FeS, 22 WS_2, 3 NiS

Das Produkt und auch das Hartparaffin waren fast weiß, das Weichparaffin bräunlich. Die Dauer dieser Versuche betrug ca. 170 Stunden.

Die bei den verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ausbeuten und die Schmierölbeschaffenheit zeigt folgende Tabelle:

	Schottisches Schieferöl Kontakt 5058		Kontakt 6719		Böhlener Schwelteer 5058	Böhlener Schwelteer 6719
Druck (Atm.)	250	430	600	600	250	250
Temperatur °C	347-354	356-382	364-382	373-390	347-371	390-407
Durchsatz	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5
Ausbeute:						
Benzin	0	0	0	0	7	8
Gasöl (Cetenzahl)	53 (ca 63) geschätzt)	66 (68)	71 (ca. 69) gesch.	70 (ca. 67)	56 (ca. 55) gesch.	53 (ca. 51) gesch.
Paraffin Hart-	7,0	5,5	4,0	6,5	17	18
Weich-	17,5 } 24,5	11,5 } 17	11,0 } 15	10,0 } 16,5	6 } 23	5,5 } 23,5
Schmieröl	21	17	13	13	12,5	11
V. I.	65	98	94	101	48	56
Jodzahl	46	17,5	..	--	ca. 13	13

Zusammenfassung:

Aus schottischem Schieferöl erhält man bei 250 Atm. Druck beinahe die doppelte Menge an Schmieröl mit höherem V. I. als bei Böhlener Teer. Das Schmieröl hat jedoch noch hohe Jodzahl und das Paraffin welches etwa in derselben Menge wie bei Schwelteer anfällt, ist noch braun bis dunkelbraun gefärbt. Durch Druck- und Temperaturerhöhung geht die Schmieröl- und Paraffinausbeute stark zurück. Der V. I. steigt von 65 auf 98, die Jodzahl ist mit 17,5 gut. Das Paraffin sieht bei 430 Atm. besser aus, als bei 250 Atm., ist jedoch immer

noch gefärbt und bedarf einer Raffination (Schwefelsäure + Terrana). Die Entparaffinierung des Schweröles ist schwieriger als bei Böhlener Teer. Druckerhöhung auf 600 Atm. verändert die Schmierölausbeute auf 13 %, der V. I. steigt nicht mehr an. Für das Paraffin gilt dasselbe wie bei 430 Atm.

Die aus Schieferöl anfallenden Gasöle, die durch Mischung des Mittelöls mit dem gesamten entparaffinierten Schmierölvorlauf hergestellt wurden, haben entsprechend dem hohen Wasserstoffgehalt des Ausgangsproduktes sehr hohe Cetenzahlen. Die Viskosität lag beträchtlich über der geforderten Mindestgrenze, der Endpunkt lag weit über 360°. Man wird also in praxi nicht den gesamten Schmierölvorlauf zusetzen müssen, sondern kann einen großen Teil des Vorlaufs als Spindelöl ansehen.[2]

Die günstigste Fahrweise dürfte für schottisches Schieferöl demnach bei Katalysator 5058 bei ca. 400 Atm. Druck liegen.

Mit Eisenkontakt erhält man bei 600 Atm. Druck und etwas höherer Temperatur mit 13 % Ausbeute ein Schmieröl mit V. I. 101. Das Hartparaffin ist fast weiß, das Weichparaffin noch etwas gefärbt. In der Beschaffenheit der Gasöle dürfte nach dem Anilinpunkt kein Unterschied zum 5058-Gasöl bestehen. Bemerkt sei noch, daß sowohl beim 5058- wie beim 6719-Kontakt das Verhältnis Hart- zu Weichparaffin umgekehrt wie bei Böhlener Teer ist.

Versuche gemeinsam mit

Dr. Schiffmann,
" Mohr.

---

1) Siehe Nachtrag I
2) Siehe Nachtrag II

Anlage
31.3.1938.

Gasöle aus schottischem Schieferöl und Böhlener Teer.

Versuch	Schottisches Schieferöl 5	Schottisches Schieferöl 7	Böhlener Teer -
% Mittelöl + entparaffinierter Schmierölvorlauf	65	72	-
spez. Gewicht/15°	0,856	0,850	0,856
A.P.	+72,5	+ 75,5	+61
Phenole	0,85	0,2	-
Cetenzahl	68,0	ca 70	59
% C	86,49	—	86,40
% H	13,30	—	13,15
Jodzahl	—	—	8,6
Schwefel	0,04		-
Viskosität b. +38° °E	1,25	1,23	1,14
b. +20°	1,58	1,51	1,24
Trübungspunkt	-5°	-5	-
Stockpunkt	-9°	-10	ca. -15
Gew. Engler:			
185-200°	0	0,6	1,9
-225°	1,1	3,5	13,9
-250°	8,2	14,5	33,9
-275°	15,5	21,9	54,9
-300°	29,8	33,4	71,7
-325°	45,8	47,0	84,1
-350°	62,6	62,1	92,6
-360°	70,9	68,8	96,0
Rückstand	99,9	99,9	-
Ofen	330	330	-
Datum 1938	21.2.	28.2.	-
Betriebsstunden	433	609	-

	Einspritzprod. 1	3	5	8	12
Druck atm.	Schmelzpolster	250	450		450
Temperatur °C	Farbe (z.B. RAL)	344-364	356-382		356-382
Durchsatz		0,40	0,40		0,40
Zugabe v. CO_2		2	1		1
Schließzp. bei 250°		0,353	0,338		0,05
% Asphalt		0,33			
Zuhaltekraft					
Zeit in s		0	0,8		1,0
Zeit in s		20,2	20,0		22,8
Schneckenweg		51,8	41,0		60,8
Einspritzzp. bei 250°		0,34	0,324		0,65
	2,5	63	67		65,5
Schneckenweg					
Nachdruckzp. bei 250°		0,050	0,050		0,04
Nachdruck in atm					
Zeit in s					
Verlauf		25	24,4		24,8
Zeit in s (Verweilzeit)		5	5,5		7,0
Schließzeit (Zuhaltekraft)		5	(5,35)		(5,20)
		21,5	22,4		23,5
		5	(5,0)		(5,01)
		25			(25,1)
% Dehnung		31,0	32,2		32,6
Biegemodul kp/cm²					
Zähigkeit					
Härte					
Biegefestigkeit kp/cm²					
Schlagzähigkeit					
Izod					
Vicat °C					
Schmelzindex $g/10^{min}$					
Dichte					
Schwindung					
Farbe					

183A

Nachtrag I.

Betrifft: Paraffin aus P 475 aus Ofen 330.

a) Kontakt 5038 bei 200 Atm. Roh-Paraffinfarbe dunkelbraun
" 430 " " " braun
" 600 " " " braun bis hellbraun

Die an Hartparaffin anfallende Menge war für Raffinationsversuch zu gering;

Im Roh-Hartparaffin vom 18., 21., 24. und 28. 2. 38 wurde analytisch x) ein Paraffingehalt von 73 % mit Schmelzpunkt 57° bestimmt.

Raffinations-Versuch: Roh-Weichparaffin vom 18., 21., 24. und 28. 2. wurde mit 4 % konz. H_2SO_4 und 4 % Terrana raffiniert.
es wurde ein gelbliches Paraffin unter Raffinationsverlust von 4,8 % erhalten.
Darin analytisch bestimmt 66,7 % Paraffin mit Schmelzpunkt 41°.

Schwefelgehalt obigen Roh-Hartparaffins (Nr. 288a) %
" " " Roh-Weichparaffins (Nr. 289a) %
" " " raff. Weichparaffins (Nr. 290a) %

b) Kontakt 6719 bei 600 Atm. Roh-Hartparaffin fast weiß
" -Weich- " bräunlich

analytisches Paraffingehalt im Hartparaffin: 70 % , Smp. 55°

Allgemein:

Die Entparaffinierung ist mit Butylalkohol-Benzin schwieriger als bei Braunkohlenteer-TTH-Produkt. Der analytische Paraffingehalt des Hartparaffins ist wesentlich niedriger als beim Braunkohlenprodukt, der Weichparaffingehalt ist ähnlich wie bei Braunkohlenteer.

---

x) nach Holde mit Äther-Alkohol.

M'Öl und entparaff. Schmieröl-Verlauf = bisheriges Gasöl.

wurde im Vakuum (12 m/m) zerlegt:	in Gasöl -175° = 60 %	und Spindelöl 175° = 40 %
Farbe	gelblich	rötlich-gelb
spezifisches Gewicht	0,858/15°	0,871/20°
Anilinpunkt °C	+ 70,5	+ 85,0
Cetenzahl	(370)	-
Jodzahl + S	(3001)	(3011)
Molgew., Säure- und Verflgs.zeit	-	
Flammpunkt °C	-	186
Brennpunkt °C	-	220
Stockpunkt °C	- 14	- 6
Trübungspunkt °	- 9	-
Viskosität bei 20°C	1,21° E (untere Grenze)	4,70° E (leichtes Spindelöl)
" " 38°C	1,11° E	-
" " 50°C	-	1,83° E
Gew. Engler		
190 - 200	0,4 %	
225	6,2 %	
250	20,7 %	
275	41,0 %	
300	61,6 %	
325	82,9 %	
350	93,3 %	
360	96,3 %	
R	99,8 %	

U

TITLE PAGE

16. Talk on hydrogenation delivered at Glasgow.
Frame Nos. 185 - 193

HOCHDRUCKVERSUCHE
Lu 558

19. April 1938 Do/Pe

195

Vortrag Glasgow / Hydrierung.

Wie bei allen KW-Ölen, insbesondere aber bei ungesättigten und wasserstoffarmen, phenolhaltigen Ölen gibt auch bei den Schieferölen, Schieferteeren das Verfahren der katalytischen Druckhydrierung die maximale Ausbeute an wertvollen raffinierten Fertigprodukten. Die Vielfältigkeit der Arbeitsweisen der katalytischen Druckhydrierung gestattet es, nicht nur jedes Schieferöl beliebiger Qualität mit der maximalen Ausbeute umzuwandeln, es ermöglicht auch eine Anpassung der Verfahren an das zu verarbeitende Schieferöl und das zu erzeugende Endprodukt. Dabei können jedoch mit nur geringen Änderungen der Apparatur abwechselnd die verschiedenen Ausgangsmaterialien verarbeitet oder Endprodukte erzeugt werden.

Das Verfahren der katalytischen Druckhydrierung beruht bekanntlich darauf, dass an Ausgangsmaterialien, wie Kohle, Teere, Öle u. dergl. unter hohem Druck und hoher Temperatur Wasserstoff unter dem Einfluß von Katalysatoren angelagert wird. Dabei kann je nach den Reaktionsbedingungen und Katalysator die Wasserstoffanlagerung mit starker Spaltung verbunden sein, oder die Spaltung kann weitgehend vermieden werden,

sodass lediglich eine Aufhydrierung oder Raffination erzielt wird.

Die Verarbeitung erfolgt je nach dem Siedepunkt des Ausgangsmaterials in Sumpfphase oder in der Gasphase. Bei der Sumpfphasehydrierung ist bei der Anwendung von fein verteiltem Katalysator die Konzentration des Katalysators meistens nicht sehr hoch, sodass man keine fertig raffinierten oder verwendungsfähigen Produkte erhält. Die Qualität der Endprodukte hängt dabei weitgehend von dem Ausgangsmaterial ab, man kann sie durch die Reaktionsbedingungen nur in verhältnismässig geringem Umfang verändern. Wie dabei der Wasserstoffgehalt sich beim Übergang zu niederiger siedenden Produkten ändert, zeigt die Abbildung 1, in der Wasserstoffgehalt und Siedebereich verschiedener Sumpfphaseprodukte aufgetragen ist und in der auch die zwei Typen von Schieferölen eingetragen sind. Man sieht daraus, dass das wasserstoffreiche Schieferöl Produkte liefert, die den aus gemischtbasischen Erdölen ähneln, während die Produkte aus asphalthasischem Schieferöl im Wasserstoffgehalt nahe den aus Braunkohle erhaltenen Produkte liegen.

Die Hydrierung ~~in Sumpfphase kann~~ mit fest angeordnetem Katalysator ermöglicht es, dank der hohen Katalysator-Konzentration, völlig fertig raffinierte Produkte zu erzeugen.

Sie gibt aber ausserm in besonderm starkem Maß die vorhin erwähnte Möglichkeit, Spaltung und Hydrierung dem gewünschten Endprodukt anzupassen.

Ein Schema der Apparatur, in der die katalytische Druckhydrierung durchgeführt wird, zeigt folgende Abbildung 2, die die typischen und wichtigen Anwendungen verdeutlichen soll.

Die Abbildung zeigt schematisch, wie sich die Umwandlung schwerer Öle in leichte Öle vollzieht. Danach wird das schwere mit einem fein verteilten Katalysator versetze Öl gemeinsam mit dem Wasserstoff zunächst durch Wärmeaustausch und dann durch einen Röhrenvorheizer auf Reaktionstemperatur gebracht. In einem anschliessenden Hochdruckgefäss bezw. in mehreren hintereinander geschalteten Hochdrucköfen erfolgt die Umsetzung zu Mittelöl usw. Anschliessend an das Hochdruckgefäss erfolgt eine Trennung der niedrigsiedenden verdampften Produkte von den hochsiedenden, die den fein verteilten Katalysator enthalten, in einem heissen Abscheider. Die verdampften Produkte geben ihre Wärme in einem Wärmeaustauscher an die aufzuheizenden Ausgangsmaterialien und den Wasserstoff ab, werden in einem Kühler völlig abgekühlt und in einem kalten Abscheider von einem im Kreislauf geführten Wasserstoff abgetrennt. Die schweren Öle, die aus dem Heissabscheider flüssig abgezo-

gen werden, bilden nur einen kleinen Teil, meistens nur wenige %, des Ausgangsmaterials. Man kann sie z. B. nach Abscheidern des verbrauchten Katalysators wieder zurückführen, sodass eine völlige Umsetzung zu Mittelöl erfolgt. Die Produkte des kalten Abstreifers werden nach Entspannung durch Destillation zerlegt. Hierbei erhält man Benzin und Mittelöl und Schweröl. Letzteres kann durch Rückführung in den Prozess auch wieder weiter in Mittelöl umgewandelt werden.

In einer ganz ähnlichen Apparatur vollzieht sich die Umwandlung der Mittelöle in der Gasphase zu Benzin. Sie unterscheidet sich von der vorher beschriebenen nur dadurch, dass der Heissabscheider wegfällt und die Hochdrucköfen mit fest angeordnetem stückigem Katalysator gefüllt sind.

Weiter oben wurde gezeigt, dass man zwei grosse Gruppen an Schieferölen unterscheidet, die als die asphaltbasischen und die paraffinbasischen bezeichnet wurden. Dementsprechend sind auch die vorteilhaftesten technischen Verarbeitungsmethoden bei der Verarbeitung der Öle besonders abweichend. Wenn man zunächst die Verarbeitung auf Benzin betrachtet, so ist es für das Verfahren der katalytischen Druckhydrierung zweckmässig, schwere hochsiedende Öle zunächst durch Hydrierung in der Sumpfphase in Mittelöl überzuführen. Dabei wählt man für die

Verarbeitung von asphaltbasischem Schieferölrückstand vorteilhaft die Verarbeitung in der Sumpfphase mit fein verteiltem Katalysator zur Umwandlung in Mittelöle.

Versuche haben gezeigt, dass die Hydrierung in Sumpfphase und der Abbau der Asphalte zu Ölen sehr gut vonstatten geht. Die in der folgenden Tabelle I aufgeführten Zahlen zeigen, dass aus diesem Produkt mit hohem Asphaltgehalt mit nur geringer Bildung von gasförmigen Produkten mit hoher Ausbeute von % ein Produkt gebildet wird, das aus Mittelöl und 20 % Benzin besteht. Obwohl das Mittelöl durch die Hydrierung in Sumpfphase etwas gesättigter geworden ist als das im Rohmaterial enthaltene Mittelöl, so hat es doch noch einen erheblichen Gehalt an Olefinen und an Phenolen, die seine direkte Anwendung z. B. als Dieselöl erschweren. Durch Hydrierung in Gasphase, auf die noch weiter unten eingegangen wird, kann das Mittelöl in gutes Dieselöl oder Benzin übergeführt werden. Im Vergleich hierzu liefert die Verarbeitung des Rückstandes eines paraffinbasischen schottischen Schieferöls in Sumpfphase weit gesättigtere und wasserstoffreichere Öle. Die Mittelöle aus der Sumpfphase könnten in Anbetracht ihrer hohen Cetenzahl direkt als Dieselöle Verwendung finden. Sie können aber auch ebenso wie die vorhin gegannten in der Gasphase benziniert werden.

Anstelle der Verarbeitung mit fein verteiltem Katalysator kann auch eine Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator vorgenommen werden, die, wie weiter unten noch gezeigt wird, aber nicht nur auf die Herstellung von Mittelöl beschränkt ist, sondern die auch das andere wertvolle Produkte, insbesondere z. B. Schmieröl von guter Qualität aus dem Schieferöl herzustellen erlaubt.

Die Hydrierung der Mittelöle in der Gasphase kann so geleitet werden, dass man die Phenole und ungesättigten Anteile absättigt und auf diese Weise gute Dieselöle erhält. So, erhält man z. B. bei der Verarbeitung eines Mittelöls aus estnischem Schieferöl die in Tabelle II dargestellten Werte. Die Tabelle zeigt, wie man durch die vorliegende Hydrierung mit nur etwa 2 % Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen in überwiegender Ausbeute ein Mittelöl erhält, das praktisch frei von Phenolen ist und das mit seiner Cetenzahl von 55 ein gutes Dieselöl darstellt. Weiterhin sieht man, wie man durch stärker spaltende Hydrierung ein Benzin mit guter Siedekurve und brauchbarem Klopfwert erhält. Ebenso zeigt diese Tabelle die mit Mittelöl aus schottischem Schieferöl erhaltenen Benzine und Benzinausbeuten. Wie zu ersehen ist, gibt auch das paraffinbasische schottische Schieferöl brauchbare Benzine, deren

Oktanzahl durch verhältnismässig geringen Bleizusatz sehr stark erhöht werden kann.

Die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator ist nicht auf die Verarbeitung von Mittelölen beschränkt, man kann auch hochsiedende Öle, insbesondere wenn sie asphaltfrei oder asphaltarm sind, mit fest angeordnetem Katalysator hydrieren und hat dann alle Vorteile dieser Arbeitsweise, nämlich man erhält unmittelbar fertig raffinierte Produkte. So gelingt es z. B., wie es in Tabelle III für schottisches Schieferöl gezeigt wird, mit einem Verlust an gasförmigen Kohlenwasserstoffen von unter 1 % die Umwandlung in ein Produkt vorzunehmen, das neben Gasöl von hoher Cetenzahl 17 % Paraffin und 17 % leichtes Maschinenöl mit Viskositäts-Index 98 enthält.

Bohölkoksrückstände.
Hydrierung in Sumpfphase mit fein verteiltem Kat.

	Bohöldestillat asphaltbasisch (N-arm)		Bohöldestillat paraffinbasisch (N-reich)	
Ausgangsmat. Sp.G./15°	1,005		0,882	
% Topprückst. 350° f.d. Sumpfphase	54,5%		55,2%	
davon sp.Gew./15°	1,060		0,919	
% Asphalt	16,5		0,55	
% Paraffin	0,02		17,4	
% C	85,8		85,9	
% H	9,1		11,8	
% O	5,8		0,8	
% N	0,6		1,2	
% S	0,7		0,3	
Sumpfphasehydrierung des Topprückstandes mit fein verteiltem Katalysator.				
Gew.% Produkt(B'öl + Bi)/Topprückstand	89		91	
Im Produkt % Benzin	19,6	% Vergleich Dest'B'öl	11,0	Zum Vergl. Dest'B'öl
Mittelöl Sp.Gew.	0,914	0,938	0,858	0,840
% Phenole	13,8	19,0	-	1,2
Mittelöl phenolfrei Spez.Gew.	0,894	0,907	0,858	0,833
Anilinpunkt	+20°	+8°	61	54
Siedekurve S.B.	196°	201°	220°	195°
-200°	-	-	-	1,4
-225°	11,1	10,1	2,9	2 2
-250°	28,0	27,2	20,4	42,6
-300°	61,1	62,2	58,2	86,6
-325°	88,5	78,0	79,0	96,6
-350°	90,2	89,4	97,0	330°/98,0
Ostenzahl	41,5	39,5	57,0	57,0
Stockpunkt °C	-31	-38	-	-
% Olefine	22	35	11,0	13,0

Tabelle 2

Hydrierung von Mittelöl aus Schieferölen. in Gasphase.

	Mittelöl aus asphaltbasischem (H_2-armem) Schieferöl			Mittelöl aus paraffinbasischem (H_2-reichem) Schieferöl		
Arbeitsweise	b)	c)	a)	b)	d)	c)
Katalysator	6719 /6434	6719	5058	6719/6434	6719/6109	6719
Gew.% Produkt /Mittelöl	91,5	96,5	90,5	91,0	93	97
% Benzin in Produkt (Rest Gasöl)	100	19,5	100	100	100	13
Benzin						
spez.Gewicht	0,732		0,712	0,712		
% - 70°	12,0		17,0	18,0		
-100°	39,0		40,5	42,5		
-150°	91,8		89,8	81,5		
Endpunkt	175°		168°	187°		
O.Z.OFR-Mot.M.	65		54	65	66	68
dto + 0,03 V.% Bleitetraäthyl	75		66	76		
dto + 0,09 " "	82		75	84	86	85
Gum mg/100 ccm	?		2,8	?	?	
% Olefine	1,0		1,5	1,0	2	
% Aromaten	9,0		6,0	5,0		
Gasöl:						
spez.Gew.		0,856				0,804
A.P. °C		53				75
% Phenole		0,1				0,02
Siedekurve						
Siedebeginn		201°				198°
-200°		-				-
-225°		19,0				19,0
-250°		45,2				50,5
-300°		83,5				89,7
-325°		92,5				97,5
		E.P.348°				
Cetenzahl		55				76
Stockpunkt °C		-32°				-19°
% Olefine		1,0				?

TITLE PAGE

17. Sumpfphase.
Sumpf phase.

Frame Nos. 194 - 202

Fe

191

Sumpfphase-Teil.

Die Verarbeitung von Ölen mittels der katalytischen Druckhydrierung erfolgt je nach dem Siedepunkt des Ausgangs - materials in Sumpfphase oder in der Gasphase. Dabei werden hochsiedende, asphaltreiche Öle meist mit fein verteiltem Katalysator in Mittelöle übergeführt. Asphaltfreie oder asphaltarme Öle insbesondere Mittelöle werden gewöhnlich mit festangeordnetem Katalysator hydriert. Bei der Sumpfphasehydrierung ist bei der Anwendung von fein verteiltem Katalysator die Konsentration des Katalysators meistens nicht sehr hoch, sodass man keine fertig raffinierten Produkte erhält. Die Qualität der Endprodukte hängt dabei weitgehend von dem Ausgangsmaterial ab, man kann sie durch die Reaktionsbedingungen nur in verhältnismässig geringem Umfang verändern. Wie dabei der Wasserstoffgehalt sich beim Übergang zu niedriger siedenden Produkten ändert, zeigt die Abbildung 1, in der Wasserstoffgehalt und Siedebereich verschiedener Sumpfphaseprodukte aufgetragen ist und in der auch die zwei Typen von Schieferölen eingetragen sind. Man sieht daraus, dass das wasserstoffreiche Schieferöl Produkte liefert, die den aus geniechtbasischen Erdölen ähneln, während die Produkte aus asphaltbasischem Schieferöl im Wasserstoffgehalt nahe den aus Braunkohle erhaltenen Produkten liegen.

Die Hydrierung mit fest angeordnetem Katalysator ermöglicht es, dank der hohen Katalysator-Konzentration, völlig fertig raffinierte Produkte zu erzeugen. Sie gibt aber ausserdem in besonders starkem Mass die Möglichkeit, Spaltung und Hydrierung dem gewünschten Endprodukt anzupassen.

Für die Hydrierung mit festem Katalysator sind aus Schieferöl erhaltene Mittelöle, Destillate oder Raffinate (z. B. mit Propan raffinierte Öle), in vielen Fällen sogar die Schieferöle direkt geeignet. Allgemein anwendbar sind und insbesondere für asphaltreiche schwere bis Schieferölrückstände geeignet ist die Verarbeitung in der Sumpfphase mit fein verteiltem Katalysator zu Mittelölen. Kontinuierliche Versuche haben gezeigt, dass die Hydrierung in Sumpfphase und der Abbau der Asphalte zu Ölen sehr leicht und gut vonstatten geht. In der folgenden Tabelle 1 sind einige Zahlen aufgeführt, die bei der Hydrierung des Destillationsrückstandes eines paraffinischen und asphaltischen Schieferöls erhalten wurden.

Tabelle 1.

Schieferölrückstände

Hydrierung in Sumpfphase mit fein verteiltem Katalysator.

	Schieferöl	
	paraffinisch (H-reich)	asphaltisch (H-arm)
Ausgangsmaterial:		
spez. Gewicht/15°	1,006	0,882
% Topprückstand 350° f. d. Sumpfphase	54,5	95,2
davon spez.Gew./15°	1,060	0,919
% Asphalt	16,5	0,55
% Paraffin	0,02	17,4
% C	83,8	85,9
% H	9,1	11,8
% O	5,8	0,8
% N	0,6	1,2
% S	0,7	0,3
Sumpfphasehydrierung des Topprückstandes mit fein verteiltem Kat.		
Gew.-% Produkt(Ö'Öl+Bi)/ Topprückstand	89	91
Im Produkt % Benzin	19,6	11,0

Die Destillationsrückstände sind hinsichtlich ihres Wasserstoff- und Asphaltgehalts sehr verschieden, doch geben sie bei der Hydrierung in Sumpfphase nahezu gleiche und sehr hohe Ausbeuten an Mittelöl.

Die Unterschiede der beiden Ausgangsmaterialien kommen nicht in der Ausbeute, sondrn in erster Linie in der Qualität der erhaltenen Produkte zum Ausdruck. Wie die folgende Tabelle 2 zeigt, ist das Mittelöl aus dem paraffinischen Ölschiefer niedriger im spezifischen Gewicht als das aus dem asphaltischen. Entsprechend ist auch sein Anilinpunkt und seine Cetenzahl höher. Die Tabelle 2 gibt ausserdem einen Vergleich der durch Sumpfphasehydrierung aus dem Rückstand erhaltenen Mittelöle mit dem durch Destillation aus dem rohen Schieferöl gewonnenen. Wichtig ist, dass die Sumpfphasemittelöle weniger Ungesättigte und Phenole enthalten. Das Sumpfphasemittelöl aus dem asphaltischen Schieferöl ist wasserstoffreicher als das Destillations-Mittelöl. Dieser Unterschied ist beim paraffinischen Schieferöl nicht so deutlich. Das Mittelöl aus dem paraffinischen Schieferöl könnte ohne weiteres als Dieselöl verwendet werden, bei dem asphaltischen Schiefer wird eine Entfernung der Phenole zweckmässig sein. Diese wird man vorteilhaft durch Hydrierung mit festem Katalysator durchführen, da dann auch eine Verbesserung der Cetenzahl und Absättigung der in verhältnismässig hoher Konzentration vorhandenen Olefine erfolgt.

Tabelle 2: Seite -5-

Tabelle 2.

Mitteläl aus Schieferöl	Asphaltisch (H-arm)		Paraffinisch (H-reich)	
Gewinnungsart	Hydrier. in S'Ph.	Destillation	Hydrier. in S'Ph.	Destillation
Mitteläl				
spez. Gewicht	0,853	0,840	0,914	0,938
% Phenole	-	1,2	15,8	19,0
Mitteläl phenolfrei				
spez. Gewicht	0,858	0,833	0,894	0,907
Anilinpunkt °C	61	54	+20	+8
Siedekurve S.B. °C	220	195	196	201
- 200°	-	1,4	-	-
- 225°	2,9	22	11,1	10,1
- 250°	20,4	42,6	28,0	27,2
- 300°	58,2	86,6	61,1	62,2
- 325°	79,0	96,6	78,5	78,0
- 350°	97,0	330°/ 98,0	90,2	89,4
Cetenzahl	57,0	57,0	41,5	39,5
Stockpunkt °C	-	-	-31	-38
% Olefine	11,0	13,0	22	35

Die Verarbeitung von Ölen mittels der katalytischen Druckhydrierung wird bei schweren Ölen in der Sumpfphase, bei leichten Ölen in der Gasphase durchgeführt. Dabei werden asphaltreiche Öle meist mit fein verteiltem Katalysator in Mittelöle übergeführt, während man sonst im allgemeinen fest angeordneten Katalysator anwendet. Beim Arbeiten mit fein verteiltem Katalysator ist dessen Konzentration meistens nicht sehr hoch; man erhält dabei Produkte, die entsprechend dem Ausgangsmaterial noch Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel enthalten und einen gewissen Gehalt an ungesättigten Anteilen aufweisen können. Die Eigenschaften der Endprodukte kann man durch geeignete Reaktionsbedingungen hinsichtlich des Siedebereichs und Asphaltgehalts weitgehend, hinsichtlich der sonstigen Eigenschaften nur in verhältnismässig geringem Umfang verändern. Wie sich dabei der Wasserstoffgehalt beim Übergang zu niedriger siedenden Produkten ändert, zeigt die Abbildung 1. In der Wasserstoffgehalt und Siedebereich verschiedener Sumpfphaseprodukte aufgetragen sind und in der auch zwei Typen von Schieferölen eingetragen sind. Man sieht, dass das wasserstoffreiche Schieferöl Produkte liefert, die den aus gemischtbasischen Erdölen ähneln, während die Produkte aus asphaltischem Schieferöl im Wasserstoffgehalt nahe den aus Braunkohle erhaltenen liegen.

Kontinuierliche Versuche haben gezeigt, dass bei der Hydrierung von Schieferölrückständen in Sumpfphase mit fein verteiltem Katalysator die Umwandlung in Mittelöl und der Abbau der Asphalte zu Ölen sehr leicht und gut vonstatten geht. In der folgenden Tabelle 1 sind einige Zahlen aufgeführt, die bei der Hydrierung des Destillationsrückstandes eines paraffinischen und asphaltischen Schieferöls erhalten wurden.

Tabelle 1.

Schieferölrückstände

Hydrierung in Sumpfphase mit fein verteiltem Katalysator.

	Schieferöl	
	paraffinisch (H-reich)	asphaltisch (H-arm)
Topprückstand über 350° aus Schieferöl		
Spez. Gewicht/15°	0,919	1,060
% Asphalt	0,55	16,5
% Paraffin	17,4	0,02
% C	85,9	83,8
% H	11,8	9,1
% O	0,8	5,8
% N	1,2	0,6
% S	0,3	0,7
Ausbeute der Sumpfphase-Hydrierung		
Gew.-% Produkt (M'Öl+Bä) auf Topprückstand	91	89
Vol.-% Produkt (M'Öl+Bä) auf Topprückstand	99	105
Im Produkt % Benzin	11,0	19,6

Die Destillationsrückstände sind also hinsichtlich ihres Wasserstoff- und Asphaltgehaltes sehr verschieden, doch geben sie bei der Hydrierung in Sumpfphase gewichtsmässig nahezu gleiche und sehr hohe Ausbeuten an Mittelöl.

Die Unterschiede der beiden Ausgangsmaterialien kommen nicht in der Ausbeute, sondern in erster Linie in den Eigenschaften der erhaltenen Produkte zum Ausdruck. Wie die folgende Tabelle 2 zeigt, ist das Mittelöl aus dem paraffinischen Ölschiefer niedriger im spezifischen Gewicht als das aus dem asphaltischen.

-3-

Entsprechend ist auch sein Anilinpunkt und seine Cetenzahl höher, sein Gehalt an Ungesättigten kleiner.

Die Tabelle 4 gibt ausserdem einen Vergleich der durch Sumpfphasehydrierung aus dem Rückstand erhaltenen Mittelöle mit dem durch Destillation aus dem rohen Schieferöl gewonnenen. Sie zeigt, dass die Sumpfphasemittelöle weniger Ungesättigte und Phenole enthalten. Das Sumpfphasemittelöl aus dem asphaltischen Schieferöl ist wasserstoffreicher als das Destillations-Mittelöl. Dieser Unterschied ist beim paraffinischen Schieferöl nicht so deutlich. Das Mittelöl aus dem paraffinischen Schieferöl kann ohne weiteres als Dieselöl verwendet werden, bei dem asphaltischen Schiefer wird eine Entfernung der Phenole zweckmässig sein. Diese wird man vorteilhaft durch Hydrierung mit festem Katalysator durchführen, da dann auch eine Verbesserung der Cetenzahl und Absättigung der in verhältnismässig hoher Konzentration vorhandenen Olefine erfolgt.

Tabelle 2 s. Seite 4

Tabelle 2.

Mittelöl aus Schieferöl Gewinnungsart	Paraffinisch (H-reich)		Asphaltisch (H-arm)	
	Destillation	Hydrierung i.Sumpfph.	Destillation	Hydrierung i.Sumpfph.
Mittelöl				
spez. Gewicht	0,840	0,858	0,938	0,914
% Phenole	1,2	-	19,0	13,8
Mittelöl phenolfrei				
spez. Gewicht	0,833	0,858	0,907	0,894
Anilinpunkt °C	54	61	+8	+20
Siedekurve S.B. °C	195	220	201	196
- 200°	1,4	-	-	-
- 225°	22	2,9	10,1	11,1
- 250°	42,6	20,4	27,2	28,0
- 300°	86,6	58,2	62,2	61,1
- 325°	96,6	79,0	78,0	78,5
- 350°	330°/ 98,0			
Cetenzahl	57,0	57,0	39,5	41,5
Stockpunkt °C	-	-	-38	-31
% Olefine	13,0	11,0	35	22

TITLE PAGE

18. Gasphase.
Gas phase.

Frame Nos. 203 - 208

20. April 1938/E

293

Gasphase.

Die Öle vom mittleren Siedebereich (Endpunkt ca.325-350°) werden über fest angeordnetem Kontakt in der sogenannten Gasphase verarbeitet. Die Hydrierung kann dabei so geleitet werden, dass man entweder ohne wesentliche Spaltung die Phenole reduziert und die ungesättigten Anteile absättigt oder man das Mittelöl zu Benzinen aufspaltet. Bei der nur raffinierenden Hydrierung wird praktisch ohne Gasverluste gearbeitet. Die dabei anfallenden Mittelöle sind wasserhelle, lichtbeständige Dieselöle, die in gewissen Eigenschaften den Charakter der Ausgangsstoffe erkennen lassen oder bei Anwendung stärker hydrierender Katalysatoren weitgehend ähnliche Eigenschaften aufweisen können.

Bei der Spaltung der Mittelöle zu Benzin entstehen neben Benzin naturgemäss auch andere gasförmige Kohlenwasserstoffe. Um die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe nicht zu hoch werden zu lassen, setzt man die Mittelöle nicht in einem Arbeitsgang vollständig in Benzin um, sondern arbeitet auf ein Produkt, das neben Benzin noch einen Teil nicht umgesetztes Mittelöl enthält. Dieses wird zusammen mit frischem Ausgangsmaterial erneut über den Katalysator geführt. Da es bereits raffiniert und aufhydriert ist, kann es auch direkt als hochwertiges Dieselöl oder Leuchtöl verwendet werden.

Die anfallenden Benzine werden stabilisiert und bedürfen ausser einer geringen Natronlaugewäsche keiner weiteren Raffination und entsprechen in ihren Eigenschaften handelsüblichen Marken-

benzinen. Ihre motorischen Qualitäten können je nach Erfordernissen durch Anwendung verschiedener Katalysatoren bei der Hydrierung variiert werden. Soll anstelle von Autobenzin Fliegerbenzin hergestellt werden, so bedingt dies keine grundlegende Änderung der Arbeitsweise. Es werden dann lediglich die über dem niedriger liegenden Siedeendpunkt des Fliegerbenzins Anteile zurückgeführt.

gez. Bekcer.

Hochdruck-Verf.

Zahlentafel X_1

Rohmittelöle und Hydriermittelöle aus Schieferölen.

Ausgangsmaterial	asphaltisches (wasserstoffarmes) Schieferöl		paraffinisches (wasserstoffreiches) Schieferöl	
spez.Gewicht	0,912		0,840	
Anilinpunkt °C	+14 (entphenolt)		+53	
% Phenole	19		1,2	
Siedekurve: Beginn	190°C		195°C	
% -200°C	2		1	
% -225°C	17		16	
% -250°C	38		36	
% -300°C	76		80	
% -325°C	99		93	
Endpunkt °C	358°C		345°C	
Hydrierprodukte	**mit schwach hydrierendem Kat.**	**mit stark hydrierendem Kat.**	**mit schwach hydrierendem Kat.**	
spez.Gewicht	0,856	0,810	0,804	
Anilinpunkt °C	53	69	75	
% Phenole	0,1	0,03	0,02	
Siedekurve: Beginn	201°C	200°C	198°C	
% -200°C	0	0	0	
% -225°C	19	19	19	
% -250°C	45	49	50	
% -300°C	84	91	90	
% -325°C	93	96	97	
Endpunkt	348°C	330°C	330°C	
Cetenzahl	55	70	76	
Stockpunkt °C	-32	-38	-13	
% Olefine	1,0	0	0	

In der Zahlentafel X_1 sind die Eigenschaften von Schieferöl-Mittelölen aufgeführt, die als Ausgangsmaterial für die Hydrierung in der Gasphase dienen. Es sind zwei Mittelöl-Typen beschrieben, von denen der eine aus asphaltischem Schieferöl, der andere aus einem paraffinischem Schieferöl gewonnen wurde. Ausser im Wasserstoffgehalt unterscheiden sich die beiden Öle auch stark im Phenolgehalt.

Bei der raffinierenden Druckhydrierung dieser Mittelöle fallen mit 12% Vergasung nur 15-20 Gewichtsprozent unter 200°C siedende Anteile an, die Hauptmengen sind Mittelöle. Ihre Eigenschaften sind ebenfalls in der Zahlentafel X_1 angegeben. Mit schwach hydrierendem Katalysator erhält man aus dem wasserstoffarmen Mittelöl, welches etwa dem Mittelöl aus estnischem Schieferöl entspricht, ein Produkt, das als gutes Dieselöl anzusprechen ist. Es ist praktisch phenolfrei und hat Cetenzahl 55. Der Stockpunkt liegt, wie aus dem Paraffingehalt des Schieferöles zu erwarten, sehr gut (-32°C). Aus wasserstoffreicherem Mittelöl (z.B. aus schottischem Schieferöl) erhält man unter gleichen Bedingungen ein Dieselöl mit sehr hoher Cetenzahl (76). Auch aus dem wasserstoffärmeren Mittelöl kommt man bei Anwendung stark hydrierender Katalysatoren zu Dieselölen mit annähernd gleich guten Zündeigenschaften, dabei bleibt gegenüber dem Dieselöl aus paraffinischem Mittelöl der Vorzug der tieferen Stocktemperatur noch erhalten.

Auch bei der Verarbeitung der Mittelöle auf Benzin (spaltende Druckhydrierung) zeigt sich etwas schwächer als bei den Diesel - ölen der Unterschied der Rohstoffe, wie aus Zahlentafel 2 ersichtlich ist. Aus dem paraffinischen schottischen Schieferöl erhält man ein Benzin mit hohem Gehalt an paraffinischen Kohlenwasserstoffen, die zum Teil Isoparaffine sind. Demgegenüber ist bei Anwendung gleicher Katalysatoren der Gehalt an Paraffinen im Benzin aus estnischem Schieferöl geringer, der Gehalt an naphthenischen und aromatischen Bestandteilen entsprechend höher. Das zeigt sich auch in den Klopfwerten. Die Oktanzahlen liegen bei 65 bezw. 66 nach C.F.R.-Motor-Methode. Alle Hydrierbenzine zeichnen sich durch eine hohe Bleiempfindlichkeit aus. Sie ist bei dem paraffinischen Benzin aus schottischem Schieferöl etwas besser als bei dem paraffinärmeren Benzin aus estnischem Schieferöl. Teste und Siedekurve der Benzine entsprechen den besten Handelsbenzinen. Der Gehalt an Ungesättigten liegt bei 1 - 1,5 %, der Gumgehalt beträgt nur 2 - 3 mgr je 100 ccm Benzin. Der Schwefelgehalt liegt unter 0,01 %.

Die Eigenschaften der Benzine sind ausser von den Ausgangsstoffen abhängig von den angewandten Katalysatoren und Hydrierbedingungen. Wie Zahlentafel 3 zeigt, erhält man bei Anwendung eines stark hydrierenden Katalysators aus schottischem Schieferöl ein Benzin, dessen Klopfwert nur 54 nach Motormethode beträgt. Durch Anwendung schwächer hydrierender Katalysatoren lässt sich die Oktanzahl auf 65 und schliesslich auf 67 steigern x). Dabei haben diese

---

x) Bei der Herstellung dieser Benzine wurde in zwei Stufen gearbeitet. In der 1. Stufe wurde das Mittelöl einer Vorhydrierung unterworfen und in der 2. Stufe zu Benzin gespalten .

Benzine sogar einen noch höheren Siedepunkt, was sich auf die Ausbeute günstig auswirkt. Diese beträgt 91 - 92 Gewichts-% oder 1 bis 108 Volumen-%, bezogen auf umgesetztes Mittelöl.

Aus den Schieferölen lassen sich durch Druckhydrierung auch L-Benzine herstellen. So wurde - sogar aus dem wasserstoffreichen schottischen Schieferöl - ein L-Benzin hergestellt mit

Oktanzahl	69,5	(CFR-Motor-Methode)
+ 0,09 Vol.-% Pb	88,5	
Dampfdruck	0,49	
- 70°	17 %	
- 100°	58 %	
- 120°	82 %	
Endpunkt	151.	

TITLE PAGE

19. Anforderungen der Verbrennungsmotoren an die Treibstoffe und Wege zu ihrer Verwirklichung in Deutschland.
Requirements put to the fuels by the combustion engine and ways to their realization in Germany.

Frame Nos. 209 - 243

Druck - Verf.

Fu

2 / 9

Anforderungen der Verbrennungsmotoren an die Treibstoffe und Wege zu ihrer Verwirklichung in Deutschland.

Die Durchführung des vom Führer im Jahre 1933 verkündeten Programmes für die Motorisierung des Verkehrs in Deutschland brachte nicht nur einen stets wachsenden Mehrbedarf an Treibstoffen mit sich, sondern führte auch zu einer erheblichen Steigerung der Anforderungen an dieselben. Dies ist am eindruckvollsten auf dem Gebiet der Flugmotoren zu beobachten. Wie schnell die Entwicklung vor sich ging, zeigt die Tatsache, daß im Jahre 1920 das beste Fliegerbenzin nur ein Verdichtungsverhältnis von weniger als 5 : 1 ohne Überladung mit entsprechend geringer Leistung ermöglichte. Heute ist man dagegen in der Lage, mit Treibstoffen von der Oktanzahl 87 oder mehr Verdichtungsverhältnisse über 6 : 1 bei gleichzeitiger beträchtlicher Überladung anzuwenden. Hiermit ist eine erhebliche Steigerung der Leistung verbunden; diese ist ja u. a. direkt abhängig vom mittleren effektiven Druck im Zylinder, der durch Überladung und gleichzeitige Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses gesteigert werden kann.

I. Anforderungen an Treibstoffe.

a) Ottomotor.

Einer Leistungssteigerung bei Otto-Motoren sind durch die Klopffestigkeit der Kraftstoffe Grenzen gesogen. Klopfen der Motoren ist ein Anzeichen einer unregelmäßigen und anormalen

Verbrennung und muß wegen des Leistungsverlustes und der Schädigung der Maschine unter allen Umständen vermieden werden. Es tritt oberhalb eines bestimmten, von der Motorart und den Arbeitsbedingungen abhängigen, für die einzelnen Treibstoffe charakteristischen Kompressionsverhältnisses auf. Die Klopffestigkeit wird durch die Oktanzahl bewertet; sie ist für die einzelnen Stoffe in verschiedenem Maße von der Motortemperatur abhängig und kann durch Zusätze, wie Bleitetraäthyl, verbessert, durch andere verschlechtert werden. Dieser Einfluß von Bleitetraäthyl auf das Klopfverhalten ist von der Natur des Treibstoffes und von seinem Raffinationsgrad abhängig; der letztere ist außerdem noch von Bedeutung für die Lagerbeständigkeit, für die Gum-Abscheidung und für die korrodierende Wirkung des Treibstoffes.

Diesen chemischen Anforderungen reiht sich als wichtigste physikalische Anforderung an die Motortreibstoffe ihr Siedeverhalten an. Die Siedekurve (Abhängigkeit der Destillatmenge von der Siedetemperatur) bildet einen wichtigen Maßstab für die Verdampfbarkeit des Benzins; hiervon hängt insbesondere das leichte Anspringen der Motoren bei kalter Maschine und die Anpassungsfähigkeit an Belastungswechsel ab, und schließlich ist sie auch für die Warmlaufperiode ausschlaggebend. Die Siedekurve hat im allgemeinen einen S-förmigen Verlauf mit allmählich und gleichmäßig ansteigendem Mittelteil. Treibstoffe mit einer steilen, unregelmäßigen oder gar unstetigen Siedekurve neigen zu unvollkommener Verbrennung (Abreißen der Verbrennung); abgesehen von einer Leistungsminderung ist eine schädliche Schmierölverdünnung die Folge. Bei Fliegerbenzin muß der Anteil an niedrig-

siedenden Bestandteilen größer sein als bei Autobenzin wegen der größeren Start- und Vorwärmungsschwierigkeit, jedoch muß der Dampfdruck niedriger liegen, damit nicht bei Flügen in großer Höhe Störungen in der Brennstoffzufuhr u. a. durch unerwünschte Verdampfung auftreten.

b) Dieselmotor.

Eine ähnlich schnelle Entwicklung wie bei den Otto-Motoren setzte auch bei den Dieselmaschinen ein, nachdem es der deutschen Maschinenindustrie gelungen war, den Vorteil des besseren Wirkungsgrades des Dieselprinzipes in kleineren, schnellaufenden Motoren nutzbar zu machen. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ging so schnell vor sich, daß die deutsche Kraftstoffindustrie zunächst mit der Lieferung der notwendigen Kraftstoffmengen nicht nachkam; 1938 mußten noch etwa 90% des Bedarfs vom Ausland eingeführt werden.

Darum besteht auch noch keine völlige Klarheit über die an die Dieselkraftstoffe zu stellenden Anforderungen. Die Beziehungen zwischen Kraftstoff und Maschinenkonstruktion sind nicht so eng wie bei den Otto-Motoren. Bei letzteren hängt nicht nur die erreichbare spezifische Leistung, sondern auch die ganze Maschinenkonstruktion fast nur von der Oktanzahl des Brennstoffes ab. Außerdem ist das Verdichtungsverhältnis beim Otto-Motor noch so niedrig, daß die Erhöhung der Oktanzahl auch über O.Z. 100 hinaus noch eine Verbesserung des Wirkungsgrades mit sich bringt; beim Dieselmotor ist das zur Erreichung der Fortzündungstemperatur notwendige Verdichtungsverhältnis schon so hoch, daß

durch seine Steigerung keine nennenswerte Erhöhung des Wirkungsgrades mehr möglich ist und die Grenze der Entwicklung in dem maximalen Zylinderdruck liegt, der technisch noch zu beherrschen ist; die Abhängigkeit vom Brennstoff, insbesondere von dessen Zündwilligkeit, spielt dabei eine geringere Rolle.

Die wichtigsten Anforderungen, die auf Grund der in den letzten Jahren gesammelten Erfahrungen an Dieselkraftstoffe gestellt werden, betreffen: Zündverhalten, Verkokungsneigung, Viskosität für gute Gemischbildung, Fließvermögen in der Kälte, Lagerbeständigkeit und Mischbarkeit. Die Anforderungen sind also entsprechend der verschiedenen motorischen Arbeitsweise ganz andere, als sie an die Kraftstoffe für Otto-Motoren gestellt werden. Insbesondere im Klopfverhalten sind die Erscheinungen der Kraftstoffe bei beiden Motorengattungen vollkommen gegensätzlich; Beim Otto-Motor mit Fremdzündung durch die elektrische Zündkerze nimmt das Klopfen mit erhöhter Verdichtung und Belastung, sowie mit dem Heißfahren der Maschine zu, während beim Dieselmotor, wo die Verbrennung des Kraftstoffes durch Selbstzündung an der erhitzten Luft erfolgt, das Gegenteil der Fall ist.

Ausschlaggebend für das Klopfverhalten eines Dieselkraftstoffes ist seine Zündwilligkeit, die durch die Messung des Zündverzugs nach dem Einspritzen bestimmt und nach Cetenzahlen bewertet wird. Die erforderliche Zündwilligkeit richtet sich nach der Art der Dieselmaschinen, sie wächst mit kleiner werdendem Kompressionsverhältnis, abnehmender Größe der Maschinen und

Bruce - Dorf.

213

steigender Umdrehungszahl an. Für große, ortsfeste, langsam laufende Motoren genügen meist niedere Cetenzahlen unter 45, hochtourige Maschinen für Fahrzeug- und Flugdieselmotoren dagegen erfordern hohe Cetenzahlen, etwa 45 bis 70. Cetenzahl über 70 verbessert den Zündverzug nur wenig.

Von großer Bedeutung ist neben der Zündwilligkeit die chemische Reinheit und Stabilität des Dieselkraftstoffes. Der Kraftstoff darf bei den hohen Temperaturen an den Einspritzorganen des Dieselmotors keine Harz- bezw. Asphaltstoffe oder Koks bilden, da sonst Störungen in der Kraftstoffzuteilung auftreten.

II. Chemische Konstitution und motorisches Verhalten.

a) Allgemeine Vorstellungen über die Verbrennung.

Klopffestigkeit und Zündwilligkeit sind vom chemischen Aufbau der Kraftstoffe abhängig. Über diese Abhängigkeit gewinnt man durch gewisse Erscheinungen und Erfahrungen bei der Verbrennung im Motor Aufschluß. Auf Grund dessen wurden von zahlreichen Forschern neuerdings insbesondere von B. Lewis und G. v. Elbe und von W. Jost fruchtbare Vorstellungen über die Verbrennung und über das Klopfen entwickelt und angewendet:

Normalerweise schreitet die Flammenfront im komprimierten Brennstoff-Luft-Gemisch vom elektrischen Zündfunken aus kontinuierlich durch den Zylinder fort. Neben dieser Zündreaktion läuft unter allen Umständen im unverbrannten Gemisch eine spontane Oxydationsreaktion ab, die ganz unregelmäßig an irgend einer Stelle des komprimierten und heißen Verbrennungsgemisches beginnen kann. Führt diese Spontanreaktion eher als die Funkenzündung zur Selbstzündung, so hat man den Fall der "Frühselbstzündung", läuft sie sehr langsam ab, so tritt sie gar

nicht in Erscheinung; wenn aber im Verlauf des Verbrennungsvorganges die spontane Reaktion die Funkenflamme überholt, so entwickelt sich das typische Bild des Klopfens.

Hieraus ergibt sich, daß man das Klopfen auf zweierlei Weise zurückdrängen kann:

1) durch Beschleunigung der normalen Verbrennung, derart, daß die Zündflammenreaktion am Ende ist, bevor die Reaktionsgeschwindigkeit der Spontanreaktion im unverbrannten Gemisch einen kritischen Wert überstiegen hat,

2) durch Hemmung der Reaktion im unverbrannten Gemisch, z.B. durch geeignete Zusätze.

Um eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit in der angedeuteten Richtung vornehmen zu können, muß man etwas über die Reaktion selbst wissen. Dahin zielende Untersuchungen haben gezeigt, daß der zum Klopfen führende Selbstzündungsprozeß keine Wärmeexplosion ist, bei der durch den Anstieg der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ins Ungemessene steigt, sondern eine Kettenexplosion.

Bei der Kettenexplosion schließen sich an einen einleitenden Schritt, bei dem aktive, kettentragende Teilchen gebildet werden (Radikale, angeregte Moleküle), Folgereaktionen an, bei denen aktive Teilchen verbraucht und wieder gebildet werden, und Kettenverzweigungen, wobei gleichzeitig mehrere Kettenträger gebildet werden. Eine Kette kann 10^6 Glieder haben und jede kann sich verzweigen, wodurch die Reaktionsmöglichkeiten und Reaktionsgeschwindigkeiten explosionsartig ins Ungemessene steigen; gerade

dies kennzeichnet eine Kettenexplosion. Eine Kette hört durch irgendeinen Kettenabbruch-Mechanismus auf.

Ketteneinleitungs-, Kettenfortpflanzungs- und Kettenabbruch-Reaktionen beherrschen die Explosion im Verbrennungsmotor. Nach diesen Vorstellungen kann man dem Klopfen dadurch entgegenwirken, daß man 1) die Ketteneinleitung unterdrückt, 2) die Kettenfortpflanzung erschwert und 3) den Kettenabbruch fördert.

Es ist klar, daß durch Wegfangen von Kettengliedern im Anfangsstadium der Reaktion eine große Anzahl von Folgereaktionen unterbunden werden kann.

Unter diesen allgemeinen Gesichtspunkten und Vorstellungen lassen sich gewisse Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Klopfverhalten bezw. Zündwilligkeit heute in großen Zügen verstehen und weiterverfolgen.

b) Benzin.

Das Klopfverhalten kann nach den Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der Verbrennung auf ganz verschiedene Weise zustandekommen. Im einen Grenzfall werden wenige Ketten eingeleitet, die Abbruchswahrscheinlichkeit ist dagegen normal (Gruppe 1), im zweiten Grenzfall wird zwar eine große Zahl von Ketten eingeleitet, die Abbruchswahrscheinlichkeit der Ketten ist aber ebenfalls sehr groß (Gruppe 2). Dazwischen gibt es Übergänge, die außerdem noch durch besondere Faktoren, die die Geschwindigkeit der Kettenfortpflanzung beeinflussen, modifiziert werden können.

Die Beobachtung spricht dafür, daß sich Paraffine und Naphthene in ihrem Verhalten in die erste Gruppe einordnen lassen, Olefine und in geringerem Maße Aromaten fallen unter die zweite Gruppe.

Als Centren für die Einleitung von Reaktionsketten und des oxydativen Abbaus wird man in erster Linie primäre Produkte des thermischen Zerfalls von Peroxyde Kohlenwasserstoffen (z.B. Radikale) anzunehmen haben. Zerfallsmöglichkeit und Klopfneigung werden daher unter sonst gleichen Bedingungen parallel laufen. Zum Beispiel nimmt in einer homologen Reihe von Paraffinen mit steigender Länge der Paraffinkette, also mit steigendem Siedepunkt, gleichzeitig mit der Zerfallsneigung auch die Klopfneigung zu.

Vergleicht man dagegen geradkettige Paraffine mit verzweigten, so findet man unter gleichen Bedingungen trotz wenig verschiedener Zerfallsneigung ganz verschiedene Klopffestigkeit. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Oxydationsgeschwindigkeit von Paraffinen mit steigender Verzweigung abnimmt. Der normale oxydative Abbau einer Paraffinkette geht offenbar entlang einer Kette nur bis zu einem Verzweigungspunkt des Paraffinmoleküls, wo er, vermutlich unter intramolekularer Bildung von Ketonen, abbricht. Damit steht in Einklang, daß Ketone, insbesondere solche mit verzweigten Ketten (Mesityloxyd) hohe Oktanzahlen besitzen.

Bei den Olefinen und Aromaten ist für die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar hauptsächlich die Kettenabbruchswahrscheinlichkeit ausschlaggebend; nur so ist es zu verstehen,

daß die reaktionsfähigen Olefine im unverbrannten Gemisch langsamer oxydieren, also klopffester sind als die Normal-Paraffine, obgleich unter sonst gleichen Bedingungen mehr Ketten eingeleitet werden. Die Klopffestigkeit der Aromaten wird zudem noch dadurch erhöht, daß die höhere Temperatur der Zündflamme den für die Klopffestigkeit wesentlichen raschen Ablauf der Zündflammenfront begünstigt.

In Bild 1 ist das geschilderte Klopfverhalten der verschiedenen Kohlenwasserstoff-Klassen, ausgedrückt in Oktanzahlen, dargestellt. Es handelt sich um 20-prozentige Mischungen mit einem Grundbenzin. Man sieht daraus, daß in dem Siedebereich über 100°C nur die Aromaten und Isoparaffine sehr gute Klopffestigkeiten zeigen, während die Naphthene, die Ungesättigten und die n-Paraffine nur unter 100°C gutes Klopfverhalten zeigen und mit steigendem Siedepunkt sehr schnell an Klopffestigkeit verlieren.

Daraus folgt für die Erreichung einer hohen Oktanzahl des Grundbenzins:

a) Der Anteil an geradkettigen Paraffinen muß möglichst niedrig gehalten werden,

b) Das gleiche gilt für hochsiedende Naphthene und hochsiedende Ungesättigte,

c) Weitgehende Verwendung von Aromaten,

d) Weitgehende Verwendung von verzweigten Paraffinen.

Die Gruppe a) (Olefine und Aromaten) zeichnet sich durch eine große <u>Temperaturempfindlichkeit der Oktanzahl</u> aus;

Amt - Dist.

dies ist offenbar auf eine starke Temperaturabhängigkeit des Kettenabbruch-Mechanismus zurückzuführen. Mit steigender Temperatur nimmt der Klopfwert ab. Dies ist von Wichtigkeit für das Klopfverhalten in Hochleistungsmotoren, wo man mit Steigerung der Leistung zu immer höheren Zylindertemperaturen kommt. Bild 2 gibt über die Temperaturabhängigkeit des Klopfverhaltens von Kohlenwasserstoffen Aufschluß.

Die Herstellung von Benzinen, die auch bei hoher Temperatur noch möglichst gute Klopffestigkeit aufweisen, richtet sich demnach nach folgenden Gesichtspunkten:

a) Die größte Temperaturbeständigkeit ihrer Klopffestigkeit haben bei hoher Grundoktanzahl die Isoparaffine.

b) Aromaten haben auch bei hohen Temperaturen trotz des starken Abfalles mit steigender Temperatur noch überlegene Klopffestigkeit; den niedrigsten Temperaturabfall haben die Aromaten im Siedebereich von etwa 160°C.

Auf Grund dieser Vorstellungen läßt sich auch die Wirkung von Zusätzen, insbesondere die Bleiempfindlichkeit, verstehen, das heißt, die Möglichkeit, durch Zusatz von Bleitetraäthyl die Klopffestigkeit zu steigern.

Von der Wirkung von Bleitetraäthyl und von Metallcarbonyl macht man sich folgende Vorstellungen: Bei den hohen Temperaturen der Verbrennung wird die Schwermetallverbindung zersetzt und zu Metalloxyd verbrannt. Der im Verbrennungsgemisch fein verteilte Metalloxydstaub wirkt im reaktionskinetischen Sinne als "Wand"; an solchen Wänden werden Reaktionsketten abgebrochen und damit die für das Klopfen verantwortlichen Selbstzündungsreaktionen unterdrückt.

- 11 -

Nun ist es verständlich, daß sich diese Eigenschaft von Bleitetraäthyl und von Metallcarbonylen vor allem auf die Stoffe der Gruppe 1, also auf Paraffine und Naphthene, auswirkt, wo von vornherein die Kettenzahl klein, aber die Kettenabbruchswahrscheinlichkeit nicht groß ist; hier hat man die Möglichkeit, durch Bleitetraäthyl die Abbruchswahrscheinlichkeit und damit den Klopfwert stark zu erhöhen. Die Bleiempfindlichkeit für die Gruppe 1 ist daher groß, während, wie schon früher ausgeführt, die Temperaturempfindlichkeit gering ist.

Andererseits können die Stoffe der Gruppe 2, also Olefine und Aromaten, bei welchen zwar viele Ketten eingeleitet, aber auch von vornherein die Abbruchswahrscheinlichkeit groß ist, durch die zusätzliche kettenabbrechende Wirkung von zugegebenem Bleitetraäthyl in ihrem Klopfwert nur unwesentlich verbessert werden. Die Bleiempfindlichkeit der Gruppe 2 ist daher gering, ja es ist sogar schon eine negative Bleiwirkung auf Olefine beobachtet worden. Diese ist auf eine mäßige kettenein-leitende Wirkung von Bleitetraäthyl zurückzuführen, die dadurch hervorgerufen wird, daß Bleitetraäthyl bei der thermischen Zersetzung Primär-Radikale bilden kann, die bekanntlich Ketten einleiten; diese negative Bleiwirkung wird im allgemeinen durch ihre starke kettenabbrechende Wirkung verdeckt.

Derartige kettenein leitende Radikale bilden sich insbesondere bei der thermischen Zersetzung von Nitraten (Amylnitrat, Äthylnitrat) und Peroxyden. In der Tat beobachtet man auch bei Zugabe solcher Stoffe zu Benzin eine Erniedrigung der Oktanzahl.

Druck-Vers.

220

Die Raffinierung von Treibstoffen hat auf die Bleiempfindlichkeit einen merklichen Einfluß; einerseits wird durch Herausnahmen von Olefinen die Oktanzahl verringert, aber andererseits wird durch die Entfernung von Schwefel die Bleiempfindlichkeit erhöht, da Schwefel die Gegenklopfwirkung von Bleitetraäthyl hemmt.

In Bild 3 und 4 wird gezeigt, wie der Zusatz von [illegible] bzw. Isooktan zu einem Grundbenzin die Bleiempfindlichkeit und die Temperaturabhängigkeit beeinflußt. In Bild 5 wird der Einfluß des Raffinationsgrades dargestellt.

Nach unseren Vorstellungen ist zu erwarten, daß der Zusatz eines klopffesten Stoffes zu einem weniger klopffesten nicht nur als Verdünnung dient, sondern den Reaktionsablauf beeinflußt. Stoffe der Gruppe 2, bei denen ja von vornherein die Kettenabbruchswahrscheinlichkeit groß ist, werden kettenabbrechend wirken und eine hohe Mischoktanzahl haben, die über 100 liegt; andererseits haben sie ja geringe Bleiempfindlichkeit. Extrem hohe Bleiempfindlichkeit und hohe Mischoktanzahl schließen sich demnach aus.

c) Dieselöl.

Die obigen Ausführungen lassen weiterhin ganz allgemein erkennen, daß die Oktanzahl und Cetenzahl und damit die Qualität der Otto- und Diesel-Treibstoffe in entsprechendem Sinne von der chemischen Konstitution abhängen müssen. Denn die Cetenzahl ist ja umso höher, je früher die Selbstzündung eintritt, während für eine hohe Oktanzahl und damit für ein gutes Klopf-

verhalten im Otto-Motor eine möglichst weitgehende Unterdrückung der Selbstzündung wesentlich ist.

Mit steigendem Wasserstoffgehalt werden daher die Kraftstoffe im allgemeinen zündwilliger, wobei kettenförmig gebaute Moleküle bessere Zündeigenschaften haben als ringförmig oder verzweigt angeordnete Moleküle. Bild 6 zeigt die Beziehung zwischen Cetenzahl und Wasserstoffgehalt von Dieselkraftstoffen. Die für einige ringförmige und verzweigte Kohlenwasserstoffe eingetragenen Werte zeigen den besprochenen Einfluß des chemischen Aufbaues der Moleküle. Bei zusammengeballten ringförmigen Aromaten und bei verzweigten Kohlenwasserstoffen bringt auch starke Erhöhung des Wasserstoffgehaltes keine nennenswerte Verbesserung der Zündwilligkeit. Aromaten mit lockerer Ringanordnung haben auch bei niederem Wasserstoffgehalt bessere Cetanzahl als solche von zusammengeballter Struktur. Doppelbindungen verschlechtern die Zündwilligkeit. Bild 7 zeigt den Einfluß der Siedekurve auf das Zündverhalten. Grundsätzlich gilt, daß die Cetenzahl nach den obigen Vorstellungen mit steigender Siedekurve zunimmt. Bei einer mittleren Siedekennzahl von etwa 300°C wird jedoch ein Maximum durchschritten; höhere Anteile zeigen wahrscheinlich zu geringe Dampfbildung und hemmen dadurch die Reaktion des Zündvorganges.

Bild 8 zeigt den zu erwartenden, oben besprochenen Einfluß von Amylnitrat als <u>Zündhilfe</u> auf die Cetenzahl bei Dieselöle mit schlechter Zündwilligkeit. Man ersieht daraus, daß ziemlich große Zusätze nötig sind, um die Cetenzahl wesentlich zu erhöhen. Da solche Zusätze einmal den Flammpunkt der Dieselöle stark er-

Druck - Dorf

niedrigen und außerdem keine Besserung des Anspringens der Motoren in der Kälte bringen, haben sie sich in der Praxis nicht einführen können.

III. Wege zur Beschaffung geeigneter Treibstoffe.

Für die Gewinnung von Isoparaffinen und Aromaten stehen uns für die Verarbeitung der Rohstoffe und Zwischenprodukte verschiedene chemische und physikalische Verfahren zur Verfügung. Die wichtigsten sind: Destillation, Extraktion, thermische Umsetzung ohne und mit Katalysatoren (Kracken), Umsetzungen in Gegenwart von Wasserstoff mit Katalysatoren (katalytische Druckhydrierung), Polymerisation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Synthese aus technischen Gasen (Wassergas), chemische Raffination; sie werden für sich allein oder kombiniert miteinander angewendet.

a) Paraffine mit Kettenverzweigungen.

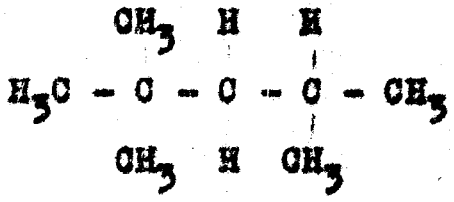
Für die Gewinnung von Isopentan, das bei etwa 30°C siedet und eine Oktanzahl von über 90 bei guter Bleiempfindlichkeit hat, werden geeignete Benzine, insbesondere Erdgasbenzine oder künstliche Benzine, die z.B. durch Druckhydrierung erzeugt sind, fraktioniert destilliert. Isopentan, das Flugbenzinen zur Erhöhung von Klopfwert und Flüchtigkeit in einer Menge von meist unter 15 % zugesetzt wird, ist das einzige flüssige Isoparaffin, das in technischem Maßstab aus schon vorhandenen Stoffen in reinem Zustand gewonnen wird.

Nach einer amerikanischen Schätzung besteht die Möglichkeit, auf diese Weise etwa 450 000 t Isopentan aus dem Erdgasbenzin der Vereinigten Staaten abzutrennen.

Druck - Verf.

Für die Gewinnung von Isooktan konnte dieser einfache Weg der Abtrennung durch Destillation bisher nicht beschritten werden.

Isooktan



wird technisch durch Polymerisation von Isobutylen zu Diisobutylen und Aufhydrierung des letzteren zu Isooktan erzeugt. Isobutylen selbst ist in großen Mengen in Raffinerieabgasen enthalten, es läßt sich auch aus Isobutan durch Dehydrierung gewinnen. Isobutan ist ebenfalls ein Bestandteil der Raffinerieabgase und auch in den Abgasen der Anlagen zur Druckhydrierung enthalten. Eine weitere Quelle für Isobutylen ist bekanntlich auch der Isobutylalkohol, der als Nebenprodukt der Methanolsynthese gewinnbar ist.

Neben reinem 2-2-4-Isooktan werden <u>isomere vergleichbare Oktane</u> mit einer Oktanzahl von etwa 95 durch Mischpolymerisation von Isobutylen mit Butylen und Hydrierung der Dimeren erhalten und derart die Rohstoffbeschaffung erleichtert.

Die technische Bedeutung des Isooktans geht daraus hervor, daß allein in Amerika 8 Isooktananlagen mit einer Kapazität von etwa 150 000 t pro Jahr gebaut sind. Der Verbrauch an L-Benzin mit Oktanzahl 100 beträgt nach amerikanischer Schätzung allein bei den Militärfliegern der USA 1938/39 etwa 110 000 t. Derartige Benzine enthalten etwa 50% eines Destillationsbenzins, der Rest ist Isooktan und evtl. Isopentan, außerdem enthalten sie Bleitetraäthyl.

Auch für die Langstreckenflüge der zivilen Luftfahrt haben derartige Benzine eine stets zunehmende Bedeutung [1]. Nach amerikanischen Schätzungen könnten in U.S.A. 400 000 bis 1 200 000 t Isooktane mit Oktanzahl 95 bis 100 aus vorhandenen Rohstoffen gewonnen werden.

Neuerdings gelingt auch die direkte Gewinnung von Isoparaffinen durch Alkylierung von Paraffinen (z. B. Isobutan) mit Olefinen (Propylen, Butylen) mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator. Das so erhaltene Isoheptan und Isooktan haben die Oktanzahl 90 bis 100.

Auch die Reaktion der direkten Isomerisierung von Normal-Paraffinen ist durchgeführt worden. Sie verläuft langsam

---

1) Dies geht aus der folgenden einfachen Rechnung hervor: Ein 1000 PS-Flugzeug habe eine Geschwindigkeit von 300 km je Stunde und eine Flugstrecke von 4 500 km zu bewältigen, für die es also 15 Stunden benötigt. Bei einem spezifischen Verbrauch von 220 g/PSh ist also ein Treibstoffvorrat ohne Reserve von 1000 . 15 = 3300 kg nötig. Durch Erhöhung der Klopffestigkeit von 87 auf 100 und damit des Kompressionsverhältnisses sinke der spezifische Verbrauch um 12 % auf 193 g/PSh, für obige Strecke sind somit nur 1000 . 0,193 . 15 = 2900 kg Treibstoff nötig. Die Nutzlast erhöht sich demnach um 400 kg. Setzt man ein, daß dadurch 20 000 Briefe von je 20 g mit RM 0,10 Flugporto befördert werden, so heißt dies, daß man für 2 900 kg Treibstoff Oktanzahl 100 RM 2 000.-- oder etwa RM 0,70 je kg mehr bezahlen kann.

und führt zu einem Gleichgewicht vieler Isomeren, sodaß die Abtrennung der technisch wichtigen Stoffe hoher Oktanzahl schwierig wird.

b) Isoparaffinreiche Benzine.

Neben der Herstellung von Isopentan oder Isooktan, also chemischen Individuen, ist es von großer Bedeutung, direkt Benzine mit hohem Isoparaffingehalt und hoher Klopffestigkeit zu gewinnen. Hier muss vor allem das Verfahren der katalytischen Druckhydrierung, das ja für Deutschland besonders wichtig ist, hervorgehoben werden. Durch spaltende Hydrierung geeigneter Mittelöle in Gasphase mit Katalysatoren bei Temperaturen in der Größenordnung von 400°C erhält man Benzine von bestem Raffinationsgrad, die ihre hohe Oktanzahl und gute Bleiempfindlichkeit einem hohen Gehalt an Isoparaffinen verdanken. Die Oktanzahl ist umso höher, je aromatenreicher das ursprüngliche Mittelöl ist, sodaß man aus bitumenarmen Kohlen, insbesondere Steinkohle, oder paraffinarmen Erdölen oder Krackrückständen, sehr klopffeste Benzine hoher Bleiempfindlichkeit bei geringem Aromatengehalt erhält. Derartige Benzine, deren Eigenschaften die folgende Tabelle aufweist, haben einen Isoparaffin-Gehalt von 70% und mehr.

227

Hydrierbenzine aus Flugmotoren aus Erdölmittelölen.

Hydrierbenzin aus :	Gemischtbasischem Erdölmittelöl	Asphaltbasischem Erdölmittelöl
Spezifisches Gewicht	0,718	0,725
% bis 100°	57	72
Endpunkt °C	145	155
Dampfdruck nach Reid 38°	0,48	0,49
Oktanzahl (Motor-Methode)	72	77
" Motormethode + 0,09 Vol.-% Bleitetraäthyl	90	91,5
" Motormethode + 0,27 Vol.-% Bleitetraäthyl	98	100

Auch durch katalytisches Krackung kann man sehr klopffeste Benzine erzeugen, die jedoch auch noch ungesättigte Anteile enthalten und deren Eignung als Flugmotorenbenzine wohl noch nicht in jeder Hinsicht völlig nachgewiesen ist. Überdies sei darauf hingewiesen, daß das katalytische Kracken nur eine teilweise Umwandlung von Gasölen in Flugbenzine erlaubt. Die Ausbeute an Benzin mit Flugbenzin-Siedekurve beträgt etwa 20% auf Gasöl bezogen; neben etwa 10% Gas und Koks fallen etwa 70% an wasserstoff verarmtes Gasöl an. Demgegenüber wird nach dem Verfahren der katalytischen Druckhydrierung eine völlige Umwandlung des Gasöls in Benzin neben wenig Gas erzielt, und wasserstoffarme Mittelöle, wie sie z. B. beim Kracken erhalten werden, und sich dort nicht mehr umsetzen lassen, geben mit hoher Ausbeute gute Benzine.

g) Treibstoffe aus Wassergas

Die Durcharbeitung des Gebietes der Wassergasumsetzung bei gewöhnlichem und erhöhtem Druck hat es ermöglicht, die verschiedenartigen Produkte zu erhalten. Die Umsetzung bei gewöhnlichem Druck, die von Fischer und Tropsch zum Erfolg geführt wurde, ergibt mit aktivierten Kobalt-Kieselgur-Katalysatoren und Temperaturen von etwa 200°C fast reine Kohlenwasserstoffe einer großen Molekulargewichts-Skala vom Gas über Benzin und Gasöl zum hochschmelzenden Paraffin. Diese sind rein aliphatisch und enthalten in ihren unteren Gliedern etwa 50% Olefine, während die oberen Glieder fast reine Paraffine sind. Der Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen ist sehr gering und bleibt dies auch, wenn man zu Drucken von der Größenordnung von 10 Atm. übergeht. Entsprechend ihrer Zusammensetzung sind die derart erhaltenen Benzine nicht klopffest. Durch Kracken der höheren Fraktionen kann die Oktanzahl verbessert werden, sodaß man gute Automotoren-Treibstoffe erhält.

Arbeitet man bei Drucken von etwa 20 Atm. und wendet höhere Temperaturen von etwa 300° und andere Katalysatoren an, so erhält man überwiegend Kohlenwasserstoffe, die jedoch schon einen deutlichen Gehalt von Alkohol, Ketonen und dergleichen haben und deren Benzinfraktionen bedeutend klopffester sind, als die bei niedrigem Druck erhaltenen. Einen Vergleich der Klopfwerte der Fraktionen dieser Benzine mit Druckhydrierungs- und Erdölbenzinen enthält Abbildung 9.

Bei noch höherem Druck, etwa 200 Atm., erhält man

aus Wassergas

z. B. mit Zn-Cr-Katalysatoren Alkohole; insbesondere ist es auf diesem Wege möglich, reines Methanol herzustellen. Die Methanolsynthese war die erste großtechnisch durchgeführte Synthese flüssiger Produkte aus Wassergas.

Sauerstoffhaltige Treibstoffe bezw. Treibstoffkomponenten hoher Klopffestigkeit, von denen außer den Alkoholen als Beispiele Isopropyläther und Isoketone genannt seien, haben für das Flugwesen eine gewisse Bedeutung. [illegible], lassen sich aus Abgasen von Raffinerien, Synthese- oder Hydrieranlagen herstellen. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Stoffe wird trotz hoher Oktanzahl von über 100 durch den niedrigeren Heizwert je kg beeinträchtigt, der zum Beispiel bei Isopropyläther 9400 WE/kg gegenüber 11 370 WE/kg beim Isooktan beträgt.

d) Aromaten.

Die Aromaten, die andere Gruppe klopffester Treibstoffe, werden bisher fast nur aus der Kohle gewonnen; sie fallen bekanntlich bei der Verkokung von Steinkohle als Nebenprodukt an. Als klopffester Treibstoff brauchbar sind nach entsprechender Raffination im wesentlichen die Einring-Aromaten, wobei aber das Benzol selbst infolge seines bei +6°C liegenden Schmelzpunktes als Flugbenzinanteil in hoher Konzentration nicht verwendbar ist.

Das bei der Verkokung von Steinkohle anfallende Rohbenzol, das aus Benzol und seinen Homologen besteht, muß vor der Verwendung als Treibstoff raffiniert, d. h. von Harzbildnern und Schwefelverbindungen, befreit werden. Diese Raffination

wird mit Schwefelsäure durchgeführt und hat merkliche Substanzverluste zur Folge. Diese steigen bei den höheren Fraktionen z.B. von 120 bis 160°C stark an, sodaß das über etwa 160° siedende Schwerbenzol sich kaum mehr raffinieren läßt. Derartige Substanzverluste können praktisch ohne Klopfwerteinbuße durch katalytische Druckraffination mit Wasserstoff bei etwa 350° C und Drucken von 50 bis 200 Atm. vermieden werden. So läßt sich auch Schwerbenzol raffinieren und als klopffestes Sicherheitsbenzin mit den folgenden Eigenschaften verwenden:

Spezifisches Gewicht	0,910
Siedekurve: bis 180°C	28 %
" 200°C	88 %
Endpunkt	220°C
H_2SO_4 - Test	2
Jodzahl	4
Gum/100 ccm	3 mg
Schwefel	0,013 %
Flammpunkt	40°C
Oktanzahl (Delee)	97

e) Aromatenreiche Benzine.

Benzol und Homologe sind im Kokereiteer in so hoher Konzentration vorhanden, daß man durch einfache Fraktionierung und Raffination die chemischen Individuen, wie Benzol, Toluol usw., in reiner Form isolieren kann. Andere Rohstoffe, wie Benzine aus Erdölen, z . B. von Borneo und Sumatra, manche Krackbenzine und entsprechend hergestellte Druckhydrierungsbenzine enthalten zwar auch Aromaten, aber ihre Abtrennung durch Destillation allein wird bisher technisch nicht angewendet,

Nachdruck - Verl.

obwohl eine derartige Feindestillation in besonders wirksamen Kolonnen mit größerem, etwa vierfachem, Rückfluß schon durchgeführt wurde. Für die Abtrennung in reinem Zustand erscheint die Extraktion mit selektiven Lösungsmitteln, es sei zum Beispiel das SO_2 genannt, einfacher. Die extrahierten Aromaten werden dann, wie beim Rohbenzol des Kokereiteeres, durch fraktionierte Destillation in Benzol, Toluol, Xylole usw. zerlegt.

Ebenso wie durch Erhitzung der Kohle auf hohe Temperaturen Aromaten entstehen, bilden sie sich auch bei der Pyrolyse von Ölen und Kohlenwasserstoffgasen. Bei einer derartigen Umsetzung von Ölen ist die Ausbeute an Aromaten ziemlich gering, sodaß gewöhnlich derartige Verfahren wirtschaftlich nicht in Frage kommen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Umsetzung billiger gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Die Umsetzung von Propan und Butan ist verhältnismäßig einfach; sie wird bei erhöhtem Druck und hoher Temperatur durchgeführt und liefert Benzine mit einem hohen Gehalt an Aromaten und Olefinen. Die Umsetzung von Methan erfolgt dagegen bei sehr hoher Temperatur und gewöhnlichem Druck, wurde jedoch bisher nur im Laboratoriumsmaßstab ausgeführt.

Auch auf dem Gebiete der Aromatenherstellung gewinnt die Katalyse auf verschiedenen Wegen Bedeutung. So haben die beim katalytischen Kracken von Gasölen mit Silikat-Katalysatoren erhaltenen Benzine Gehalte an Aromaten von etwa 30%. Es ist andererseits gelungen, mit Tonerde-chromhaltigen Katalysatoren

reine Aliphaten in Aromaten, also z. B. Heptan in Toluol, mit guter Ausbeute überzuführen.

Leichter ist es naturgemäß, Naphthene zu Aromaten zu dehydrieren, wobei keine Änderung des Kohlenstoffgerüstes erfolgt. Diese Reaktion der reinen Wasserstoffabspaltung kann in Gegenwart von Wasserstoff mit schwefelfesten Katalysatoren, die z. B. Wolframsulfid enthalten und große Lebensdauer haben, unter erhöhtem Druck, z. B. bei 50 Atm., durchgeführt werden.

Hohe Aromatenausbeuten aus Kohle und auch aus wasserstoffarmen Ölen liefert eine besondere Arbeitsweise des Verfahrens der katalytischen Druckhydrierung. Zu diesem Zweck werden Mittelöle unter Wasserstoffdruck von etwa 200 Atm. über Katalysatoren bei Temperaturen der Größenordnung von 500° geleitet. Diese "Aromatisierung" liefert aus wasserstoffarmen Mittelölen, wie sie z. B. aus Kokereiteer stammen, oder durch Sumpfphasehydrierung von Kohle oder Krackrückständen erhalten werden, Benzine mit 50% und mehr Aromaten. Zum Unterschied von anderen Benzinen (vgl. Abb. 9) nimmt bei diesen Aromatisierungsbenzinen die Klopffestigkeit der oberen Fraktionen nicht ab, ja sie wird in manchen Fällen sogar größer.

Wie groß die Ausbeute ist, zeigt folgende Abbildung 10 in der die aus 1000 kg Steinkohle durch Verkokung, gewöhnliche Hydrierung und aromatisierende Hydrierung gewinnbare Menge an niedrigsiedenden Aromaten aufgetragen ist. Während man durch Verkokung nur etwa 1 % niedrigsiedende Aromaten, bezogen auf Kohle, erhält, ist diese Zahl bei der normalen Kohlehydrierung

Hochdruck - Verf.

etwa 4 %, um bei der Aromatisierung auf etwa 25 % anzusteigen. Diese Zahl kann durch Dehydrierung der im Benzin enthaltenen Naphthene noch auf etwa 35 % erhöht werden.

Abbildung ist anzuzeichnen, soll nur qualitativ zeigen, was beabsichtigt ist.

Durch diese sehr weit getriebene Lenkung der Hydrierungsreaktion ist es möglich, Aromaten herzustellen, ohne daß, wie bei der Verkokung, ein vielfaches an anderen Produkten entsteht. Die Aromaten dieser Benzine werden z. B. durch Extraktion und Fraktionierung in reiner Form gewonnen, diese Benzine sind aber für sich ein wertvoller, klopffester Treibstoff für Motoren jeder Art. Die niedrigsiedenden Anteile sind ein hervorragendes Flugbenzin, die hochsiedenden ein guter Sicherheitstreibstoff, wie z. B. folgende Tabelle zeigt:

	Leichtbenzin	Sicherheits-benzin
Spezifisches Gewicht	0,798	0,774
Siedebeginn °C	48	157
% bis 100°	46	0
% " 140°	-	53
Endpunkt °C	151°/98%	209°/99%
% Aromaten	41	66
Oktanzahlen:		
Research-Methode	89,5	93
Motor-Methode	77,5	79
" + 0,09 % Pb	87,5	85

Schluß.

Zügen

In großen Zügen wurde versucht, aufzuzeigen, welche Anforderungen heute an Treibstoffe für Verbrennungskraftmaschinen gestellt werden, und wie es der deutschen Forschung und Industrie gelungen ist, geeignete Treibstoffe durch Verarbeitung unserer reichen Kohlenvorräte zur Verfügung zu stellen, trotzdem unser Vaterland arm an Erdöl ist.

Lit. 20

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

Cetan-Zahl

85
80
75
70
65
60
55
50

Beziehung zwischen Siedekurve und Cetenzahl

200 250 300 350 400

mittlerer Siedepkt. °C

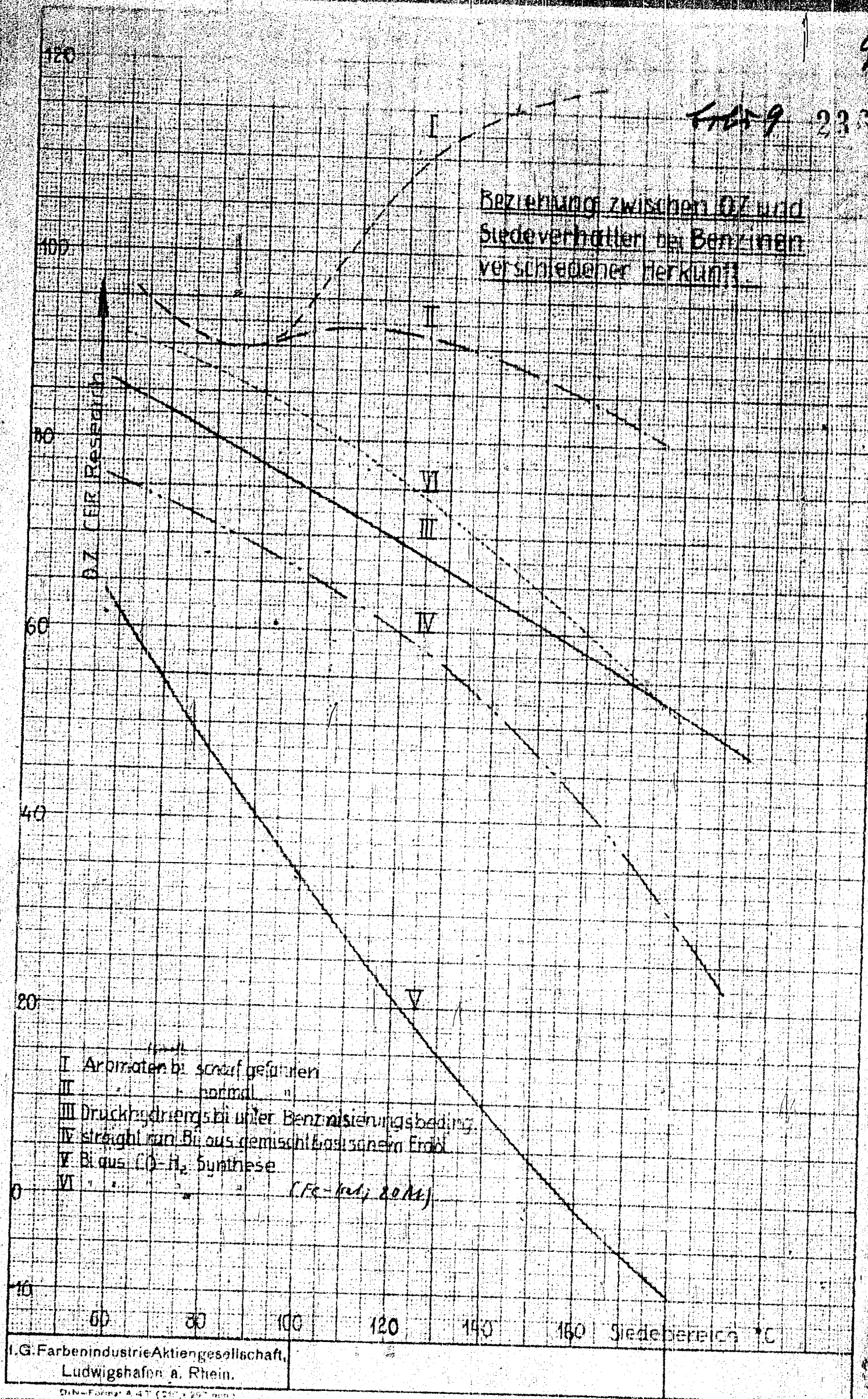
paraffinbasisches Gasöl

gemischtbasisches Gasöl

asphaltbasisches Gasöl

FIAT 9 236

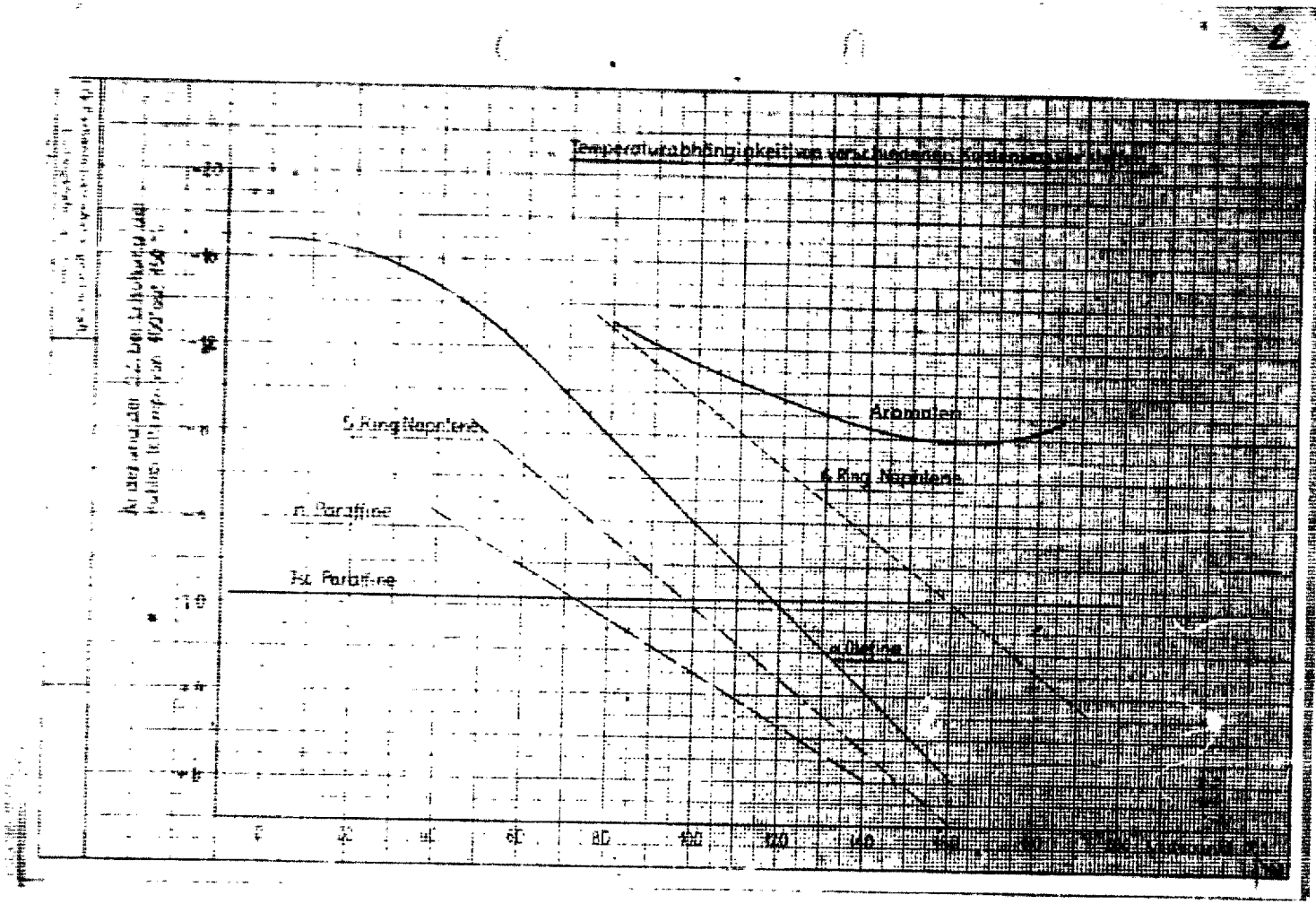
Beziehung zwischen OZ und Siedeverhalten bei Benzinen verschiedener Herkunft

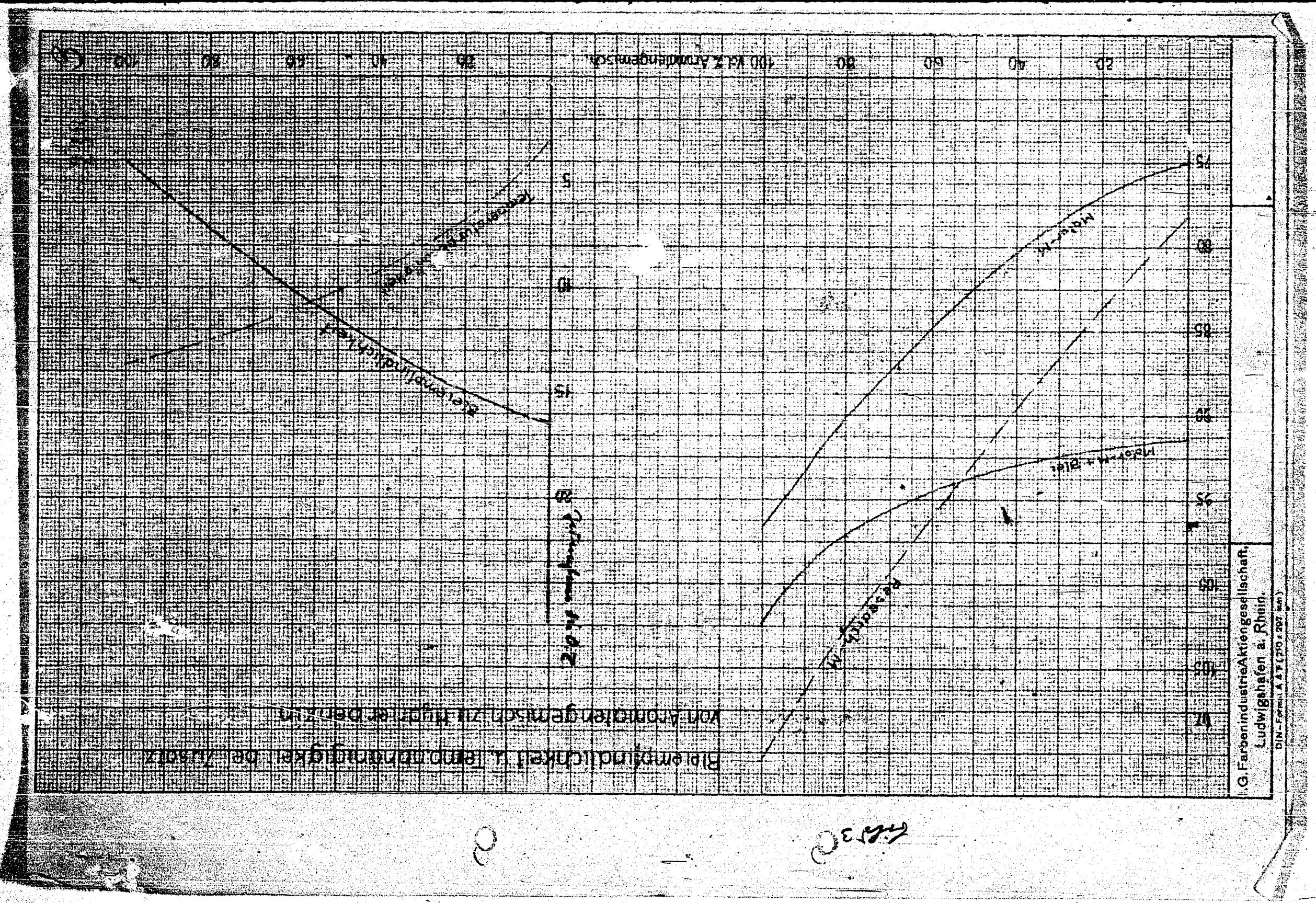


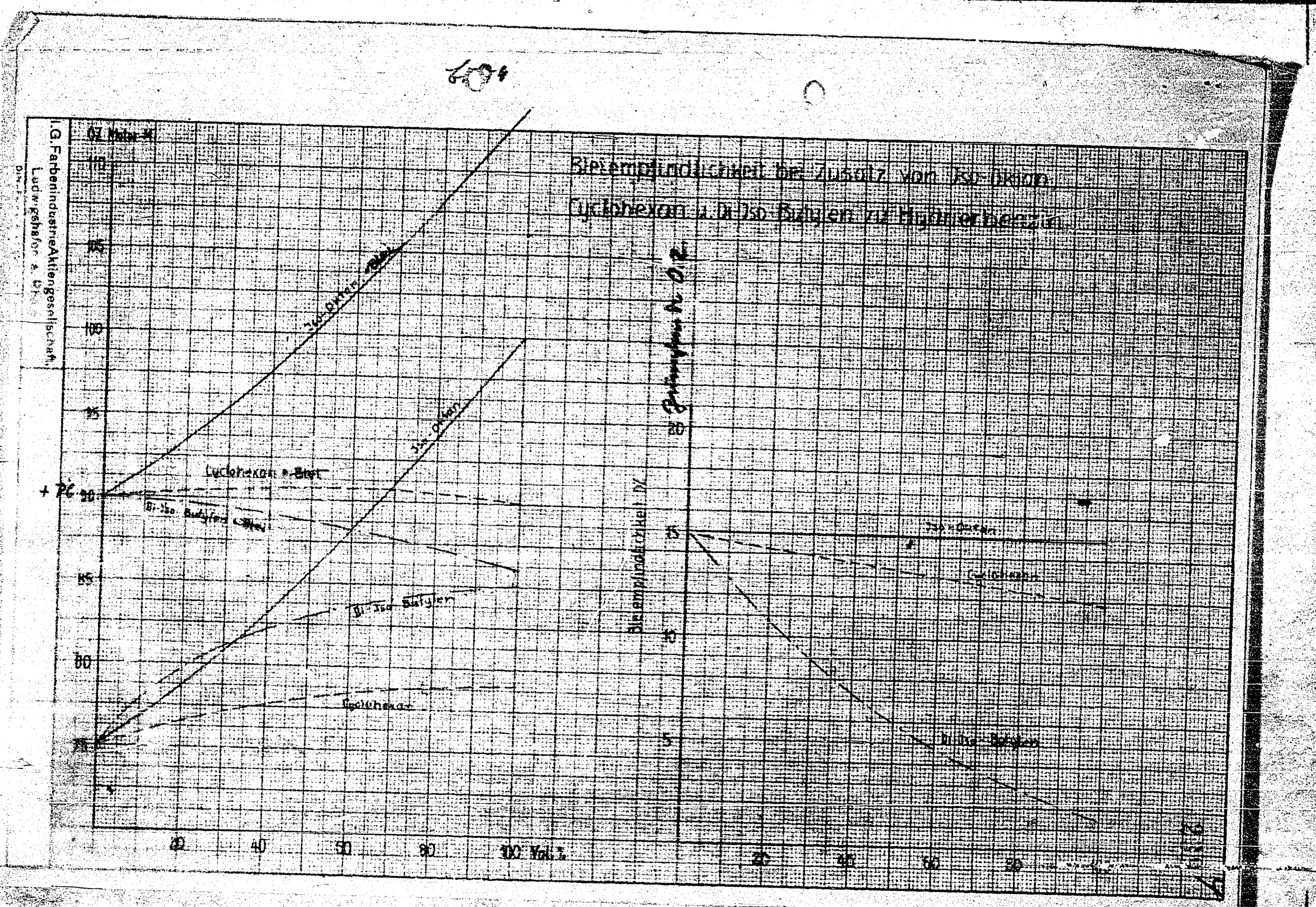
I Arbeiten bis 1944 aufgenommen
II " " normal "
III Druckhydrierung bis unter Benzinisierungsbedingungen
IV Straight run Bi aus gemischt Basis saurem Erdöl
V Bi aus CO-H_2 Synthese
VI " " " (Fe-Kat, 20 Atü)

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

DIN-Format A 4 (210 × 297 mm)

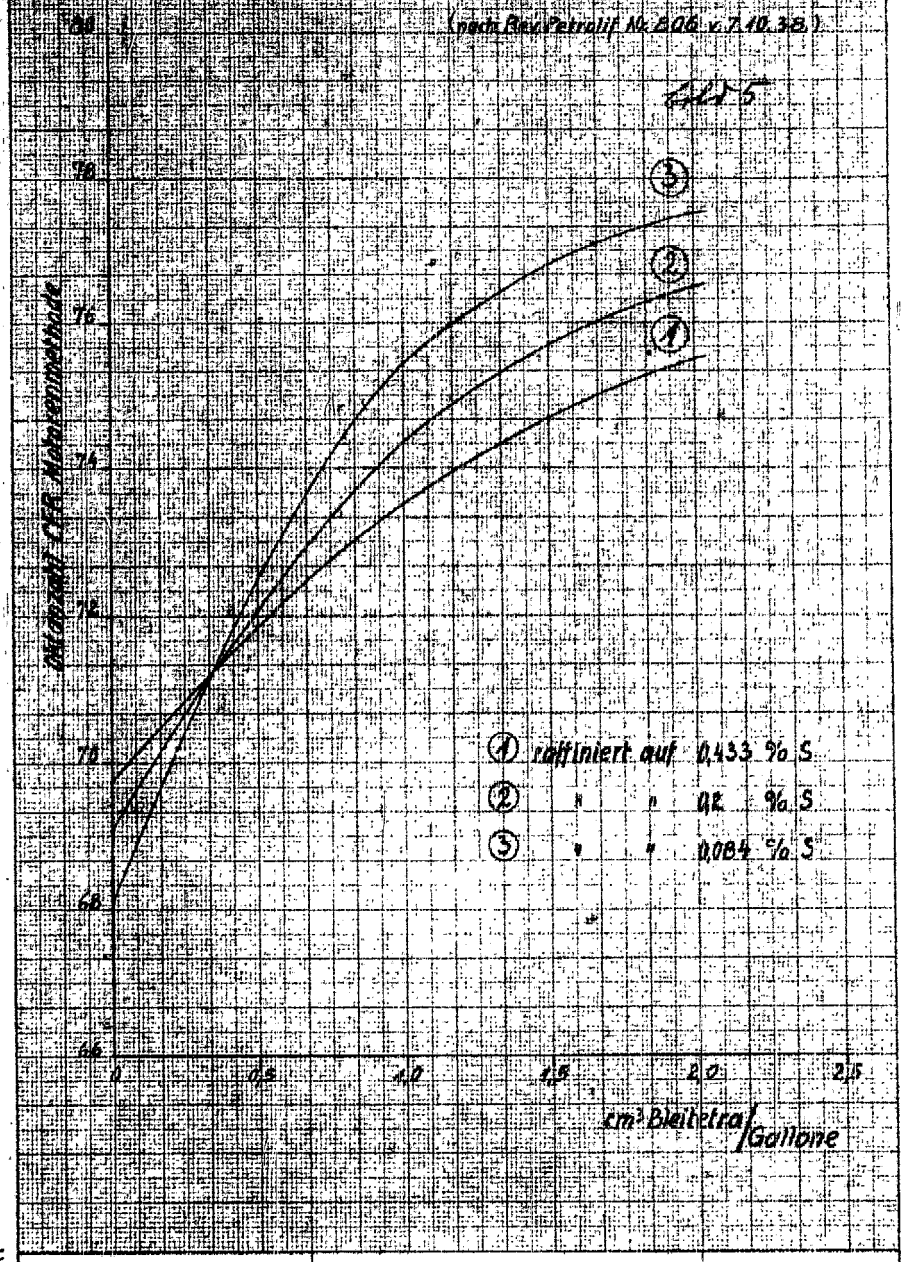

Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Kohlenwasserstoffen
Aromaten
6 Ring Naphtene
5 Ring Naphtene
n. Paraffine
Iso Paraffine
Olefine


Blei empfindlichkeit u. Temperaturabhängigkeit der Ausbeute
von Aconitaten gemessen zu Tiglaten bei 2 n
Aconitat
Tiglat
Temperatur
Ausbeute
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rh.
Bleiempfindlichkeit bei Zusatz von Jso-Oktan
Cyclohexan u. Di-Iso-Butylen zu Hydrierbenzin
Zeppelin-Blatt
Cyclohexan + Blei
Di-Iso-Butylen + Blei
Jso-Oktan
Cyclohexan
Di-Iso-Butylen
Bleiempfindlichkeit in cm³
+ PC
Vol. %

Einfluß der Raffination mit Schwefelsäure auf Oktanzahl und Bleiempfindlichkeit.

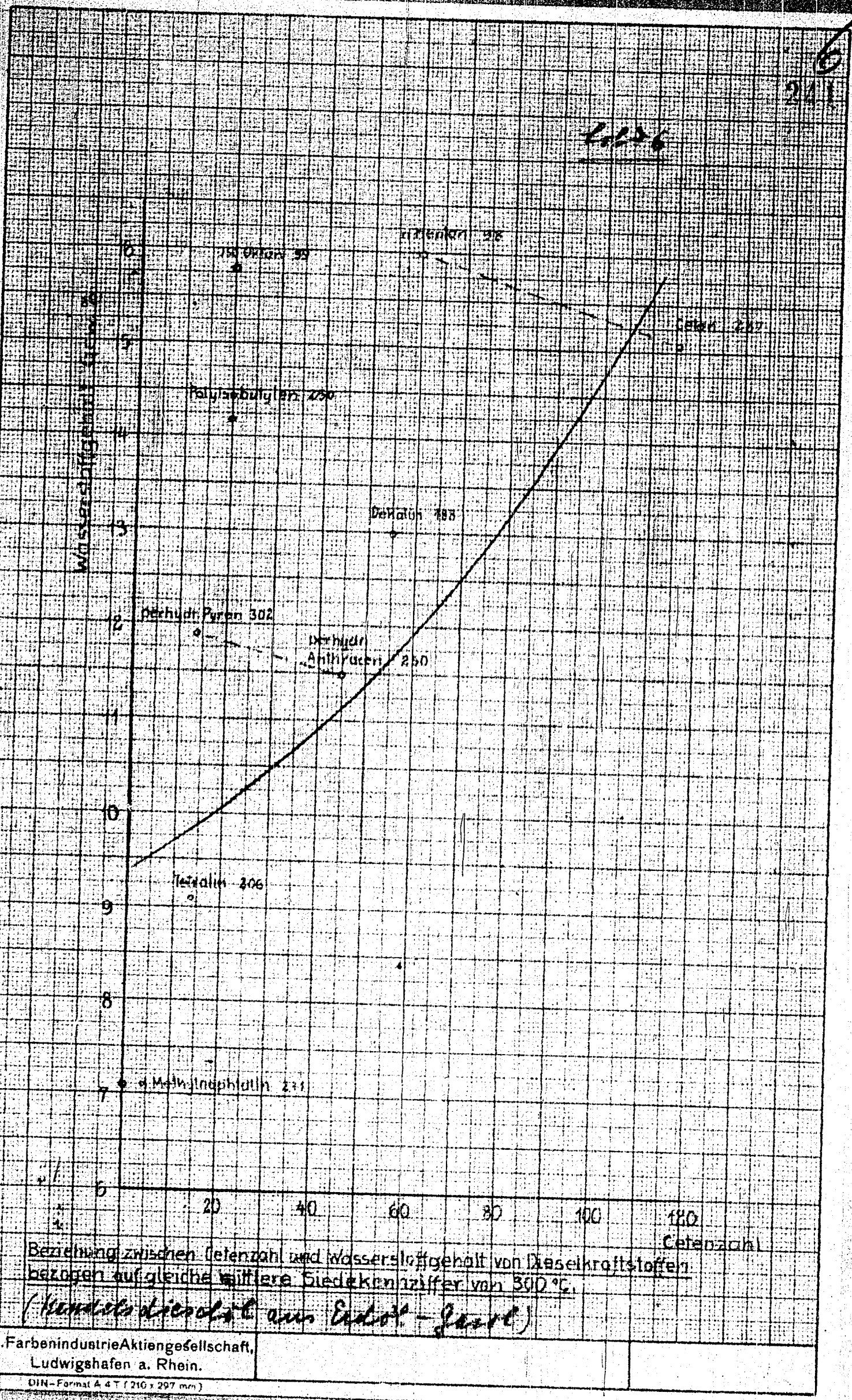
(nach Ber. Petroleff Nr. 2006 v. 7.10.38.)



8.3.1939.
La Bruno.

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

Chem.-Formpapier A 4 T (210 x 297 mm)



Beziehung zwischen Cetenzahl und Wasserstoffgehalt von Dieselkraftstoffen bezogen auf gleiche mittlere Siedekennziffer von 300 °C.

(Kennlinie abgeleitet aus Endof-Point)

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

DIN-Format A 4 T (210 x 297 mm)

242

Cetan-Zahl

80

70

60

50

40

30

20

16

Erdöl, wasserstoffarm

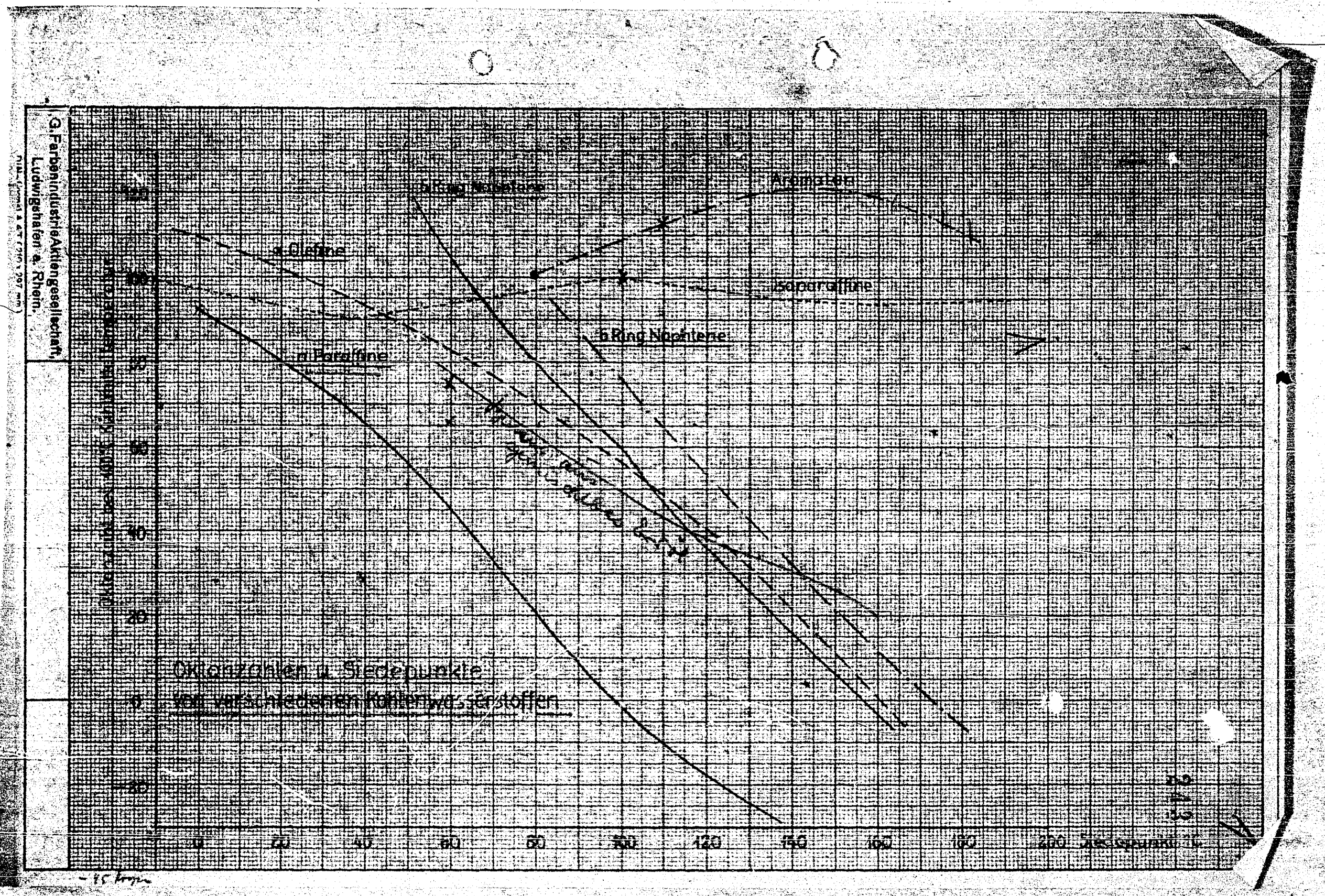
Steinkohlenverfl. Mittelöl

0 1 2 3 4 5 6 7 8

Iso-Amylnitrat Vol.%

Zusatz von Iso-Amylnitrat
zu verschiedenen Gasölen

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein


Aromaten
Naphtene
Olefine
Isoparaffine
n Paraffine
Oktanzahlen u. Siedepunkte
von verschiedenen Kohlenwasserstoffen
Siedepunkt °C
Oktanzahl
G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

TITLE PAGE

II. Hochdruckversuche Laboratories. Reports on experimental work on hydrogenation in the Sumpfphase. Files of Dr. Peters. 833/I-D-6.

TITLE PAGE

Versuchsberichte.
Reports on experiments (High pressure experiments Lu 558).

TITLE PAGE

1. Verarbeitung einer Pechmischung aus Welheim (P 1487 vom 18. Aug. 41) bei 600 atm. auf Schweroelueberschuss im 10 Ltr.-Ofen.
   Processing a pi ch mixture from Welheim (P 1487 of August 18, 1941) at 600 atm to heavy oil excess in 10 litre furnace.

Frame Nos. 244 - 272

Hochdruckversuche
Lu 558

214 25. Juni 1942. Hu/Pf.

Versuchsbericht

Verarbeitung einer Pechmischung aus Welheim
(P 1487 vom 18.8.41)
bei 600 atm auf Schwerölüberschuß im 10 Ltr.-Ofen
(Ofen 455 vom 10.9. - 20.10.41).

Steinkohlenteerpechmischung aus Welheim (P 1487 v. 18.8.41) bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen auf Schwerölüberschuß gefahren.

Zusammenfassung.

Zur Prüfung der Verwendbarkeit von Eisenkontakten in Welheim wurde von dort eine Pechmischung bezogen, die als Einspritzprodukt für den Großbetrieb in Frage kam. Dieser Rohstoff hatte eine recht ungünstige Zusammensetzung, da er sich von den bisher im 10 Ltr.-Ofen verarbeiteten Teerrückständen vor allem durch einen besonders hohen Gehalt an Benzolunlöslichem unterschied. Auch wies er ein höheres spezifisches Gewicht und einen niedrigeren Gehalt an disp. Wasserstoff auf. Es stand daher nicht von vornherein fest, ob die Aktivität des Eisenkontaktes zu seiner Verarbeitung ausreichen würde. Seine wichtigsten Eigenschaften seien hier aufgeführt:

spez. Gewicht/100°	1,174
Benzolfestes	23,2 %
Tetralin-Kresol-Lösliches	11,4 %
a-Asphalt im Öl	23,8 %
disp. H	4,69 .

Tatsächlich gelang es, dieses Pech im geraden Durchgang mit alkalischem Eisenkontakt (2,0 % 7685) und Na_2S (0,2 %) störungsfrei und mit ausreichenden Ausbeuten der Abschlammschwelung durchzusetzen. Allerdings verlangt der ungünstige Rohstoff hierbei die hohe Reaktionstemperatur von 480°, die aber mit einer Abschlammrückführung von 1:0,5 noch ausreichend zu beherrschen war. Erwartungsgemäß bewirkt die hohe Temperatur eine starke Vergasung. Die übrigen Ergebnisse (Bil. 1-3)lagen auch etwas schlechter als sie mit anderen Teeren erhalten worden waren, sind aber, wie die nachstehende Tabelle zeigt, als noch ausreichend anzusehen.

	ohne Schwerölrückführung	mit Schwerölrückführung
Leistung	0,48	0,54
Vergasung %	17,1	17,4
Asphaltabbau %	94,2	91,1
Festeabbau (Benzol) %	80,2	71,9
" (Tetralin-Kresol)%	72,1	52,9
Bilanz-Nr.	1 - 3	4 - 5

Anschließend wurde mit teilweiser Rückführung des Schweröls (80:20) gefahren, was, wie beabsichtigt, eine gefahrlose Steigerung der Ofentemperatur auf 486° erlaubte. Die hiervon erwartete Verbesserung der Ergebnisse trat jedoch nicht ein. Vielmehr bestätigte sich die bereits bei der Verarbeitung eines Teergemisches für Pölitz [1] gewonnene Erfahrung, daß sich die Schwerölrückführung chemisch so ungünstig auswirkt (s. obige Tabelle), daß auch eine Temperaturerhöhung um 6° ihren Einfluß nicht eindämmen kann. Die Zurücknahme der Rückführung auf 85:15 brachte sofort eine geringe Besserung; eine Erhöhung hätte, wie aus dem beiliegenden Kurvenblatt zu ersehen ist, eine rasche weitere Verschlechterung vor allem des Festeinbaues bewirkt. Wenn sich somit auch die Rückführung von Schweröl in diesen Versuchen eindeutig als nachteilig erwiesen hat, so könnte doch noch gelegentlich geprüft werden, ob nicht eine noch geringere Schwerölrückführung eine solche Temperatursteigerung erlauben würde, daß ihre reaktionshemmende Wirkung überdeckt wird und sich im Gesamtergebnis doch ein gewisser Vorteil herausstellt.

Ein neuer Kontakt (8477), der aus den Sulfiden von Eisen, Zink und Kupfer im Verhältnis 80:19:1 bestand, wurde anschließend als Zusatz zum Eisenkontakt und für sich allein mit Natriumsulfid im geraden Durchgang geprüft. Er erwies sich als wenig wirksam und zeigte Anzeichen für die Neigung zum Absitzen im Ofen und im Vorheizer, die man bei ihm als rein anorganischem Kontakt von vornherein befürchten mußte.

Die Versuche wurden ausgeführt vom
Dr. v. Hartmann
gemeinsam mit
Dr. Hupfer
Dr. v. Müffling

gez. Hupfer

Rückstandsaufarbeitung: Dr. Gieg
Untersuchungen: Dr. Schiffmann
" Meier
" Wittmann
" Lemme.

1) Zusammenstellung 20 2971 Hu v. 19.5.42.

Versuchsanordnung.

Normaler 10 Ltr.-Ofen wie z.B. Ofen 451 [1] mit folgenden Abweichungen:

Preischlange	gelitert zu 930 ccm Anfahrtag 10.9.41
Ofen	70 x 140 x 2850, N 10, gelitert zu 8,17 Ltr.
Abscheider	70 x 140 x 3300, N 10, mit elektrisch beheiztem Bleifuß
Abstreifer	125 x 280 x 1400, 12 Ltr. Inhalt

Ofen 455 vom 10.9. - 20.10.41

Versuchsverlauf.

10.9.41 Ofen angeheizt.

11.9. Unter 600 atm, 8 000 Ltr. Nullgas über Dach entspannt. Ab 13 mV mit Einlauf: P 1487 (Pechmischung Welheim) vom 18.8.41 + 5 % [2] Kat. 7685 (Eisen-Grude + NaOH, in Lu hergestellt) kolloidal 30%ig im Abstreiferschweröl.

12.9. Der Ofenführer drehte sich nicht infolge eines Defektes am Antrieb. Zur Reparatur wurde vorübergehend umgestellt auf P 1214 (Hibernia-Anreiböl v. Rütgers) gut. - 325° und der Druck auf 100 atm zurückgenommen. Anschließend wie zuvor.

13.9. Bei 22 mV Kat. 7685 zurück auf 2,0 %, dazu 0,2 % 6709 (Na2S, Sulfigran) kolloidal 50%ig im Abstreiferschweröl, + Abschlammrückführung 1 : 0,5.

Frischöldurchsatz 5,0 kg/Std., Gasmenge 2,5 cbm/kg Frischöl. Der Ofen sollte so gefahren werden, daß 15-25 % Neuabschlamm bezogen auf Frischöl anfielen. Hierbei waren folgende Höchsttemperaturen einzuhalten: Preischlange 24,0 mV [3], Ofen 25,2 m, Abscheider 0,7 mV tiefer als Ofen.
Aufarbeitung: Neuabschlamm geschwelt, Schweröl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Benzin - 200°, Mittelöl 200-325° und Schweröl.

---

1) Zusammenstellung 19 8131 v. 2.1.42 (K 1180 auf Bi + Mi).
2) Kontaktmengen auf Frischöl bezogen.
3) Klemmentemperatur 40°.

16.9. Abschlammprozente zurück auf 8-15.

Die Abschlammprozente hatten bisher bei ausgefahrener Temperatur unter 15 % gelegen.

17.9.

ab Bilanz Nr. 1

18.9. Abschlammprozente vor auf 14-20.

Bei niedrigeren Abschlammprozenten war die Feststoffkonzentration zu hoch.

Ofenhöchsttemperatur vor auf 25,6 mV.

Die allmähliche Verschlechterung des Ofens ließ das Einhalten der Abschlammprozente nur durch Erhöhung der Reaktionstemperatur möglich erscheinen, wodurch gleichzeitig ein besserer Feststoffabbau erwartet werden konnte.

19.9. Standstörung am Abscheider, durch Spülen in dem Abscheider unten und in dem Druckausgleich behoben.

Die Abschlammprozente hatten vorher seitweise unter 10 gelegen, sodaß der Abschlamm zu stark eindickte.

20.9. Abschlammprozente vor auf 17-23.

Der Feststoffabbau des Abschlammes lag noch zu hoch.

22.9. Frischöldurchsatz vor auf 5,3 kg.

Die Abschlammprozente hatten bei 25,1 - 25,2 mV an der unteren Grenze gelegen. Der höhere Durchsatz sollte eine höhere Temperatur erfordern, womit ein besserer Asphaltabbau zu erwarten war.

Zwischenzeitlich wurde 3 Stunden lang der Durchsatz wieder auf 5,0 kg vermindert und die Ofentemperatur auf 25,2 mV konstant festgelegt.

Der Abschlamm schien sich dem Aussehen nach verschlechtert zu haben. Da indessen nun die Abschlammprozente negativ wurden, wurde von der Durchsatzverminderung und der Temperaturfestlegung wieder Abstand genommen.

ab Bilanz Nr. 2

25.9.

ab Bilanz Nr. 3

Anschließend mit Rückführung von Abstreiferschweröl 80:20.

Diese Maßnahme, die einen Vorschlag von Dr. Winkler entspricht, sollte erlauben, die Temperaturen schärfer auszufahren und damit einen höheren Feststoffabbau zu erzwingen.

26.9. Standstörung am Abscheider, durch Spülen in den Abscheider unten beseitigt.

27.9. **Frischöldurchsatz zurück auf 5,0 kg/Std.**

Trotz ausgefahrener Temperatur fiel zuviel Abschlamm an.

28.9. **Frischöldurchsatz stufenweise weiter zurück auf 4,4 kg/Std..**

Die Abschlammprozente lagen noch zu hoch.

29.9. **Durchsatz weiter zurück auf 3,6 kg/Std.**

Der Abschlammanfall war noch zu hoch. Es war beabsichtigt gewesen, den Durchsatz auf 4,1 kg/Std. zu senken, jedoch wurde vermutlich von der Ofenbedienung die Schweröl-rückführung bei der Berechnung der Gesamteinspritzung nicht berücksichtigt.

Durchsatz wieder vor auf 4,4 kg/Std.

Mit Durchsatz 3,6 kg/Std. war zu wenig Abschlamm erhalten worden.

30.9. **Frischöldurchsatz wieder zurück auf 3,6 kg/Std.**

Der Abschlammanfall war wieder zu hoch gewesen. Im Übrigen s. 29.9.

1.10. **Ofentemperatur konstant 25,6 mV.**

Bei dieser Temperatur hatte sich der Ofen noch gut beherrschen lassen. Er lag hierbei ruhiger als beim Fahren im geraden Durchgang bei niedrigerer Temperatur.

2.10.

ab **Bilanz Nr. 4**

3.10. **10 Minuten lang Druckdifferenz von 100 atm im ganzen Ofen.**

Vermutlich war bei der Druckfüllung der Schleuse von Ofen 411 der Nullgasdruck heruntergerissen worden.

4.10. **Schwerölrückführung zurück auf 85:15.**

Es sollte mehr Schweröl im Ölgewinn erhalten werden.

Frischöldurchsatz vor auf 4,1 kg/Std..

Das Versehen vom 29.9. wurde berichtigt.

6.10. **Frischöldurchsatz zurück auf 3,8 kg/Std..**

Es war zuviel Abschlamm angefallen.

7.10.

ab **Bilanz Nr. 5**

Während der Bilanzzeit wurden beide K.B.P. nacheinander repariert.

8.10. **Kurzzeitig Abfall des Nullgasdruckes auf 400 atm infolge einer Störung des Kompressors.**

Mit 0,2% Kat. 8477 (80 FeS, 19 ZnS, 1 Cu_2S, gemeinsam gefällt), kolloidal 30%ig im Abstreiferschweröl. Ohne 6709.

Der neue Kontakt hatte bei der Pechhydrierung in der Drehbombe recht gute Wirksamkeit gezeigt. Er wurde in geringer Menge zum Frischöl gegeben, um die bei seiner Schwere verhältnismäßig hohe Absitzgefahr nicht zu groß werden zu lassen. Auch in den Drehbombenversuchen war ohne Na_2S gefahren worden.

9.20. Kat. 8477 vor auf 0,5 %.

Ein etwaiger Effekt war mit einer größeren Zugabe leichter zu erkennen.

13.10. Ohne Schweröl-Rückführung.

Der neue Kontakt spaltet zwar recht gut, wie die Abnahme des spezifischen Gewichtes vom Produkt zeigte, führt aber hinsichtlich der Abschlammprozente nicht zu einer Verbesserung der Ofenlage. Offenbar war der Abbau der hochmolekularen Anteile des Pechs nicht ausreichend. Da vermutet werden konnte, daß hierbei die Schweröl-Rückführung von nachteiliger Wirkung ist, wurde ein kurzer Versuch im geraden Durchgang durchgeführt.

17.10. ab

Bilanz Nr. 6

18.10. Kat. 8977 vor auf 1,0 %, + 0,3 % 6709, ohne 7685.

Die günstigen Resultate in der Drehbombe waren mit größerer Kontaktmenge und ohne dem Eisen-Grude-Kontakt erhalten worden. Da das Abwasser Anzeichen für Korrosion zeigte, wurde die Zugabe des Neutralisationskontaktes wieder erforderlich.

20.10.

Bilanz Nr. 7

Am Temperaturschreiber wurde eine um 0,5 mV tiefere Ofentemperatur gemessen als am Tasterkasten.

Anschließend zur Beendigung des Versuches umgestellt auf Frischöl und kaltgefahren. Ofen 3 x mit Frischöl und 1 x mit Abstreiferschweröl abgeschlammt, ging gut.

Mengen	I	II	III	IV
Ofen	8150	7650	9660	8960
Abscheider	1670	950	1200	1150

Den Abschlamm-Mengen nach und den Analysen [1] nach war der Ofen als weitgehend sauber anzusehen.

1)

	Benzolfestes	Asche i.F.	a-Asphalt i.Öl
Ofenabschlamm	21,9	20,0	22,2
Kaltfahröl I	23,7	3,9	24,0

Beim Ausbau fand sich im Ofen unten ein lockerer Rückstand (430 g), der der Analyse nach Kontakt enthielt.

74,0 % Tetralin-Kresol-Festes
32,8 % Asche im Festen
9,0 % ZnO in der Asche.

Die Breischlange wurde nach dem Ausbau zu 680 ccm gelitert gegen 930 ccm beim Einbau. Sie hatte somit 26,9 % ihres Volumens verloren, während der normale Verlust nach 40 Tagen Fahrzeit rd. 20 % beträgt. Wahrscheinlich zeigt der Kontakt 8477 zum Absitzen; außerdem ist möglicherweise die Verkokung auch durch die Schwerölrückführung begünstigt worden.

Versuchsergebnisse.

I. Mit alkalischem Eisenkontakt.

A Im geraden Durchgang (Bilanz 1-3).

Der Teerrückstand wurde mit 2,0 % Eisenkontakt 7685 und 0,2 % Na_2S (6709) zunächst im geraden Durchgang verarbeitet. Das Frischöl, das sich durch verhältnismäßig großen Asphaltgehalt und einem abnorm hohen Gehalt an Benzolunlöslichem (23,2 %!) auszeichnet, verlangte eine hohe Reaktionstemperatur. Bei 480° konnte es ohne Störungen und ohne Schwierigkeiten in der Rückstandsaufarbeitung bei noch annehmbarer Leistung verarbeitet werden. Hier wie in allen weiteren Versuchen wurde mit Abschlammrückführung 1:0,5 gearbeitet. Die wichtigsten Ergebnisse (Mittelwerte der Bilanzen 1-3) seien nachstehend aufgeführt:

Leistung	0,48
Schweröl im Ölgewinn	46,8 %
Vergasung auf Ölgewinn + Vergasung	17,1 %
Asphaltabbau	94,2 %
Festeabbau (Benzol)	80,2 %
" (Tetralin-Kresol)	72,1 % .

Erstmalig wurde hier der Abbau der im Tetralin-Kresol (80:20) unlöslichen organischen Bestandteile bestimmt, der naturgemäß niedriger liegt als der Abbau des Benzolfesten. Der Abbau des in Tetralin-Kresol löslichen aber in Benzol unlöslichen Substanzen errechnet sich zu 87,3 %. Diese Stoffe sind also ihrer Abbaufähigkeit nach den Asphalten ähnlicher.

Entsprechend den Eigenschaften des Frischöls wurden besonders schwere wasserstoffarme Öle gewonnen. In der Zusammensetzung der KW-Vergasung unterschied sich das gefahrene Rohstoff nicht von anderen Teerrückständen.

B Mit Rückführung von Abstreiferschweröl.

Anschließend wurde Abstreiferschweröl zurückgeführt, um dem Ofen bei höheren Temperaturen fahren zu können und dadurch einen besseren Festeabbau zu erzielen.

Bilanz 4.

Die Zurückführung von Schweröl im Verhältnis 80:20 erlaubte, wie beabsichtigt, die gefahrlose Erhöhung der Temperatur von 480 auf 486°. Der Durchsatz mußte hierbei von 0,65 auf 0,45 zurückgenommen werden, d.h. mehr als der Schwerölrückführung entspricht und trotzdem wurde ein höherer Abschlammanfall (28,8 % gegen 20,3 % im geraden Durchgang) erhalten. Die Spaltung hatte sich also verschlechtert. Außerdem verringerte sich der Festeabbau empfindlich auf 68,5 % (Benzol) bezw. 46,5 % (Tetralin-Kresol), und auch der Asphaltabbau lag mit 90,8 % niedriger.

Es bestätigte sich damit hier in besonders krasser Form der chemisch ungünstige Einfluß der Schweröl-Rückführung, der sich bereits bei der Auswertung eines früheren Versuches zur Verarbeitung eines Steinkohlentiefsiedegemisches für Pölitz 1) zu erkennen gegeben hatte. Die Vergasung wurde mit 19,7 % wohl zu hoch gefunden.

Bilanz 5.

Mit verringerter Rückführung (85:15) wurden unter fast unveränderten Bedingungen etwas günstigere Werte erhalten, die aber immer noch erheblich unter denen lagen, die ohne Schweröl-rückführung erhalten worden waren (s. anliegendes Kurvenblatt). Der Durchsatz konnte ein wenig erhöht werden.

Die gewonnenen Öle zeigten gegenüber den im geraden Durchgang erhaltenen nur geringe Unterschiede. Das Schweröl hatte eine etwas geringere Viskosität und einen besseren Stockpunkt.

II. Mit Eisen- Zink- und Kupfersulfid (Kat. 8477).

Ein neuer Kontakt, der durch gemeinsame Fällung von Fe, Zn und Cu als Sulfide im Verhältnis 80:19:1 hergestellt worden war, und der bei Versuchen im Drehautoklaven günstige Resultate ergeben hatte, wurde anschließend im geraden Durchgang geprüft.

Bilanz 6.

Der Eisenkontakt 7685 wurde zunächst beibehalten, das Natriumsulfid fortgelassen und der neue Kontakt in Mengen von 0,5 % zugegeben. Seine Spaltung war nicht ausreichend, da nur mit Durchsatz 0,48 trotz hoher Temperatur (485°) gefahren werden konnte, wenn nicht zuviel Absatzschlamm anfallen sollte. Daß der Abbau (Pasten und der Asphalte ein wenig höher war als bei den ersten Versuchen mit Eisenkontakt + Na_2S, ist somit nicht als Verdienst des Kontaktes, sondern als Auswirkung der Änderungen der Versuchsbedingungen anzusehen.

Bilanz 7.

Nunmehr wurde der Eisenkontakt 7685 weggelassen und dafür die Menge des 8477 auf 1,0 % erhöht und außerdem zur Vermeidung der Chlorkorrosion und zur Verbesserung der Ergebnisse 0,3 % Na_2S zugegeben. Hierbei wurden noch ungünstigere Abbau-Ergebnisse erhalten.

Der neue Kontakt hat demnach keine ausreichende Wirksamkeit. Der Ausbaubefund ließ außerdem auf eine gewisse Neigung zum Absitzen schließen, mit der bei dem schweren rein anorganischen Kontakt von vornherein gerechnet werden mußte. Die Anwendung höherer Konzentrationen hatte sich deshalb von selbst verboten.

---

1) Zusammenstellung 20 297 1 Hu v. 19.5.42.

III. Bemerkung.

Wie die zu jeder Bilanz durchgeführten Untersuchungen des Frischöls zeigen (s. Tabelle 2), hat das Frischöl durch den Dauraufenthalt in stets beheizten Vorratsgefäßt außer der allmählichen Verdampfung des Mittelöls keine chemischen Veränderungen erfahren. Die übrigen Zahlen streuen um konstante Werte.

Diese Schwankungen sind von solchem Einfluß auf die Bilanzrechnung, daß sie die Effekte der Änderung von Versuchsbedingungen oder Kontakten zuweilen vollkommen überdecken können. Es ist daher im allgemeinen zweckmäßig, allen Bilanzen ein und dieselbe Frischölanalyse zugrundezulegen. Hier wurde dies mit den Mittelwerten aus den verschiedenen Frischöluntersuchungen getan.

Tabelle 1a.

Bilanzen

von der Verarbeitung von Pechmischung aus Welheim (P 1487 vom 18.8.41) bei 600 atm auf Schwerölüberschuß im Ofen 455.

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Tag 1941 Schicht	17.9. ab	22.9. ab	25.9. ab	2.10. ab	7.10. ab	17.10. ab	20.10. a
Kontakt kolloidal im Abstreiferschweröl zum Einfüllbrei gegeben							
7685 1) %	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	—
8477 2) %	—	—	—	—	—	0,5	1,0
6709 3) %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	—	0,3
Rückführung							
Frischöl:Abschlamm	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5
Frischöl:Abstreiferschweröl	—	—	—	80:20	85:15	—	—
Fahrbedingungen							
Temp. Schlange °C	437	437	437	446	446	446	446
Ofen "	480	480	480	486	486	485	484
Abscheider "	468	467	468	474	474	474	474
Durchsatz kg Frischöl/Ltr.Of.Vol./Std.	0,594	0,648	0,650	0,454	0,469	0,481	0,414
Gas cbm/kg Frischöl	2,72	3,06	3,01	3,66	3,90	3,42	3,78
Umdrehungszahl des Ofenrührers	40	40	40	40	40	40	40
Aufarbeitung	Neuabschlamm geschwelt, Schweröl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Benzin -200°, Mittelöl 200-325° und Schweröl.						

1) Grude-Eisen alkalisiert, in Lu hergestellt.

2) 80 FeS, 19 ZnS, 1 Cu_2S gemeinsam gefällt.

3) Na_2S, Sulfigran.

Tabelle 1 b

Bilanzen

Ergebnisse [1]

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Kohbilanz aus/ein %	98,7	99,0 [2]	98,0 [2]	99,0 [2]	99,1 [2]	99,5	—
Ausbeute aschefrei auf wasser- und aschefreies Frischöl + H_2-Verbrauch %	97,5	97,1	97,7	99,4	99,1	99,0	
Prakt. Ölgewinn -(Bi + Mi + S'Öl)-Leistung	0,450	0,486	0,497	0,320	0,353	0,378	0,323
Ölgewinn auf Reinfrischöl %	76,5	75,5	76,4	71,0	75,7	79,1	78,7
darin Benzin -200° %	11,1	10,5	11,5	9,5	16,2	12,9	—
Mittelöl 200-325° %	40,7	42,3	43,6	61,7	57,2	45,6	—
Schweröl %	48,2	47,2	44,9	28,8	26,6	41,5	—
Vergasung a. prakt. Ölgewinn + Verg. %	17,4	18,5 ?	14,8	19,7 ?	15,1	15,6	15,5 [3]
Vergastes O auf O des Frischöls(91,30%)%	15,2	16,5	12,5	16,4	12,7	13,8	—
davon als CO %	5,1	4,4	2m2	5,8	-0,1	2,4	—
" " CO_2 %	-0,2	-0,5	0	-0,2	-0,5	-0,4	—
Abbau des organ.Festen (Benzol) %	81,0	79,7	80,0	68,5	75,2	83,9	76,6
" (Tetralin-Kresol) %	70,8	59,7?	75,7	46,5	59,3	71,2	59,7
Asphaltabbau %	93,4	95,0	94,1	90,8	91,4	95,5	92,6
Neuabschlamm auf Frischöl %	23,2	18,5	19,5	28,8	26,8	17,7	19,2
Wasserneubildung auf Reinfrischöl %	0,6	1,0 [2]	1,0 [2]	1,0 [2]	1,3	1,0 [2]	1,0 [2]

1) Benzin butanfrei.
2) korrigiert.
3) geschätzt auf Grund der Gasdichtedifferenz.

Tabelle 1 c.

Bilanzen.

Analysen des Anfalls.

Bilanz Nr. bzw. Anfalltag 1941		16.9.	1	2	3	4	5	6	7
Abstreifer [1] **+ Schwelöl**									
spez. Gew./20°			1,024	1,026	1,0[illegible]	1,018	1,020	1,020	
- 200°	%		8,2	8,0	8,3	4,9	9,8	9,1	
200-325°	%		40,8	40,0	40,5	41,8	43,0	42,0	
Schwelöl									
spez. Gew./20°					1,082				
- 325°	%				25,2				
Abschlamm									
spez. Gew./50°	%		1,065	1,062	1,110	1,095	1,096	1,095	1,096
Benzolunlösliches	%	20.8.	29,7	39,2	35,2	35,7	31,7	32,2	34,6
Tetralin-Kresol-Unlösliches	%		23,5	38,0?	24,0	30,0	27,0	30,0	30,0
Asche im Benzolfesten	%	24.6.	22,6	23,1	19,4	21,0	20,0	18,3	20,7
" " Tetr.-Kres.-Festen	%		23,1	23,8	23,9	22,0	21,7	22,7	24,7
im Öl - 325°	%		24,2	15,0	14,6	18,4	14,4	15,5	18,4
s-Asphalt	%	8.6.	7,5	8,0	8,6	9,0	5,8	6,9	10,9

---

1) butanfrei.

Tabelle 2.

Eigenschaften des Frischöls.

Tag der Probenahme 1941 bzw. Bilanz Nr.	15.9.	16.9.	1	2	3	4	5	6	7	20.10.	Mittel der Bilanzwerte 1-7
spez. Gew./100°	—	1,168	1,180	1,172	1,180	1,172	1,172	1,176	1,164	—	1,174
Wasser	—	--	0	0,4	0	0	0	0	0	—	0
Benzolunlösliches	19,4	19,0	22,6	23,2	24,4	22,5	26,4	22,5	24,0	23,7	23,2
Tetralin-Kresol-Festes	--	8,0	14,0	14,0	12,0	10,0	10,0	10,0	10,0	—	11,4
Asche im Benzolfesten	5,3	4,4	4,1	2,7	2,0	3,0	2,5	3,3	3,4	3,9	3,0
" " Tetr.-Kres.-Festen	--	5,6	6,0	6,1	5,5	6,8	5,8	7,3	7,0	—	6,4
" " Ganzen	—	0,6									
v. D. - 325° %	--	5,0	5,0	3,2	3,6	1,7	2,7	0,6	1,5	—	2,6
- 350° %	—	10,5									
s-Asphalt	29,1	24,6	24,3	23,0	24,1	21,2	26,0	22,3	25,1	24,0	23,8

Erweichungspunkt Krä.-Sar.	39°C
disp. H (Mittel aus 3 Analysen)	4,69
Cl	0,048 %
s-Asphalt im Tetralin-Kresol-Löslichen bestimmt	32,6 %

Vakuumsiedekurve bei 18 mm Hg
(Probe vom 16.9.41)

	%	spez. Gew./100°
- 225°	11,0	1,027
- 275°	27,5	1,098
- 325°	45,8	1,141
+ R	100,0	

Tabelle 3a.

Benzinuntersuchungen.

Bilanz Nr.		3	5
Siedebereich	°C	- 200°	- 210°
Abstreiferbenzin + Gasbenzin		84,9 : 15,1	87,1 : 12,9
Roh: spez. Gew./20°		0,829	0,826
Anilinpunkt I ber.	°C	- 1	- 2,6
Phenole	%	2,2	3,2
ASTM - Siedekurve			
Siedebeginn	°C	58	49
- 60°	%	—	1,9
- 70	"	1,0	4,0
- 80	"	4,3	8,0
- 90	"	10,0	13,9
-100	"	19,3	21,3
-110	"	29,2	30,5
-120	"	38,8	37,0
-130	"	46,0	42,9
-140	"	52,8	49,4
-150	"	59,0	56,5
-160	"	66,0	64,0
-170	"	74,7	72,3
-180	"	83,8	81,7
-190	"	91,8	89,9
-200	"	96,2	95,2
-208	"	98,2	—
-210	"	—	98,0
+ R	"	99,6	99,0
Mit NaOH behandelt			
spez. Gewicht /20°		0,824	0,821
Anilinpunkt I ber.	°C	- 2,6	-3,0
" Ia "	"	- 2,6	-4,6
" II	"	+ 48,3	+ 49,[illegible]

Tabelle 3 b.

Benzinuntersuchungen
(Fortsetzung)

Bilanz Nr.			3	5
ASTM - Siedekurve				
Siedebeginn		°C	58	51
- 60°		%	—	1,0
- 70°		"	0,8	3,1
- 80°		"	3,9	8,4
- 90°		"	10,0	14,3
- 100°		"	20,0	22,8
- 110°		"	31,0	30,9
- 120°		"	40,7	38,0
- 130°		"	47,0	45,0
- 140°		"	53,3	51,9
- 150°		"	60,0	58,7
- 160°		"	66,9	65,0
- 170°		"	74,8	72,8
- 180°		"	83,5	81,0
- 190°		"	91,2	90,0
- 200°		"	96,7	95,8
- 208°		"	98,5	—
- 210°		"	—	98,2
+ R		"	99,7	99,0
Fraktion 80 - 100°	spez.Gew./20°		0,753	0,744
	Anilinpunkt °C		+ 24,7	+ 24,0
" 110- 140°	spez. Gew./20°		0,801	0,802
	A.P. ber. °C		+ 3,6	0
" 150 - 180°	spez.Gew./20°		0,866	0,868
	A.P. ber. °C		- 27,5	- 27
" 180 - 200°	spez.Gew./20°		0,902	0,903
	A.P. ber. °C		-38,1	-35
Zusammensetzung				
Paraffine		%	11,5	12,0
Naphthene		%	29,0	27,0
Aromaten		%	55,0	55,5
ungesättigte KW		%	4,5	5,5
Klopfwert Res.			90,2	92,5

Tabelle 4.

Untersuchung von Benzinfraktionen.

Das Benzin wurde mit NaOH behandelt.

Fraktion	- 90°		90-150°		150-180°		180-200°	
Bilanz Nr.	3	5	3	5	3	5	3	5
Gewichts-%	22,7	23,0	37,3	34,2	17,5	16,4	15,0	17,5
Spez. Gew. / 20°	0,728	0,710	0,810	0,814	0,873	0,870	0,900	0,901
Anilinpunkt I °C	+32,5	+36,3	-1,3[1]	-4,4[1]	-28,7[1]	-28,6[1]	-36,1[1]	-34,6[1]
" Ia °C	+32,5	+36,3	-0,9[1]	-4,2[1]	-30,5[1]	-30,0[1]	-36,5[1]	-35,4[1]
" II °C	+48,2	+50,3	+48,3	+49,7	+52,3	+52,8	+51,0	+51,5
ASTM-Siedekurve								
Siedebeginn °C	40	34	91	94	152	150	178	179
- 40° %	—	0,6						
- 50° "	0,8	11,8						
- 60° "	9,0	22,8						
- 70° "	30,0	50,9						
- 80° "	68,0	79,0						
- 90° "	91,5	93,2						
- 100° "	96,0	97,0	4,0	2,2				
- 110° "	97,0	—	33,2	29,5				
- 120° "	(b.104°)		59,8	59,0				
- 130° "			88,8	78,0				
- 140° "			94,8	89,8				
- 150° "			97,7	96,2				
- 160° "				98,2	19,0	11,9		
- 170° "				99,2	70,0	79,2		
- 180° "				(b.162°)	92,0	97,0	7,0	3,7
- 190° "					98,5	98,2	81,0	48,8
- 200° "						(b.187°)	97,2	97,0
- 203° "							99,0	99,2
+ R "	98,0	98,0	99,0	100,0	99,5	99,0	100,0	100,0
Zusammensetzung								
Paraffine %	—	28,0	12,5	12,5	7,5	7,0	5,0	10,0
Naphthene %	—	52,0	30,0	25,0	10,0	10,5	8,5	5,0
Aromaten %	—	17,0	54,0	57,0	75,5	73,5	79,5	78,0
ungesättigte KW %	2,0	3,0	3,5	5,5	7,0	9,0	7,0	7,0
Klopfwert Res.	76,8	79,0	80,0	85,7	96,0	98,0	95,5	97,0
Motor	—	73,8	—	75,9	86,8	88,0	84,4	86,5

[1]) berechnet.

Tabelle 5.

Mittelöluntersuchungen.

Bilanz Nr.		3	5
Abstreifer über 200° + Schweröl		86,8 : 13,2	89,6 : 10,4
darin Mittelöl - 325°	%	42,0	45,7
Roh: spez. Gewicht/20°		0,985	0,982
Phenole	%	1,3	1,3
Gew. Engler			
Siedebeginn	°C	222	225
- 250°	%	22,7	26,0
- 275°	%	58,7	58,6
- 300°	%	86,4	86,9
- 325°	%	96,8	96,9
- 327°	%	98,6	98,6
+ R	%	100,0	100,0
Entphenoliert:			
spez. Gewicht/20°		0,982	0,980
Anilinpunkt ber.	°C	- 46	- 42
ungesättigte KW	%	12,2	11,7
Fraktion 240 - 270°			
spez. Gewicht/20°		0,964	0,964
Anilinpunkt ber.	°C	- 46,1	- 43
Fraktion 280 - 310°			
spez. Gewicht/20°		0,995	0,995
Anilinpunkt ber.	°C	- 47,3	- 44,6

Tabelle 6.

Schweröluntersuchungen.

Bilanz Nr.	3	5
Schweröl über 325° aus Abstreifer über 200° + Schweröl %	58,0	54,3
spez. Gewicht / 50°	1,060	1,066
Vakuumsiedekurve		
m/m Hg	12	12
Siedebeginn °C	17	173
- 225° %	56,5	58,8
spez. Gew./40°	1,043	1,042
- 275°	86,7	86,4
spez. Gew./60°	1,066	1,066
- 325°	93,6	95,0
spez. Gew./90°	1,098	1,093
+ R	100,0	100,0

Tabelle 7.

Heisölunterſuchungen.

Bilanz Fr.		2	3		4	5		6
Schweröl (+Mittelöl) Mischungsverhältnis		100:0	100:0	90:10	100:0	100:0	96,5:3,5	100:0
spez. Gewicht/20°		1,097	1,086	1,076	1,083	1,087	1,080	1,091
Stockpunkt	°C	- 12	- 15	- 21	- 18	- 21	- 23	- 18
Flammpunkt	°C	182	180	147	171	167	162	174
Brennpunkt	°C	227	223	188	222	223	202	223
Koksteſt	%	1,0	0,9	0,8	0,68	0,6	0,5	0,62
a-Asphalt	%	0,7	0,8	0,7	0,5	1,5	1,2	0,2
Aſche i. Ganzen	%	0,002	Spuren	Spuren	0,004	Spuren	Spuren	0,002
Viskoſität	°E/20°	—	—	25,5	—	rd. 52,0	35,4	—
	°E/50°	5,93	5,59	3,74	4,16	4,31	3,60	3,96
	°E/80°	1,87	1,81	—	1,67	1,64	—	1,65
Gew. Engler								
Siedebeginn	°C		342	294		339	315	
- 300°	%		—	2,1		—	—	
- 325°	%		—	6,0		—	8,2	
- 350°	%		8,5	25,3		15,2	23,2	
Satzfrei 12000er Cu-Sieb bei 0°		—	—	ja	—	—	ja	—
Elementaranaly			s.Tab.8			s.Tab.8		

Tabelle 8.

Elementaranalysen.

Produkt		Benzin -200°		Mittelöl		Schweröl		Schwelrückstand		Frischöl		
Bilanz Nr.		3	5	3	5	3	5	3	5	3	5	8.9.41
C	%	87,73	87,37	89,65	89,62	90,24	91,14	79,70	57,60	90,96	91,39	91,54
H	%	11,58	11,59	9,27	9,07	7,40	7,57	1,86	1,23	4,95	4,68	4,83
O	%	0,11	0,51	0,13	0,35	1,38	0,67	— 2)	— 2)	2,04	1,93	2,03
N	%	0,48	0,43	0,86	0,85	0,69	0,34	0,54	0,45	1,15	1,20	1,10
S flüchtig	%	--	--	--	--	--	--	1,20	2,07	--	--	--
S gesamt	%	0,10	0,10	0,09	0,11	0,29	0,28	2,94	4,11	0,90	0,80	0,45
Asche		--	--	--	--	--	--	19,75	41,12	--	--	--

1) Trockenprobe.
2) Asche sulfathaltig.

C 42

Tabelle 9a.

Elementarbilanz (korrigiert 2)

Bilanz 3

		C	H	O	N	S
Ein:	Frischöl	4 470,5	243,1	100,2	56,5	44,2
	Kontakt 7685	47,5	0,8	1,4	0,2	6,0
	" 6709	—	—	—	—	4,1
	Eingangsgas	26,9	313	10,0	—	—
	Gesamteingang	4 544,9	557,2	111,6	56,7	54,3
Aus:	Benzin	382,5	50,5	0,5	2,1	0,4
	Mittelöl	2 489,9	154,1	2,2	14,3	1,5
	Schweröl	1 545,8	126,8	23,6	11,9	4,9
	Abwasser 1)	0,9	7,7	54,0	3,7	5,5
	Gas im Produkt gelöst	8,9	1,9	—	—	—
	Ofengas	670,7	167,1	22,2	3,2	1,8
	Produktgas	99,7	22,6	5,5	3,5	0,3
	Abschlammgas	36,0	8,7	—	0,7	—
	im Wasser der Gaswäsche 1)	0,6	5,0	0,2	15,2	28,7
	Schwelrückstand	303,6	7,1	—	2,1	11,2
	Schwelwasser 1)	—	0,4	2,6	—	—
	Schwelgas 1)	6,3	5,9	0,8	—	—
	Gesamtausgang	4 544,9	557,8	111,6	56,7	54,3
	Aus/Ein der unkorrigierten Bilanz %	100,1	—	89,5	90,7	55,6

1) geschätzt

2) Korrekturen: C - Bilanz : Frischöleingang
O - " : Abwasser
N - " : NH_3 im Wasser der Gaswäsche
S - " : H_2S " " " "

Tabelle 9 b.

Elementarbilanz (korrigiert 2)

zu Bilanz 5.

		C	H	O	N	S
Ein:	Frischöl	3 188,0	163,5	67,3	41,9	27,9
	Kontrkt 7685	33,8	0,6	1,0	0,2	4,3
	" 6709	—	—	—	—	2,9
	Eingangsgas	26,1	267,1	9,3	—	—
Gesamteingang		3 247,9	431,2	77,6	42,1	35,1
Aus:	Benzin	366,1	48,6	2,1	1,8	0,4
	Mittelöl	1 319,9	133,6	5,1	12,5	1,7
	Schweröl	631,4	52,4	4,6	2,4	1,9
	Abwasser 1)	0,9	8,4	59,0	3,7	5,5
	Gas im Produkt gelöst	6,7	1,4	—	—	—
	Ofengas	540,5	139,1	1,3	2,9	—
	Produktgas	84,5	23,8	0,4	1,7	5,5
	Abschlammgas	43,2	10,3	1,0	0,2	0,1
	im Wasser der Gaswäsche 1)	0,6	3,3	0,2	15,0	2,4
	Schwelrückstand	247,0	5,3	—	1,9	17,6
	Schwelwasser 1)	—	0,4	3,0	—	—
	Schwelgas 1)	7,1	7,6	0,9	—	—
Gesamtausgang		3 247,9	431,2	77,6	42,1	35,1
Aus/Ein der unkorrigierten Bilanz		99,5	—	85,5	87,7	103,2

1) geschätzt

2) Korrekturen C-Bilanz: sämtliche Eingangsposten
O " : Abwasser
N " : NH_3 im Wasser der Gaswäsche
S " : H_2S " " " "

Tabelle 10.

Verteilung des als KW vergasten C.

Bilanz Nr.		3	4
als C_1 - KW	%	20,6	8,5
" C_2 - KW	%	23,2	2,7
" C_3 - KW	%	31,8	45,0
" C_4 - KW	%	24,4	43,8
von C_2 - KW ungesättigt	%	0,2	0,3
" C_3 - KW "	%	4,7	3,7
" C_4 - KW "	%	8,7	0,6 ?
von C_1-C_4-KW ungesättigt	%	3,7	1,5 ?

Tabelle 11.

Iso-Butangehalt
zu Bilanz Nr.5

		v. Gesamtbutan
im Ofengas	%	10
" Produktgas	%	10
" Abschlammgas	%	10
" Produkt gelöst	%	10
im gesamten Butan	%	10

Tabelle 12.

Im Abwasser gelöste Stoffe

Bilanz Nr. bzw. Anfalltag	CO_2	Cl
15.10.41	—	0.014
6	7,04	0
7	14,08	0

Tabelle 13.

Schwelausbeuten.

Bilanz Nr.		1	2	3	4	5	6	7
Schwelgut								
Öl	%	70,3	60,8	54,8	64,3	68,3	67,8	65,4
Asphalt:Benzol-festes		1:5,6	1:8,1	1:6,3	1:6,2	1:5,3	1:6,9	1:4,9
Schwelergebnis								
Öl	%	59,4	53,6	60,0	52,0	48,2	54,2	57,2
	%	37,5	42,8	35,0	44,0	48,1	41,6	38,8
Gas + Verlust	%	3,1	3,6	5,0	4,0	3,7	4,2	4,0
Schwelölausbeute								
auf Öl im Schwelgut	%	84,5	88,2	92,7	81,0	70,67	80,0	87,5
(geschätzte Werte in Klammern)				(85,0)		(81,0)		

Tabwlle 14.

Asphaltzerlegungen.

Bilanz Nr.		Frischöl		Abschlamm	
		3	5	3	5
Öl	%	51,7	47,4	67,9	49,7
Ölharz	%	20,8	28,9	9,4	20,7
Asphaltharz	%	13,3	4,1	5,1	13,6
Hartasphalt + Carbene	%	13,9	19,4	17,6	14,5
Verlust	%	0,3	0,2	--	1,5
		100,0	100,0	100,0	100,0

Tabelle 15

Filtrationsergebnisse.

Produkt	Anfalltag 1941	Filter	Filtrierzeit
Absohlamm	19.9.	Labornutsche	1 Min. 32 Sek.
Absohlamm + Abstreifer 1 : 1	25.9.	"	1 " 14 "
Absohlamm + Abstreifer 1 : 1	25.9.	Druckfilter[1)]	22 " 20 "
Absohlamm	8.10.	Labornutsche	28 " 25 "
Absohlamm	9.10.	"	4 " 17 "

1) 2 - 3 Atü, 160°, Ausbeute: Filtrat 360 g
Rückstand 90 g
Verlust 50 g

Aufgabe der Schwefelwasserstoffabsorption

Asphaltabdampfen

Abdampfen d. Benzolwaschöles

Abdampfen d. Teeröle

Schwefelwasserstoffabsorption

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

Din-Format A4 (210 x 297 mm)

TITLE PAGE

2. Verarbeitung eines Steinkohlenteergemisches fuer Pölitz bei 600 atm auf Benzin und Mittelöl im 10 Ltr.-Ofen.
   Processing a mineral-coal-tar mixture for Pölitz at 600 atm to gasoline and heavy oil in 10 litre furnace.

Frame Nos. 273 - 298

Hochdruckversuche
Lu 558

5. Juni 1942 Hu/K1

273

Versuchsbericht

Verarbeitung eines Steinkohlenteergemisches

für Pölitz

bei 600 atm auf Benzin und Mittelöl

im 10 Ltr.-Ofen.

(Ofen 411 vom 10.3.-18.4.1941)

20360

Gemisch 1:1:1 aus
Kattowitzer Kokereiteerpech (P 1468) vom 4.12.39)
Kattowitzer Generatorteer Bismarckhütte (P 1404 vom 14.11.39)
Hibernia-Anreiböl von Rüdgers getoppt -325° (P 1214 get.)
bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen auf Benzin und Mittelöl gefahren.

Zusammenfassung.

Das obengenannte Teergemisch sollte nach einer Vereinbarung mit Pölitz (Dr. Schmidt) versuchsweise auf Benzin und Mittelöl verarbeitet werden, nachdem zuvor seine Eignung für das Fahren auf Schwerölüberschuß geprüft worden war.[1])

Das zu untersuchende Gemisch unterscheidet sich von dem Ruhrteerrückstand "Auguste-Viktoria" (P 1094), der in einem früheren Versuch[2]) bei 600 atm auf Benzin und Mittelöl verarbeitet worden war, vorteilhaft durch seinen niedrigen Asphaltgehalt. Auch das geringe spez. Gewicht und der höhere Gehalt an disp. Wasserstoff ließen eine leichtere Verarbeitbarkeit erwarten, wenn auch das Gemisch etwas mehr Benzolfestes enthielt. Die Eigenschaften der beiden Rohstoffe sind nachfolgend/einander gegenübergestellt:

	Gemisch für Pölitz	P 1094 get.
spez.Gewicht/100°	1,100	1,146
Benzolfestes %	12,0	8,4
im Öl a-Asphalt %	17,9	23,5
-325° %	12,2	9,0
disp. H %	6,0?	4,84

Das Pölitzer Teergemisch ließ sich mit molybdänfreiem alkalischem Eisen-Grudekontakt 7685 (in Lu hergestellt) und Na_2S mit ausreichenden Ergebnissen auf Benzin und Mittelöl verarbeiten. Die hierbei erhaltenen Werte und zum Vergleich die bei der Hydrierung von P 1094 get. mit Molybdän erzielten, die infolge der größeren Aktivität des Kontaktes trotz der ungünstigen Beschaffenheit des Frischöls in allen Punkten außer der Vergasung etwas besser liegen, sind in der nachstehenden kleinen Tabelle aufgeführt.

1) Zusammenstellung 20297 Hau. v.19.5.42
2) Zusammenstellung 202251 Hu vom 7.4.42

	Gemisch für Pölitz	P 1094 get.
Ofentemperatur °C Kontakt	483 2,0 % 7685 0,2 % Na_2S	483 1,5 % 5475
Neuleistung Vergasung auf Neulstg.+ Vergasung Asphaltabbau Festeabbau	0,24 21,3 96,8 85,1	0,29 22,6 98,4 85,3

Die Schwelung des Abschlamms verlief in beiden Fällen einwandfrei. Aus dem leichteren, wasserstoffreicheren Pölitzer Gemisch wurden ebensolche Öle erhalten.

Bei der Verarbeitung des P 1094 hatte die Rückführung des Abstreiferschweröls zu Asphaltausfällungen geführt, die Standstörungen am Abscheider, rasche Verschlechterung der Ofenleistung durch Anreicherung inaktiver Massen, eine übernormale Verkrustung des Vorheizers und eine gallertige Konsistenz des Abschlamms verursacht hatten. Bei dem asphaltärmeren Pölitzer Gemisch wurde der Abschlamm nicht gallertig. Wohl/ließen andere Beobachtungen, nämlich wiederholte Druckdifferenzen am Ofeneingang, der mit Abstreiferschweröl gespült wurde, eine allmähliche Verschlechterung der Ofenleistung vor dem 24.3.41 und die teilweise Verkokung des Abscheiders darauf schließen, daß auch in diesen Versuchen eine gewisse Asphaltfällung eintrat.

Man kann danach sagen, daß ein Teergemisch mit über 20 % Asphalt im Öl sich nicht in üblicher Weise in der Sumpfphase auf Benzin und Mittelöl verarbeiten läßt. Bei 18 % Asphalt/im vorliegenden Fall liegt man noch im kritischen Gebiet und bei 9-12 % Asphalt hat man keine Störungen mehr.durch Asphaltausflockungen zu erwarten, wie die Verarbeitung von einem Teergemisch in Kammer 12 in Pölitz im Juni 1941 gezeigt hat.

Weglassen des Natriumsulfids ließ trotz niedrigerer Temperatur (481,5°) die Vergasung um 2 % ansteigen. Außerdem wurden dabei die Schwefelausbeuten ungenügend. Die günstige katalytische Wirkung des Natriumsulfids ist damit erneut bestätigt.

Der aus Leuna bezogene alkalische Eisen-Grude-Kontakt 8009 (Leuna-Kontakt 10927) zeigt sich in einem kurzen Versuch dem in Lu hergestellten (7685) überlegen, da er 40 % mehr Eisensulfat enthält. Es wurden mit ihm ohne Na_2S Ergebnisse erhalten, die/mit dem 7685 + Na_2S erzielt worden waren/ eher etwas günstiger waren als diejenigen, die

gez. Hupfer

Die Versuche wurden ausgeführt von:

Dr. v. Hartmann
gemeinsam mit
Dr. Hupfer

Rückstandsaufarbeitung: Dr. Gieg

Untersuchungen: Dr. Schiffmann
Dr. Meier
Dr. Scheiner
Dr. Hirschberger

V, Zusammenstellung 188331 Kk.v.19.6.41.

27

Versuchsanordnung.

Normaler Ofen 10 Ltr.-Ofen[1]

Rreischlange gelitert zu 1075 ccm, Anfahrtag 10.3.1941

Abscheider gelitertes Reaktionsvolumen 8,16 Ltr.
im Bleibad stehend mit Förderschnecke

Ofen 411 vom 10.3. - 18.4.1941.

Versuchsverlauf.

10.3.41 Ofen hochgeheizt, unter 600 a-tm, 8000 Ltr. Gas über Dach entspannt. Bei 12 mV mit Einlauf: P 1408 vom 4.12.39 (Kattowitzer Steinkohlenhochtemperaturteerpech) + P 1404 Original vom 14.11.39 (Kattowitzer Generatorteer Bismarckhütte) + P 1214 getoppt - 325° (Hibernia-Anreiböl von Rütgers) 1:1:1 + 5 % Katalysator 7685 (Grude Eisen alkalisiert, in Lu hergestellt) 50 %ig kolloidal in Abstreiferschweröl, Durchsatz 4 kg Frischöl/Std., Gas 2,5 cbm/kg Frischöl.

Bei 18 mV Katalysator 7685 zurück auf 2,0 %, + 0,2 % Katalysator 6709 (Na_2S, Sulfigran) 50 %ig kolloidal in Abstreifer schweröl.

Bei 22,5 mV mit Abschlammrückführung 1:0,3 und Rückführung von Abstreiferschweröl (zunächst von vorhergegangenem Versuch, das Teergemisch auf Schwerölüberschuß zu verarbeiten) 60:40. Es sollte so gefahren werden, daß 15-20 % Neuabschlamm auf den Frischöleingang berechnet anfallen. Dabei waren folgende Temperaturhöchstgrenzen einzuhalten: Schlange 240 mV; Aufarbeitung: Neuabschlamm geschwelt, Schwelöl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Benzin -200°, Mittelöl 200-325° und Schweröl. 2) x)

12.3.41 Frischöldurchsatz zurück auf 3,2 kg/Std.

Die Abschlammprozente waren nicht zu halten.

13.3.41 Durchsatz weiter zurück auf 3,0 kg/Std.

Die bisherige Zurücknahme hatte nicht genügt.

14.3.41 Standstörung am Abscheider, durch Spülen behoben.

Die Ofentemperatur war zeitweilig zu hoch gefahren worden (25,8 mV), sodaß der Abschlamm zu stark eindickte (rd. 8 % Abschlammanfall).

15.3.41 Schwerölrückführung zurück auf 65:35

Es fiel zu wenig Abstreiferschweröl an.

---

1) Vergl. z.B. Zusammenstellung 19 8131 Hu. v.2.1.42 (K 1180 auf Bi + Mi)

2) Klemmentemperatur 40°

x) Ofen 25,6 mV, Abscheider 0,7 mV tiefer als Ofen

277

16.3.41 ab

Bilanz Nr. 1

Später 100 atm Druckdifferenz zwischen Schlangeneingang und Ofen. An den KBP und an der MP 1 (Ofen unten) trat Überdruck auf.

Die Verstopfung war demnach im Anschlußstück am Ofen unten und in der Schlange zu suchen.

Umgestellt auf P 1214 getoppt zum Freispülen. Nach 2c Min. ging die Differenz zurück. Das Produkt wurde etwas dunkel.

Die Störung erinnert an diejenige, die vor Beginn dieser Versuchsreihe am 7.3.41 [1] zum Abstellen des Ofens geführt hatte, aber auch - besonders durch die Verbindung mit den Störungen des Abscheiderstandes - an die Erscheinungen, die bei dem Versuch auftraten, den Ruhrteer "Auguste Viktoria" auf Benzin und Mittelöl zu verarbeiten. Auch am 7.3. war mit Schwerölrückführung gefahren worden, und es ist daher naheliegend, auch hier an die Ausflockung von Asphalt als Ursache der Störung zu denken.

17.3.41 Umgestellt auf Einfüllmischung wie zuvor. Abschlammprozente zurück auf 10-15 %.

Die Festekonzentration im Abschlamm lag erst bis 20 %.

20.3.41 Standstörung am Abscheider mit Überkotzen. Dadurch zeitweise Störung des Produktstandes.

Der Anfall an Neuabschlamm hatte zeitweise an der unteren Grenze und darunter gelegen.

22.3.41 100 atm Überdruck an MP 1 (Ofen unten) durch Spülen mit der Handpumpe behoben.

Störung des Produktstandes, durch mehrmaliges Hochziehen beseitigt.

ab **Bilanz Nr. 2**

Anschließend ohne Kat. 6709

Die Alkalität des Kontaktes 7685 dürfte zur Neutralisierung des Chlores für sich allein ausreichen.

24.3.41 Umgestellt auf P 1214 getoppt und kalt gefahren.

Seit etwa dem 20.3. war eine merkliche Verschlechterung des Ofens eingetreten, die sich in der Notwendigkeit, höhere Temperaturen zur Einhaltung der Abschlammprozente anzuwenden, und dadurch in einer hohen Vergasung geltend machte. Auch hierin ist eine Parallele zu dem Versuch mit P 1094 getoppt zu sehen. Das Fortlassen des Kat. 6709 hatte zu einer weiteren Verschlechterung geführt. Da eine Anfüllung des Ofens mit inaktiven Massen vermutet wurde, sollte der Ofen gesäubert werd-

1) Zusammenstellung 20 2251 v. 7.4.42

278

Ofen 2 mal leergeschlammt, ging gut.

Mengen	I	II
Ofen	8 500	9 630
Abscheider	1 800	1 470

Den Mengen nach war der Ofen sauber.

Druck wieder vor auf 600 atm, hochgeheizt.
Bei 12 mV mit Einlauf: Frischölmischung wie zuvor, + 5 % Kat. 7685, Durchsatz und Bedingungen wie vor dem Abstellen. Ab 18 mV Kat 7685 zurück auf 2 %.

25.341 Ab 22 mV mit Abschlammrückführung 1:0,5, Schweröl rückführung 65:35 (wie zuvor). Ofenhöchsttemperatur zurück auf 25,5 mV.

Es wurde versucht, durch Erhöhung der Abschlammrückführung die Temperaturlage des Ofens zu verbessern, die wie vorauszusehen bei der Fahrweise auf Benzin und Mittelöl wesentlich unruhiger ist als bei der Verarbeitung auf einen Schweröl überschuß. Gleichzeitig sollte versucht werden, mit nicht übermäßiger Temperatur auszukommen.

Der Ofen braucht jetzt nicht mehr so hohe Temperaturen wie vor dem Abstellen.

29.3.41 Bilanz Nr. 3

30.3.41 Störung des Produktstandes, durch Hochziehen behoben.

Die Ursache der Störung war nicht zu finden.

In der Gasausgangsleitung des Abscheiders traten wiederholt kleine Druckdifferenzen von 10-20 atm auf, die sich durch Spülen mit Wasser zum Verschwinden bringen ließen. Vorsorglich wurde die regelmäßige Spülung von 4x50 auf 8x50g/Schicht verstärkt.

1.4.41 Mehrfach erneute Störungen des Produktstandes. Da Hochziehen des Standes die Störung nicht beseitigte, wurde nach Zurücknahme von Temperatur und Druck der Abstreifer auf Gas entleert und mit Kresol und mit Mittelöl gespült. Anschließend wurden Druck und Temperatur wieder vorgenommen. Der Stand reagierte wieder. Überdruck der Handpumpe bei der Wasserspülung des Abscheiderausganges. Daher umgestellt auf P 1214 getoppt und kalt gefahren. 3 mal abgeschlammt, ging gut.

Mengen	I	II	III
Ofen	8 980	7 550	10 070
Abscheider	1 570	1 260	1 230

Den Mengen nach und den Analysen[1] nach war der Ofen als sauber anzusehen.

[1]

Analysen	% Festes	% Asche i.F.	% Asph. i. Öl
Ofenabschlamm I	6,4	48,8	4,0
Kaltfahröl	4,0	2,1	9,8

2.4.41 Abscheiderausgang und 10-Ltr.-Gefäß waren sauber.

Die Ursache der Störungen wurde also nicht gefunden.

Ofen hochgeheist unter 600 atm, 8000 Ltr. Nullgas über Dach entspannt.

Bei 10 mV mit Einlauf: Frischöl+5,0 % 7685.

3.4.41 Bei 18 mV Kat. 7685 zurück auf 2,0 %.

Ab 22 mV Rückführung und Bedingungen wie vor dem Abstellen.

7.4. ab Bilanz Nr. 4

9.4.41 Mit Kat. 8009 (Grude-Eisen alkalisiert, in Me hergestellt) anstelle des 7685.

Der in Leuna hergestellte Kontakt sollte auch bei der Fahrweise auf Benzin und Mittelöl mit dem in Lu hergestellten verglichen werden.

10.4.41 Druckdifferenz in der Gasausgangsleitung des Abstreifers (Handpumpe) und dahinter. Da am Druckausgleich des Abscheiders 600 atm angezeigt wurden, mußte sich die Verstopfung am Abscheiderausgang vor der Spülleitung befinden. Sie ließ sich durch verstärkte Wasserspülung in die Ausgangsleitung und in den Druckausgleich beseitigen.

11.4.41 Standstörungen am 10 Ltr.-Gefäß, durch mehrmaliges Hochziehen behoben. Das Produkt blieb sauber.

Möglicherweise war durch die verstärkte Spülung der Ausgangsleitung des Abscheiders etwas Dreck übergerissen worden. Vielleicht handelt es sich aber auch nur um Ammonsalze.

12.4.41 Erneute Druckdifferenz (50 atm) hinter der Spülung des Abscheiderausganges; sie wurde durch Wasserspülung zum Verschwinden gebracht.

14.4.41 Ebenso

15.4.41 Ebenso

16.4.41 Wiederum trat eine Druckdifferenz an der gleichen Stelle auf, die diesmal bis zu 200 atm anstieg. Durch verstärkte Wasserspülung wurde sie beseitigt. Infolge des plötzlichen Durchreißens kotzte der Abscheider, was zu Störungen des Produktstandes führte.

Die Verstopfungen sind nun einwandfrei auf Ablagerungen von Ammonsalzen zurückzuführen.

An MP 1 (Ofen unten) trat ein Überdruck von 100 atm auf, der sich durch Spülen mit der Handpumpe beheben ließ.

Derartige Störungen hatten sich bereits zwei Mal (am 15. und 22.3.) erreignet, ebenso früher bei der Verarbeitung des vorliegenden Teergemisches auf Schweröl.

---

1) Zusammenstellung 20297i Hu. 19.5.42

Es ist anzunehmen, daß das durch die Ofenabschlammleitung eingedrückte Abstreiferschweröl Asphaltausflockungen verursacht hat, die gelegentlich dieser Leitung und manchmal auch die Breileitung im Anschlußstück am Ofen unten teilweise verstopften. Es erscheint danach ratsam, an dieser Stelle mit Frischöl oder mit schwerem Steinkohlenteeröl anstelle des Abstreiferschweröls zu spülen.

17.4.41 ab

Bilanz Nr. 5

Anschließend wurde umgestellt auf Öl und kalt gefahren.

18.4.41 Ofen 4 mal leergeschlammt, ging gut.

Mengen	I	II	III	IV
Ofen	7 700	10 200	9 400	9 350
Abscheider	1 140	1 090	850	1 190

Den Mengen und den Analysen[1] nach war der Ofen hinreichend sauber.

Im Abscheider unten fanden sich 120 g abgesetztes Pulver, dessen benzolunlösliche Anteile zu 89,8 % aus anorganischer Substanz bestanden und möglicherweise von zerkleinerten Sulfidkrusten herrührte.

Der Abscheiderrührer war stark verbogen. In Höhe des Standes befand sich im Abscheider ein koksartiger harter Ansatz, der vermutlich diese Verbiegung bewirkt hat.

Möglicherweise ist die Verkokung des Abscheiders durch Asphaltausfällungen begünstigt worden.

Die Förderschnecke war sauber.

Die Leitung vom Schlangenkühler zum 10 Ltr.-Gefäß hatte einen leichten gelben Ansatz, der zu 4,9 % aus wasserlöslichen Stoffen bestand. Der Wasserunlösliche Teil enthielt 4,9 % Schwefel.

Versuchsergebnisse.

Sämtliche Versuche wurden mit Durchsatz 0,36 und Gas x 3 gefahren. Abstreiferschweröl wurde im Verhältnis 65:35 zurückgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßt.

1)

Analysen	Festes %	Asche i. Festen %	α-Asphalt %
Ofenabschlamm I	5,0	56,4	4,7
Kaltfahröl	5,8	48,0	6,2

Kontakt 7685	%	2,0	2,0	-
Kontakt 8009	%	-	-	2,0
Kontakt 6709	%	0,2	-	-
Temperatur	°C	433	431,5	481
Abschlammrückführung		1 : 0,3	1 : 0,5	1 : 0,5
Neuleistung		0,24	0,23	0,24
Vergasung auf Neuleistg.+Verg.	%	21,3	23,5	21,0
Asphaltabbau	%	96,8	96,6	96,6
Festeabbau	%	85,1	84,4	86,2
Schwefelausbeute	%	87,0	72,6	87,8
Bilanz Nr.		1 - 2	3 - 4	5

I. Mit den Kontakten 7685 und 6709 (Bilanzen 1-2)

Zunächst wurde der in Lu hergestellte alkalische Eisenkontakt zusammen mit 0,2 % Na_2S verwendet. Die hierbei erhaltenen Werte waren befriedigend, der Abschlamm ließ sich den Schwelausbeuten nach einwandfrei verschwelen. Die Schwelausbeuten nahmen im Laufe der Zeit etwas ab, vermutlich deshalb, weil sich das Gleichgewicht im Ofen erst allmählich einstellte.

Verglichen mit den Ölen, die bei der Verarbeitung des P 1094 getoppt auf Bi + Mi (mit Molybdänkontakt) angefallen waren, wurden Produkte erhalten, die etwas leichter waren und sich vor allem durch höhere Anilinpunkte unterschieden. Die Eigenschaften des Frischöls haben daher einen größeren Einfluß auf die Beschaffenheit des Anfalls als die Kontakte. Das Schweröl wies auch einen höheren Stockpunkt und höhere Viskosität auf. Zusammensetzung der Vergasung und iso-Butangehalt des Gesamtbutens stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein.

II. Mit 7685 ohne Na_2S (Bilanzen 3-4)

Da die Alkalität des Grude-Kontaktes zur Chlorneutralisation ausreichte, wurde nun auf den Zusatz des Natriumsulfids verzichtet. Die Spaltung schien hierdurch ein wenig zuzunehmen, sodaß bei gleichem Abschlammanfall die Ofentemperatur um 1-2°C niedriger gefahren werden konnte. Die Abschlammrückführung wurde auf 1:0,5 erhöht, um eine ruhigere Temperaturlage des Ofens zu erzielen.

Das Fortlassen des Natriumsulfids wirkte sich ungünstig auf die Vergasung aus, die um 2 % anstieg. Die Schwefelausbeuten wurden ungenügend, sodaß im Großbetrieb mit Störungen zu rechnen gewesen wäre. Die übrigen Ergebnisse änderten sich nur unwesentlich.

Die Öle -325° zeigten gegenüber der Fahrweise mit Na_2S nur geringe Unterschiede. Das Schweröl war schwerer, viskoser und wies einen höheren Stockpunkt und einen höheren Gehalt an O, N und S auf. Die Zusammensetzung der Vergasung war praktisch dieselbe.

282

III. Mit 8009 (Bilanz 5)

Anschließend wurde unter sonst gleichbleibenden Bedingungen auf den in Leuna hergestellten alkalisierten Eisen-Grude-Kontakt umgestellt, um dessen Wirksamkeit mit der des in Lu hergestellten Kontaktes zu vergleichen.

Den Werten der einen vor dieser Fahrweise genommenen Bilanz nach zu urteilen, ist der Originalleunakontakt wirksamer als der in Lu hergestellte. Es wurden Ergebnisse erhalten, die sogar etwas günstiger waren als die, die sich mit Kontakt 7685 und Natriumsulfid bei um 2° höherer Temperatur eingestellt hatten. Nur der Asphaltabbau änderte sich nicht. Trotzdem stiegen die Schwelausbeuten nun auf ausreichende Höhen.

Wie nachträglich durch Anfrage in Leuna festgestellt wurde, enthält der Kontakt 8009 wasserfrei 40 % mehr F_2SO_4 als der Kontakt 7685. Die Zusammensetzung der beiden Kontakte in entwässertem Zustand ist folgende:

		7685	8009
Generatorstaub	%	85,48	79,50
F_2SO_4 ohne aq	%	9,52	13,35
$NaOH^4$	%	5,00	7,15.

IV. Bemerkungen

Der Abschlamm war in diesen Versuchen nicht gallertig im Gegensatz zu dem Abschlamm, der bei der Verarbeitung des Ruhrteerrückstandes P 1094[2] auf Bi + Mi mit Molybdän - und mit Eisenkontakt angefallen war. Vermutlich ist dies vor allem dem geringeren Asphaltgehalt der hier untersuchten Frischölmischung zu verdanken. Andere Beobachtungen jedoch, nämlich die wiederholten Druckdifferenzen in der Ofenabschlammleitung, die mit Abstreiferschweröl gespült wurde, und in der Breileitung dahinter, die allmähliche Verschlechterung der Ofenleistung vor dem 24 3. (s.Versuchsverlauf), gelegentliche Standstörungen und die Verkrustung des Abscheiders lassen annehmen, daß auch in diesem Falle das zurückgeführte Abstreiferschweröl auf die Asphalte ausflockend gewirkt hat. Dem braucht nicht zu widersprechen, daß es bisher in Laborversuchen nicht gelungen ist, Asphalte aus Steinkohlenteer mit Abstreiferschweröl aus Teer drucklos bei 10[illegible] zu fällen.

gez. Hupfer

1) Leuna-Kontakt Nr. 10927
2) Zusammenstellung 202251 vom 7.4.42

Tabellenverzeichnis

Tabelle	1	a-c	Bilanzen
"	2		Eigenschaften des Frischöls
"	3	a-c	Benzinuntersuchungen
"	4		Untersuchungen von Benzinfraktionen
"	5		Mittelöluntersuchungen
"	6		Schweröluntersuchungen
"	7		Heizöluntersuchungen
"	8		Elementaranalysen
"	9	a-b	Elementarbilanzen
"	10		Verteilung des als KW vergasten C
"	11		iso-Butan-Gehalt
"	12		Organisch gebundener Schwefel in Abgasen
"	13		In Abwassern gelöste Stoffe
"	14		Schwelausbeuten

Tabelle 1 a

B i l a n z e n .

Vom Fahren des Gemisches P 1408 vom 4.12.39 + P 1404 original v.14.11.39 + P 1214 getoppt -325° im Verhältnis 1:1:1 bei 600 atm auf Benzin und Mittelöl, Ofen 411.

Bilanz Nr. Tag 1941	1 16.3.	2 22.3.	3 29.3.	4 7.4.	5 17.4.
Kontakt kolloidal in Abstreifers schweröl zum Einfüllbrei gegeben					
7685[1] %	2,0	2,0	2,0	2,0	-
8009[2] %	-	-	-	-	2,0
6709[3] %	0,2	0,2	-	-	-
Rückführung					
Frischöl : Abschlamm	1:0,3	1:0,3	1:0,5	1:0,5	1:0,5
Frischöl : Abstreiferschw.öl	65:35	65:35	65:35	65:35	65:35
Fahrbedingungen					
Temperatur Schlange °C	456	454	454	451	456
Ofen °C	483	483	481	482	481
Abscheider °C	471	471	459	469	469
Durchsatz kg Frischöl/Ltr.Of.Vol✓ Std.	0,366	0,358	0,360	0,371	0,361
Gas cbm/kg Frischöl	2,74	2,84	3,06	3,04	3,27
Umdrehungszahl d.Ofenrührers	38	38	38	38	38
Aufarbeitung	Neuabschlamm geschwelt, Schweröl zusammen mit dem Abstreifer destill. auf Benzin -200°, Mittelöl 200/325° und Schweröl.				

1) Grude-Eisensulfat alkalisiert, in Lu hergestellt
2) Grude-Eisensulfat alkalisiert, in Me hergestellt
3) Na_2S, Sulfigran

Tabelle 1 b

B i l a n z e n .

Ergebnisse[1)]

Bilanz Nr.		1	2	3	4	5
Rohbilanz aus/ein	%	99,0	98,6	99,1	100,0[2)]	99,2
Ausbeute aschefrei auf Reinfrischöl + H_2-Verbrauch	%	97,4	96,5	97,6	100,7	96,1
Prakt.Ölgewinn - (Bi+Mi)-Leistung		0,275	0,275	0,277	0,263	0,278
" " " " -Neuleistung		0,236	0,237	0,239	0,223	0,239
" " auf Reinfrischöl	%	75,5	77,2	77,4	71,3	77,3
darin Benzin -200°	%	23,4	23,3	19,8	24,4	18,9
Schwerölüberschuß auf Reinfrischöl	%	+ 1,7	-2,5	-5,9	+5,0	-2,2
Vergasung auf prakt.Ölgewinn + Vergasung	%	18,8	18,7	21,5	20,0	18,6
Vergasung auf Neubildung + Vergasung		21,3	21,1	24,2	22,8	21,0
Vergastes C auf C des Frischöls	%	16,9	17,2	20,6	17,3	17,2
davon als CO	%	2,4	2,6	2,7	3,6	3,8
davon als CO_2	%	0,3	0,2	0	0	0
Abbau des organ. Festen	%	85,3	84,9	87,0	81,8	86,2
Asphaltabbau	%	96,8	96,8	96,3	96,9	96,6
Neuabschlamm auf Frischöl	%	19,5	15,0	15,2	18,2	16,8
Wasserneubildung auf Reinfrischöl	%	1,8[2)]	2,2	1,8	2,8	2,7

1) Auf butanfreies Benzin gerechnet
2) korrigiert

Tabelle 1 c

B i l a n z e n .

Analysen des Anfalls

Bilanz Nr.		1	2	3	4	5
Abstreifer						
spezifisches Gewicht/20°			1,004			
- 200°	%		12,0			
200 - 325°	%		43,8			
Abstreifer + Schweröl						
spezifisches Gewicht/20°		1,012	1,004	1,012	1,016	1,018
- 200°	%	10,4	10,7	9,3	10,9	8,1
200 - 325°	%	41,2	42,8	45,7	38,6	45,4
Abschlamm						
spezifisches Gewicht/50°		1,048	1,060	1,060	1,062	1,058
Benzolfestes	%	22,0 [1]	30,5	25,9	24,9	24,4
Asche im Festen	%	31,1	34,3	30,2	31,0	33,2
vom Öl - 325°	%	27,9	27,4	31,4	28,9	28,6
Asphalt	%	3,2	5,0	5,1	3,5	4,3

1) berichtigt entsprechend dem Wert der Betriebsanalysen.

Tabelle 2

Eigenschaften des Frischöls.

	Mittel aus 2 Bestimmungen
spez. Gewicht/100°	1,100
Wasser	0
Benzolfestes	12,0
Asche im Festen	3,7
vom Öl -325°	12,1
-350°	18,9
s-Asphalt	17,9
H disp.	6,02
Cl	0,027
UHW cal/kg	8726

Vakuumkurve bei 12 mm Hg	%	spez. Gewicht
100 - 225°	38,0	1,044/40°
- 275°	52,7	1,108/60°
- 325°	70,4	1,130/90°
+ R	99,8	-

Elementaranalyse s. Tabelle 8

Tabelle 3 a

938

Benzinuntersuchungen

Bilanz Nr.		2	4
Benzin aus Abstreifer + Gasbenzin Siedebereich		87,0 : 13,0 - 200°	93,0 : 7,0 - 200°
Roh: spezif. Gewicht/20°		0,798	0,818
Anilinpunkt	°C	+ 3,4	+ 4,0
Phenole	%	4,2	15,0
ASTM-Siedekurve			
Siedebeginn	°C	43	49
- 50°C	%	1,0	-
- 60°C	%	3,0	3,0
- 70°C	%	5,0	6,0
- 80°C	%	12,0	10,0
- 90°C	%	19,0	14,5
- 100°C	%	28,0	20,5
- 110°C	%	37,0	27,5
- 120°C	%	45,0	35,0
- 130°C	%	53,0	41,5
- 140°C	%	60,0	48,5
- 150°C	%	67,0	55,0
- 160°C	%	74,0	62,0
- 170°C	%	83,0	70,5
- 180°C	%	90,0	80,5
- 190°C	%	95,0	90,5
- 200°C	%	97,0	96,0
- 206°C	%	-	97,5
+ R	%	98,5	99,0
Raffination			mit 10 %iger NaOH behandelt.

Tabelle 3 b

Benzinuntersuchungen

Bilanz Nr.		2	4
Benzinraffinat			
spez. Gewicht/20°		0,788	0,795
Anilinpunkt I	°C	+ 9,0	+ 4,0
" II	°C	+10,0	+ 3,5
" II	°C	+53,0	+53,0
ASTM-Siedekurve			
Siedebeginn °C		56	52
- 60°C	%	1,0	2,0
- 70°C	%	4,0	5,0
- 80°C	%	10,0	9,5
- 90°C	%	18,0	15,5
- 100°C	%	28,0	22,5
- 110°C	%	36,0	31,0
- 120°C	%	44,5	39,0
- 130°C	%	52,5	47,0
- 140°C	%	59,0	54,5
- 150°C	%	67,0	62,0
- 160°C	%	73,0	68,0
- 170°C	%	80,0	75,5
- 180°C	%	86,0	82,0
- 190°C	%	91,5	88,0
- 200°C	%	96,0	96,0
- 204°C	%	97,5	97,5
+ R	%	98,6	99,0

Tabelle 3 a

Benzinuntersuchungen

Bilanz Nr.	2	4
Fraktion 80-100°		
spez.Gewicht/20°	0,71[illegible]	0,718
Anilinpunkt	+ 32,2	+ 30,5
Fraktion 110 - 140°		
spez.Gewicht/20°	0,773	0,775
Anilinpunkt	+ 9,0	+ 10,6
Fraktion 150 - 180°		
spez.Gewicht/	0,825	0,828
Anilinpunkt	-7,4 ber.	-6,2 ber.
Zusammensetzung		
Paraffine	25,0	22,0
Naphthene	32,0	28,5
Aromaten	39,0	45,0
ungesättigte KW	4,0	4,5
Klopfwert Ree.	83,0	85,0

Tabelle 4

Untersuchung von Benzinfraktionen

zu Bilanz Nr. 2

Benzin -200° mit 10 %iger NaOH behandelt

Fraktion Nr.		1	2	3	4
Siedebereich		-90°	90-150°	150-180°	180-200°
Gewichts-%		27,3	41,5	19,3	9,0
spez.Gewicht/20°		0,702	0,794	0,848	0,872
Anilinpunkt I	°C	+39,2	+5,2	-7,4 ber.	-11,0 ber.
Anilinpunkt Ia	°C	+39,4	+7,0	-8,4 ber.	-10,4 ber.
Anilinpunkt II	°C	+52,8	+51,5	+59,5	+62,5
ASTM-Siedekurve					
Siedebeginn	°C	42	94	155	179
- 50°	%	10,5			
- 60°	%	30,5			
- 70°	%	51,0			
- 80°	%	72,0			
- 90°	%	90,0			
- 100°	%	96,5	2,0		
- 110°	%		26,0		
- 120°	%		52,0		
- 130°	%		73,0		
- 140°	%		86,0		
- 150°	%		94,0		
- 160°	%		96,5	7,0	
- 170°	%			66,5	
- 180°	%			93,5	
- 190°	%			97,5	60,0
- 200°	%				92,0
- 210°	%				97,0
Endpunkt	°C	108	160	189	214
+ R	%	97,5	98,0	99,0	99,5
Zusammensetzung					
Paraffine	%	36,5	21,5	31,5	35,5
Naphthene	%	48,0	33,5	17,0	13,0
Aromaten	%	13,0	40,5	46,0	48,5
ungesättigte KW	%	2,5	4,5	5,5	4,0
Klopfwert Res.		77,2	81,8	93,0	90,2
Motor		2,0	69,5	75,8	7

Tabelle 5

Mittelölunterschungen

Bilanz Nr.		2	4
Abstreifer über 200°+Schweröl		93,6:6,4	93,6:6,4
daraus Mittelöl -325°	%	45,9	51,5
Roh: spez.Gewicht/20°		0,988	0,988
Phenole	%	1,4	3,7
Gew.-Engler			
Siedebeginn	°C	230	230
- 250°	%	4,2	10,1
- 275°	%	36,8	35,8
- 300°	%	72,9	68,3
- 325°	%	93,4	92,4
- 335°	%	97,9	-
- 341°	%	-	98,9
+ R	%	99,9	100,0
Entphenoliert:			
spez.Gewicht/20°		0,986	0,984
Anilinpunkt ber.	°C	- 34	- 35,5
ungesättigte KW	%	12,0	10,0
Fraktion 240 - 270°			
spez.Gewicht/20°		0,960	0,956
Anilinpunkt ber.	°C	- 29	- 34,5
Fraktion 280 - 310°			
spez. Gewicht/20°		0,988	0,986
Anilinpunkt ber.	°C	- 32	- 35,5

Tabelle 6

Schweröluntersuchungen

Bilanz Nr.		2	4
Schweröl über 325° aus Abstreifer + Schweröl	%	54,0	48,4
spez.Gewicht/50°		1,042	1,064
Vakuumsiedekurve bei 1um Hg		14	14
Siedebeginn	°C	180	185
- 225°	%	75,4	45,1
spez.Gewicht/40°		1,038	1,048
- 275°	%	94,9	86,9
spez.Gewicht/60°		1,058	1,066
- 325°	%	97,4	94,7
spez.Gewicht/90°		-	1,082
+ R	%	100,0	99,8

Tabelle 7

Heizöluntersuchungen.

vom Schweröl über 325° aus Abstreifer + Schweröl im Labor hergestellt.

Bilanz Nr.		2	4
Spez.Gewicht/20°		1,085	1,085
Stockpunkt	°C	- 6	- 1
Flammpunkt	°C	174	172
Brennpunkt	°C	227	227
Koksteet	%	0,58	0,55
a-Asphalt	%	1,6	0,6
Asche im Ganzen		Spuren	Spuren
Viskosität			
°E/20°		46,2	63,8
°E/50°		4,24	4,8
unterer Heizwert cal/kg		9256	9239

Elementaranalysen s.Tabelle 5

Elementaranalysen.

Produkt / Bilanz Nr.	Benzin -200°		Mittelöl 200/325°		Schweröl über 315°		Schwelrückstand		Frischöl	
	2	4	2	4	2	4	2	4	2[2]	2
C %	86,52	86,02	88,25	88,79	90,93	90,48	67,28	76,41	88,49	88,34
H %	12,36	11,14	8,92	8,97	7,58	7,34	1,43	1,60	6,33	5,70
O %	0,85	2,40	2,10	1,53	0,80	1,41	-[1]	-[1]	3,91	4,65
N %	0,22	0,42	0,66	0,66	0,59	0,63	0,79	0,33	0,90	0,92
S flüchtig %	-	-	-	-	-	-	1,13	0,61	-	-
S gesamt %	0,051	0,021	0,073	0,05	0,10	0,14	4,41	3,26	0,37	0,39
Wasser %	-	-	-	-	-	-	0,87	0,40	-	-
Asche %	-	-	-	-	-	-	30,99	22,56		

1) Asche sulfathaltig
2) Versuchsreihe vom Fahren auf Schweröl-Überschuß

Tabelle 9 a

Elementarbilanz (korrigiert)

zu Bilanz Nr. 2

	C	H	O	N	S
Ein: Frischöl	2572,2	174,8	124,5	26,5	11,0
Kontakt 7685	28,5	0,5	0,8	0,1	3,6
Kontakt 6709	-	-	-	-	2,5
Schwerölunterschuß	29,7	2,6	0,3	0,2	0,1
Eingangsgas	16,1	197,3	4,3	-	-
Gesamteingang	2646,5	375,2	129,9	26,8	17,2
Aus: Gesamtbenzin	462,8	66,0	4,6	1,2	0,3
Mittelöl	1553,7	157,0	37,0	11,5	1,2
Abwasser	1,0	19,8	65,3	5,4	6,1
Gas im Produkt gelöst	11,6	2,4	-	-	-
Ofengas	393,6	98,9	19,2	0,4	1,2
Produktgas	88,8	20,0	2,4	0,2	2,6
Abschlammgas	22,0	5,7	0,1	0,2	-
im Wasser der Gaswäsche gelöst	0,1	1,2	0,2	5,4	2,1
Schwelrückstand	111,0	2,4	-	1,3	3,7
Schwelwasser	-	0,1	0,8	-	-
Schwelgas	1,9	1,7	0,3	-	-
Gesamtausgang	2646,5	375,2	129,9	26,8	17,8
Aus/Ein der unkorrigierten Bilanz %	98,3	-	86,6	87,1	133,3

Korrekturen

C-Bilanz: Ölausgang
O-Bilanz: Abwasser
N-Bilanz: NH_3 des Wassers aus der Gaswäsche
S-Bilanz: S in Schwelrückstand und H_2S im Ofen- und im Abschlammgas 50:25:25

Tabelle 9b.

Elementarbilanz

zu Bilanz 4

	C	H	O	N	S
Ein: Frischöl	2663,3	181,0	128,9	27,4	11,4
Kontakt 7685	29,0	0,5	0,8	0,1	3,7
Eingangsgas	30,7	177,1	7,3	-	-
Gesamteingang	2713,0	358,6	137,0	27,5	15,1
Aus: Gesamtbenzin	447,3	58,0	12,5	2,2	0,1
Mittelöl	1432,7	144,7	24,7	10,6	0,8
Schwerölüberschuß	126,5	10,2	1,9	0,8	0,2
Abwasser	1,2	9,2	68,3	2,0	5,9
Gas im Produkt gelöst	19,6	4,6			
Ofengas	377,6	94,6	27,2	1,8	
Produktgas	97,0	22,2	0,5	0,5	0,8
Abschlammgas	29,0	7,2	0,3	0,5	
im Wasser der Gaswäsche gelöst [1]	0,1	1,9	0,2	8,2	2,1
Schwelrückstand	179,6	3,8	-	0,8	5,2
Schwelwasser		0,1	1,0		
Schwelgas	2,4	2,1	0,4		
Gesamtausgang	2713,0	358,6	137,0	27,5	15,1
Aus/Ein der unkorrigierten Bilanz %	100,5	-	98,0	84,8	127,4

1) von Bilanz 2 übernommen

Korrekturen
C-Bilanz: Ölausgang 1)
O-Bilanz: Abwasser
N-Bilanz: NH_3 im Wasser der Gaswäsche
S-Bilanz: S im Schwelrückstand und H_2S im Wasser der Gaswäsche

1) zu Bilanz Nr. 3

Tabelle 10

Verteilung des als KW vergaste[illegible] C

Bilanz Nr.		2	4
in C_1 - KW	%	21,4	21,8
in C_2 - KW	%	27,8	23,7
in C_3 - KW	%	29,5	37,2
in C_4 - KW	%	21,7	17,3
von C_2 - KW ungesättigt	%	3,2 ?	0,4
von C_3 - KW "	%	0,8	0,7
von C_4 - KW "	%	1,2	1,2
von C_1 - C_4 - KW "	%	1,4	0,6

Tabelle 11

iso-Butan-Gehalt

% vom Gesamtbutan

Bilanz Nr.		2	4
im Ofengas	%	11,0	12
im Produktgas	%	12,0	10
im Abschlammgas	%	-	-
im Produkt gelöst	%	8,0	10
vom gesamten Butan	%	10,5	11

Tabelle 12

Organisch gebundener Schwefel in Abgasen

	mgS/cbm
Ofengas	13,1
Produktgas	6,3
Abschlammgas	10,9

Tabelle 13

Im Abwasser gelöste Stoffe

g/kg

Bilanz Nr.	CO_2	NH_3	H_2S	Cl	Phenole
1	38,4 ?	-	-	Spuren	-
2	7,26	43,8	41,8	"	5,4
3	13,05	-	-	"	-
4	5,95	14,2	51,0	0,02	6,2
5	8,85	-	-	Spuren	-
	im Abwasser aus dem kleinen Abstreifer				
2	3,1	21,3	21,8	Spuren	-

Tabelle 14

Schwelausbeuten

des Betriebes

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5
Im Abschlamm Öl %	78,2	69,5	74,1	75,1	75,6
s-Asphalt: Festes	1:12,1	1:8,8	1:6,9	1:9,5	1:7,5
Schwelausbeute					
Öl %	72,2	60,4	53,7	54,6	66,3
Koks %	24,5	37,7	43,9	42,7	31,4
Gas + Verlust %	3,3	1,9	2,4	2,7	2,3
Ölausbeute auf Öl des Abschlamms %	92,5	87,0	72,5	72,7	87,8

TITLE PAGE

3. Verarbeitung von Heissschwelteer "Carsten-Zentrum" der Schlesag (P 1376 v. 6. Juni 40) bei 600 atm auf Schweröl-Überschuss.
   Processing high temperature carbonization tar "Carsten-Zentrum of the "Schlesag" (P 1376 from June 6, 40) at 600 atm for excess heavy oil.

   Frame Nos. 299 - 332

Hochdruckversuchs
Lu 558

1 Durchschr. PO Ste

2. Juni 1942. Bo/Pr.

299

Versuchsbericht

Verarbeitung von

Heißschwelteer „Carsten - Zentrum" der Schlesag

(P 1376 v. 6.6.40)

bei 600 ata auf Schwerölüberschuß

Ofen 411 v. 30.6. - 2.9.1940.

G. v. Hartmann, L. v. Müffling und H. Kupfer

Schlesag-Heißteer (P 1376 v. 6.6.40) bei 600 atm im 10 Ltr.-Ofen auf Schwerölüberschuß gefahren.

Zusammenfassung.

Eine Sendung von Heißteer, der bei der Schwelung von Naßkohlen der Carsten-Zentrumgrube O/S nach dem Lurgi-Spülgasverfahren gewonnen worden war, sollte bei 600 atm auf Schwerölüberschuß verarbeitet werden, da die Hydrierung eines ähnlichen Schwelpeches für Blechhammer in Frage kommt.

Das Produkt unterscheidet sich von Hochtemperaturkokstheer vorteilhaft durch seinen niedrigen Festegehalt[1], seinen hohen Gehalt an disponiblem Wasserstoff und durch die Gutartigkeit seiner Asphalte, da es mehr Anteile an Öl und Ölharzen und weniger hochmolekulare Asphalte aufweist.

Demgemäß ließ es sich mit 1,0% Grude-Eisen-Titankontakt ohne Störungen und mit guten Ergebnissen verarbeiten. Nachdem zunächst mit dem für Hochtemperaturteere üblichen Durchsatz 0,6 und niedriger Temperatur (471°) gearbeitet worden war, wurde der Durchsatz soweit ausgefahren, daß der Ofen gerade noch gut zu beherrschen war. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten (Bilanz ¾-4):

Temperatur	473-74°
Leistung	0,62
Schweröl im Ölgewinn	38,0 %
Vergasung	10,1 %
Asphaltabbau	99,3 %
Festeabbau	45,0 %

Die geringen Festebestandteile (1,2 % v. Frischöl) enthielten wohl hauptsächlich Flugstaub, der sich nicht abtrennen läßt. Während sämtlicher Versuche wurde ein grüner Abschlamm erhalten, der sich gut verschwelen ließ. Sicher ist die leichte Hydrierbarkeit des Schwelteeres teilweise auf seinen hohen Chlorgehalt von 0,6% zurückzuführen. Dieser macht andererseits die Zugabe von 1,1 % Na_2S zur völligen Neutralisation nötig.

Wenn auch einige Beobachtungen auf eine gewisse Temperaturempfindlichkeit des Teeres hindeuten, so ist doch anzunehmen, daß sich anormale Verkrustungen des Vorheizers durch ausreichende Strömungsgeschwindigkeit und nicht zu hohe Aufheizung mit Sicherheit vermeiden lassen. Der recht hohe Sauerstoffgehalt des Teeres und seine gute Reaktionsfähigkeit werden bewirken, daß der Ofen auch bei nicht zu hoher Aufheiztemperatur leicht anspringt.

Während der Teer bei druckloser Wärmebehandlung stark zu Polymerisationen neigt, wie auf Grund seiner Konstitution zu erwarten ist, machten sich in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck derartige Erscheinungen nicht bemerkbar.

1) Dieser mußte mit Benzol-Alkohol 80:20 bestimmt werden, da das Pech in reinem Benzol nicht löslich ist.

Bei gleichbleibendem Durchsatz konnte die Grude-Kontaktmenge auf 0,75 % verringert werden, wobei die Temperatur auf 476° gesteigert werden mußte. Hierdurch erhöhte sich die Vergasung auf 10,7%, während der Schweröleanteil im Ölgewinn auf 40,8 % zunahm.

Die aus dem Schwelteer erhaltenen Öle sind paraffinischer als die aus Hochtemperaturteer oder auch aus Steinkohle beim Fahren auf Schweröleüberschuß gewonnenen Produkte. Im Phenol- und entsprechend im Sauerstoffgehalt stehen die Fraktionen -325° in der Mitte zwischen den Vergleichsölen.

Das Schweröl kommt in seiner Viskosität einem Steinkohleöl ungefähr gleich. Sein spezifisches Gewicht liegt etwas niedriger, der Stockpunkt ist mit + 15° und darüber infolge des Paraffingehaltes von etwa 2,5 % für ein Heizöl ungenügend. Auch durch Verdünnung mit viel Mittelöl etwa im Verhältnis 60 : 40 läßt sich der Stockpunkt nicht unter 0° herunterdrücken. Dagegen konnte mit entparaffiniertem Schweröl und Mittelöl 68 : 32 eine Heizölmischung mit Stockpunkt -15° erhalten werden; allerdings lag ihr spez. Gewicht unter der von O.K.H. vorgeschriebenen Grenze.

In der KW-Vergasung wird prozentual mehr Methan gebildet als bei der Hydrierung von Hochtemperaturteeren oder schlesischer Steinkohle. Der Iso-Butangehalt des Butans ist normal.

In einem weiteren Versuch wurde der Gasphasekontakt 7360 (Tonerde-Molybdän) in feinverteilter Form geprüft. Er zeigte sehr gute Aktivität, ist aber in der Sumpfphase unter den vorliegenden Bedingungen nicht verwendbar, da er sich infolge seiner Schwere im Vorheizer absetzte und die Dreischlange verstopfte. Nachstehend sind die spezifischen Gewichte des Kontaktes 7360, eines Grudekontaktes (7685), ungeschwefelte Bayermasse (6512) und einer im Sumpfofen abgesetzten Masse (Kaviar Rheinbraun vom März 1942 (gepulvert)) aufgeführt.

	7360	7685	6512	Kaviar
spez. Gew./20°	3,08	1.65	2,72	2,94

Man kann aus diesen Zahlen schließen, daß ein Sumpfphasekontakt für Teere und Öle im spez. Gewicht nicht viel über 2,0 liegen darf, wenn nicht die Möglichkeit besteht, durch andere Mittel wie z. B. die Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Absitzgefahr zu beseitigen, während für einen Kohlekontakt die obere Grenze bei 2,8-2,9 liegen wird. Weiterhin wurde nach Vorschlag von Dr. Krönig ein neuer Ofenrührer versuchsweise verwendet, der Siebscheiben anstelle der üblichen Ringscheiben besaß. Er hatte in Modellversuchen eine bessere Gasverteilung bewirkt. Im Betrieb versagte er, da die Bohrungen in kurzer Zeit zugingen und sich auf den Scheiben Kontaktschichten bis zu 10 cm Stärke absetzten.

Die Versuche wurden ausgeführt
von Dr. v. Hartmann
gemeinsam mit
Dr. Hupfer
" v. Müffling

gez. Hupfer
" v. Müffling

Rückstandsaufarbeitung: Dr. Krieg
Untersuchungen: Dr. Schiffmann
" Meier
" Scheiner
Dr. Lemme,
" Hirschberger
" Noeske.

Versuchsanordnung.

Normaler [1] 10-Ltr.-Ofen

Breischlange gelitert zu	Ofen gelitert zu	Anfahrtag
1 050 ccm	- 8,21 Ltr.	30. 6. 40
940 "	8,10 "	19. 7. 40
1 000 "	8,065 " 2)	16. 8. 40

Abscheider im Bleibad stehend mit Fördersohnecke.

Ofen 411 vom 30.6. - 2.9.1940

Versuchsverlauf.

29.6.40 Angeheizt.

30.6.40 Unter 600 atm, 6000Ltr. Nullgas über Dach entspannt.

Bei 12 mV mit Einlauf: P 1376 v. 5.6.40 + 20 % Kat. 7509 B (Grude Charge 12 mit 7% $FeSO_4$ und 5% $TiOSO_4$) auf Frischöl bezogen, 30%ig im Schweröl über 325° kolloidal gemahlen zum Frischöl gegeben.

Frischöldurchsatz 3 kg/Std. Frischgas 2,0 cbm/kg Frischöl.

In Anlehnung an die Anfahrweise des Großbetriebes sollte von vornherein eine genügende Kontaktkonzentration im Ofen eingestellt werden. Diese Maßnahme hat sich bewährt, da von Anfang an ein grasgrüner Abschlamm anfiel und somit keine kritische Zone der Abschlammbeschaffenheit beim Anfahren durchschritten zu werden brauchte.

Bei 18 mV Kontakt 7509 zurück auf 5 %. Frischöldurchsatz vor auf 4 kg/Std.

1.7.40 Bei 23 mV Kat. 7509 zurück auf 1 %, dazu 0,25 %. Kat. 6709 (Na_2S, Sulfigran) kolloidal 50%ig im Abstreiferschweröl.

Der Neutralisationskontakt wurde in der gleichen Höhe wie bei früheren Teerversuchen zugegeben.

Frischöl-Abschlammrückführung 1:0,3.

Die Rückführung von Abschlamm wurde zunächst niedrig gehalten, um eine unnötige Belastung des Systems zu vermeiden.

---

1) vergl. z.B. Zusammenstellung 19 813 i v. 9.1.42 (K 1180 auf Bi + Mi)

2) mit Siebscheibenrührer.

Aufarbeitung: Der Neuabschlamm wurde geschwelt, das Schweröl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Leichtbenzin - 135°, Schwerbenzin 135-200°, Mittelöl 200-325° und Schwerölrückstand

Durchsatz vor auf 6 kg Frischöl/Std.

Ein solcher Durchsatz erschien nach Art des Frischöls einhaltbar.

Es sollte so gefahren werden, daß 7-11 % Neuabschlamm, bezogen auf Frischöl, anfallen. Inwieweit waren folgende Höchsttemperaturen einzuhalten: Vorheizschlange 24 mV [1], Ofen 23 mV, Abscheider 22,3 mV.

Mit Rücksicht auf die leichte Spaltbarkeit des Frischöls wurde die Ofentemperatur zunächst niedrig gewählt.

Höchsttemperatur vor auf Ofen 25,3 mV, Abscheider 24,6 mV.

Mit der niedrigen Temperatur lagen die Abschlammprozente bei 40.

Spülung der Stopfbüchse an der Förderschnecke vom Abscheider umgestellt auf Frischöl. Spülung des Teereinganges umgestellt auf Frischöl + Schweröl 1:1.

Das bisher an beiden Stellen eingedrückte Frischöl ist zu dickflüssig.

2.7.40 Durchsatz zurück auf 5 kg Frischöl/Std.

Die Ofentemperatur war mit dem höheren Durchsatz nicht zu bändigen.

Abschlammprozente zurück auf 5-10.

Das tadellose Aussehen des Abschlammes ließ einen genügend weitgehenden Abbau des Pastes und des Asphaltes annehmen.

3.7.40 Mit eigenem Abstreiferschweröl.

Bisher war für die Spülungen und Kontaktbrei Schweröl aus Steinkohle verwendet worden.

4.7.40 Abschlammrückführung vor auf 1:0,5.

Um den Ofen trotz der Pumpenstörungen in ruhiger Temperaturlage halten zu können.

6.7.40 Kontakt 6709 vor auf 0,3 %.

Der Chlorgehalt des Abwassers lag mit 2,5 g/kg noch viel zu hoch.

7.7.40 Wegen dauernden Anfallens der Preßpumpen, einmal von gleich beiden, mußte zeitweilig die Temperatur auf 22,5 mV zurückgenommen werden.

10.7.40 ab Bilanz Nr. 1

12.7.40 Kontakt 6709 vor auf 0,5 %.

Eine Zwischenprobe hatte 29,7 g Cl/kg im Abwasser ergeben.

1) Klemmentemperatur 40°.

14.7.40
ab

Bilanz Nr. 2

Während der Bilanzzeit fiel 10 Minuten lang der Strom infolge einer Störung in Oppau aus. Alle Pumpen und Kompressoren blieben stehen, Temperatur und Druck gingen zurück. Solange wurde mit der Handpumpe verstärkt Frischöl + Abstreiferschweröl in den Teereingang gedrückt.

Gleichfalls während der Bilanzzeit wurde die Kohlebreipumpe 1 undicht und ging in Reparatur. Ab 15^{00} trat eine bleibende Druckdifferenz bis zu 100 atm zwischen Schlangeneingang und Ofen unten (M.P.) auf.

Durchsatz vor auf 6,0 kg Frischöl/Std.

Die jetzt ruhige Temperaturlage ließ dies möglich erscheinen.

15.7.40 Umgestellt auf Frischöl + Abstreiferschweröl 1:1 ohne Kontakt und kaltgefahren.

Die Druckdifferenz ließ ein Weiterfahren nicht zu.

Ofen 5 mal leergeschlammt, ging schlecht.

Das Ausfallen des Ofenrührers während des Stromausfalles am Vortage hatte wohl zum Absitzen des Kontaktes geführt. Auch im Ofenabschlamm I setzte sich trotz der vorhergehenden verstärkten Spülung noch Kontakt ab 1).

Die ersten Abschlamm-Mengen waren verhältnismäßig gering, was eine Schädigung des Ofens als nicht ausgeschlossen erscheinen ließ.

Mengen	I	II	III	IV	V
Ofen	7 430	7 620	8 110	8 480	8 410
Abscheider	1 620	1 950	1 000	1 250	1 850

16.u.17.7.40 Die Schlange zeigte nur geringe Volumenabnahme (1025 gegen 1050 ccm beim Einbau), dagegen schlechten Durchgang, d.h. es lag eine lokale Verstopfung vor. Diese dürfte die Ursache der Druckdifferenz gewesen sein. Sie ist zweifellos als die Folge anormalen Betriebsverhältnisse anzusprechen, z.B. des Stromaus-

1)

	Festes %	Asche, i.F %	a-Asphalt i.Öl %
Ofenabschlamm I	5,9	82,1	7,3
Kaltfahröl	1,9	32,8	9,7

Das Feste wurde mit Benzol + Alkohol (80:20) bestimmt, da die Ölbestandteile sich in reinem Benzol nicht lösten.

falles vom 14.7. oder einer örtlichen Überhitzung, vielleicht in Verbindung mit einer der dauernden Pumpenstörungen, jedenfalls aber nicht als das Produkt einer normalen stetig fortschreitenden Schlangenverkrustung, die nie derart lokal begrenzt ist. Die Schlange wurde ausgewechselt.

Der Übergang von der Breischlange zum Ofen war sauber.

Der Ausbau des Ofens zeigte geringe Krustenbildung am Rührer und Ofen unten und im unteren Ofendeckel in Menge von 60 g, hauptsächlich aus anorganischer Substanz [1] bestehend.

In der ersten Fahrperiode, in der zur Beheizung der Pumpen mit Mitteldruckdampf übergegangen wurde, und verschiedene Packungen mit Metallringen erprobt wurden, waren Störungen an den Breipressen an der Tagesordnung. Verschiedentlich mußte bei gleichzeitigem Ausfall beider Kohlebreipressen mit der Motorpumpe Abstreiferschweröl in den Teereingang gefahren werden unter Verzicht auf die Spülung in dem Ofen unten. Erst als die Kohlebreipressen wieder mit Niederdruckdampf beheizt wurden und die Temperatur der Ansauggefäße zurückgenommen wurde und gleichzeitig Weichpackungen für die Stopfbüchsen verwendet wurden, was an sich nur ersatzweise vorgesehen war, blieben die Pumpenausfälle in erträglichem Rahmen. Vielleicht sind die Metallpackungen zu abhängig von der Sorgfalt, die auf den Einbau verwendet wird.

18.7.40 Ofen drucklos angeheizt.

19.7.40 Ofen unter Druck: 600 atm, 8000 Ltr. Kaltgas über Dach entspannt.
Angefahren wurde wie am 30.6. und 1.7.40.
Durchsatz 6 kg Frischöl/Std. Kontakt und Bedingungen wie vor dem Abstellen am 15.7.40.
Abschlämmprozente 7 %.
Die Abschlämmprozente wurden diesmal niedriger gehalten als zuvor, um eine höhere Kontaktkonzentration im Ofen zu erhalten.

24.7.40
ab Bilanz Nr. 3.
Anschließend Kat. 6709 vor auf 0,8 %.
Die letzte Cl-Bestimmung am 22.7.40 hatte 14,0 g Cl... im Abwasser ergeben.

28.7.40
ab Bilanz Nr. 4.
Während der Anschließenden Reparatur an Kohlebreipressen 2...

29.7.40 Kat. 7509 zurück auf 0,75 %.
Das gute Aussehen des Abschlämmwassers schien dieses Kontaktersparung zu erlauben.

---

1) 79,0 % Festes, 75,3 % Asche i. Gs.

Kat. 6709 vor auf 0,9 %.

Die Chlorkorrosion war nach wie vor sehr stark.

Abschlammprozente zurück auf 2-7.

Die Kontaktkonzentration im Ofen sollte trotz der Verminderung der Frischkontaktzugabe aufrechterhalten bleiben.

Der Druck fiel zeitweilig auf 500 atm zurück, da der Ofen 325 undicht wurde.

Es wurde daraufhin vereinbart, vor die kleinen 600 atm-Öfen ein Rückschlagventil zu legen.

31.7.40 Kat. 6709 vor auf 1,0 %.

Die Chlorkorrosion war immer noch zu hoch.

2.8.40

ab Bilanz Nr. 5

3.8.40 Mit 0,4 % Kat. 7360 (aktive Tonerde + 55 g/Ltr. Molybdänoxyd) 50%ig kolloidal im Abstreiferschweröl anstelle des 7509.

Günstige Ergebnisse, die mit fest angeordnetem Kontakt in kleineren Öfen erhalten worden waren, ließen die Verarbeitung schwerer Öle und Teere mit regenerierbarem Kontakt in feiner Verteilung, aber hoher Konzentration wieder aktuell erscheinen. Zunächst sollte der Tonerde-Molybdän-Kontakt auf seine Aktivität in geringer Konzentration bei der Verarbeitung von Schwelteer geprüft werden. Die Molybdänkonzentration sollte der des Kontaktes 5475 (Grundo-Molybdän) annähernd entsprechen.

Der Ofen kotzte mehrfach über.

Da vorher und nachher der Stand sehr gut ging, schien es sich um einen Bedienungsfehler zu handeln.

6.8.40 Das Produkt wurde dunkel, obwohl der Stand das Gasilliren der Förderschnecke erkennen ließ. Die Störung ließ sich durch mehrmaliges Entschlammen des Abscheiders auf Gas und verstärktes Spülen der Förderschnecke und des Druckausgleichs zunächst beheben. Da jedoch eine danach auftretende Standstörung nicht zu beseitigen war, wurde zum Kaltfahren bei 22 mV umgestellt auf Frischöl + Abstreiferschweröl (1:1) ohne Kontakt.

Mit einer Feststoffkonzentration von nunmehr 36 % im Abschlamm schien die Grenze des Tragbaren überschritten zu sein.

Nach 5 Stunden Fahren mit der kontaktfreien Mischung war der Stand wieder in Ordnung. Daher umgestellt auf Einfüllmischung wie zuvor und hochgefahren.

9.40

ab Bilanz Nr. 6

Während der halben Analysenzeit waren aus Versehen die Rührwerke der Ansatzgefäße stillgelegt.

10.8.40 Kat. 6709 vor auf 1,1 %.

Die letzte Abwasseruntersuchung hatte mit 0,19 g/kg immer noch zu viel Chlor ergeben.

11.8.40 Zwischen Schlangeneingang und Ofen unten (M.P.) trat eine Druckdifferenz von 30 atm auf, die auch nach Umstellen auf Öl (Frischöl + Abstreiferschweröl 1:1) nicht verschwand. Daher wurde der Ofen kaltgefahren, 3 mal mit dem obengenannten Ölgemisch leergeschlammt, sowie anschließend je einmal mit Abstreiferschweröl und mit Mittelöl (ging gut), um die Kreischlange weitgehend zu säubern. Den Abschlamm-Mengen nach war der Ofen saube

Mengen	I	II	III	IV	V
Ofen	7 720	8 100	8 420	8 230	8 500
Abscheider	1 370	940	1 210	1 000	2 300

Wie beim letzten Abstellen am 15.7.40 enthielt der Ofenabschlam der Analyse 1) nach noch deutlich Kontakt.

12.-15.8.40 Der Ausbau ergab folgendes:

An der Förderschnecke des Abscheiders waren die drei dem Antrie benachbarten Ringe zugesetzt. Die Kruste enthielt 77,1 % Asche im Benzolunlöslichen, bestand also hauptsächlich aus Kontakt. Es bestätigt sich damit wieder, daß es nicht ratsam ist, mit der Restekonzentration im Abschlamm über 30 % hinauszugehen.

Ofen und Abscheider waren sauber.

Die Kreischlange hatte schlechten Durchgang und der Literung nach 455 ccm Inhalt gegen 970 ccm beim Einbau. Der letzte Untere Bogen vor dem Ausgang hatte dem Aussehen nach Übertemperaturen erfahren. Die Schlange wurde zersägt. Abgesehen vom Eingang und Ausgang war sie zu rd. 90 % mit schwarzem zerreiblichen Druck zugesetzt, sodaß die Literung ein noch zu günstiges Ergebnis vorgetäuscht hat . Auch der Belag der Schlange bestand zum großen Teil aus Kontakt, wie das nachstehende Untersuchungsresul tat zeigt:

	Spez.Gewicht	Benzolfestes %	Pyridinfestes %	Asche im Benzolfesten %
Schlange Eingang	2,521	87,0	77,6	77,7
" Mitte	2,196	85,6	77,8	63,6
" Ausgang	3,302	89,7	75,0	80,4

1)

	% Festes	% Asche im Festen	% a-Asphalt im Öl
Ofenabschlamm I	7,3	34,9	10,1
Kaltfahröl	4,5	6,4	9,4

Der Tonerde-Molybdänkontakt läßt sich demnach in der Sumpfphase nicht verwenden, da er im Vorheizer zum Absitzen neigt.

Da zunächst vermutet worden war, daß wieder wie am 15.7.40 nur eine lokale Verengung der Schlange vorläge 1), die durch eine örtliche Überhitzung entstanden sei, wurde das Luftbad auseinandergenommen. Im inneren Gehäuse lag sehr viel zerriebenes Isoliermaterial. Im unteren äußeren Heizkreis fand sich eine größere Menge abgesplittertes Eisenoxyd. Die Heizkreise des Luftbades waren sämtlich in Ordnung. Den Anlauffarben nach ist die Bodenheizung gelegentlich auf besonders hohe Temperaturen gefahren worden. Die Möglichkeit örtlicher Überhitzungen war damit an sich gegeben, wenn z.B. die Bodenheizung besonders hoch belastet wurde oder im unteren äußeren Heizkreis das Eisenoxyd einen Erzschluß verursachte und gleichzeitig der Druck im Luftbad den Luftkreislauf und damit den Wärmeausgleich stellenweise unterband. Vor dem 15.7. und vor dem 11.8.40 lagen das obere B- und L-Element 1 mV tiefer als die übrigen B- und L-Elemente, was auf Störungen des Luftkreislaufes schließen lassen könnte.

Während auch im vorliegenden Falle an der Schädigung der Bretschlange eindeutig der Kontakt die Schuld trug, so wurden doch vorsichtshalber die Höchsttemperaturgrenzen für die B-, L- und M-Elemente des Luftbades auf 24,5 mV (bisher 26 mV, B und L 25 mV), für S_4 auf 23 mV (bisher 24 mV) heruntergesetzt.

Der Ofen erhielt ein neues Luftbad und eine neue Bleischlange.

In Modellversuchen hatte sich eine neue Rührerart, die anstelle der bisher verwendeten Ringscheiben Siebscheiben mit 2 mm-Bohrungen aufweist, als für die Gasverteilung erheblich vorteilhafter gezeigt. Sie sollte nunmehr im Ofenversuch geprüft werden. Die Umdrehungszahl des Rührers wurde auf 52/Min. erhöht, da den Modellversuchen nach die Wirkung der Siebscheiben erst in der Nähe von 60 U/Min. richtig zur Geltung kommt.

16.8.40 Ofen drucklos angeheizt.

17.8.40 Ofen unter 600 atü, 5000 Ltr. Nullgas über Dach. Bei 10 mV mit Einlauf P 1376 vom 5.6.40 + Abstreiferschweröl 1:1 + 15 % 7509 B + 1,0 % 6709. Durchsatz 4 kg/Std.

Durch die Änderungen des Anfahrens sollte der Rührer geschont werden.

Spülung der Förderschnecke während des Anfahrens mit 100 g/Std. Abstreiferschweröl.

Die Schnecke sollte gegen das Zugehen infolge der hohen Kontaktkonzentration gesichert werden.

Bei 18 mV umgestellt auf P 1376 + 5 % 7509 + 1,1 % 6709.

18.8.40 Bei 22,5 mV umgestellt auf P 1376 + Abschlamm 1 : 0,5 + 0,75 % 7509 B + 11 % 6709.

Damit wurde dieselbe Mischung gefahren wie vor dem 11.8.40.

Primärdurchsatz 6,0 /Std., alles übrige wie vor dem Abstellen. Der Ofen ging hoch auf 28 mV.

1) Das Element B_3 schrieb vorher zeitweise höher als S_4.

Augenscheinlich rührte die jetzt höhere Temperaturempfindlichkeit des oberen Ofenteils von dem neuen Rührer her, der in der Nähe des Ofenausgangs eine Pulsationszone bohrt.

An Motorpumpe 1 (Ofen unten) 200 atm Überdruck, der durch Spülen mit der Handpumpe durchgerissen wurde.

Möglicherweise besteht ein Zusammenhang dieser Störung mit dem Hochgehen des Ofens.

19.8.40 E 6 von Ofen hoch auf 27 mV.

Vermutlich ist die gegen früher gesteigerte Temperaturempfindlichkeit im oberen Teil des Ofens eine Auswirkung des neuen Rührers.

20.8.40 E 6 von Ofen hoch auf 26 mV.

21.8.40 Standstörung und Kotzen des Abscheiders, wurde durch Entschlammen des Abscheiders auf Gas und durch verstärktes Spülen von Förderschnecke und Druckausgleich behoben.

Ursache der Störung war zu starke Eindickung des Abschlammes, da seitweise kein Neuabschlamm anfiel.

22.8.40 Zwischen Schlangeneingang und Ofenkopf wurde ein Kolbendifferenzmanometer angeschlossen.

Es sollte die Möglichkeit geschaffen werden, ein allmähliches Zugehen der Schlange am Anwachsen der Druckdifferenz zu erkennen. Zunächst wurde sie von gelegentlichen Staunungen abgesehen zu 0,5 atm abgesehen zu unter 0,1 atm gemessen.

23.8.40 Abschlammprozente vor auf 5-10.

Die bisherigen Grenzen 2 - 7 % konnten nur unter dauernder Gefahr des Hochgehens des Ofens eingehalten werden. Außerdem sollte einem Ansteigen des Feststoffgehaltes auf mehr als 30 % vorgebeugt werden.

Mehrfach überschritt das Ofenelement E 6 die 25 mV-Grenze, wobei der Unterschied zu E 5 bis zu 1 mV ausmachte.

Die Druckdifferenz von 0,1 atm verschwand, die Eingangswaage schrieb schmaler und gleichzeitig ging die Temperaturdifferenz E_4/M_1 von 1,6 auf 1,3 mV vorübergehend zurück. Wahrscheinlich hatte sich in der Schlange eine kleine Kruste gebildet. Der Grund hierfür ist nicht erkennbar.

24.8.40

ab Bilanz Nr. 7

27.8.40 Kat. 6709 zurück auf 1,0 %.

Es soll nochmal versucht werden, mit weniger Neutralisationskontakt auszukommen, da das Abwasser nur noch Spuren Öl enthält.

Differenzmanometer abgehängt.

Die Zuleitung vom Schlangeneingang her war schon bei [illegible] stopft.

29.8.40
ab

Bilanz Nr. 6

Der Ringscheibenrührer hatte den Ofen oben in derartig unruhige Temperaturlage gebracht, daß es notwendig wurde, die Ofentemperatur zurückzunehmen.

30.8.40 Ofen ging hoch auf 30 mV.
Das Produkt zeigte wieder Anzeichen von Chlorkorrosion.
Es ist also notwendig, mindestens 1,1 % 6709 zuzugeben.

31.8.40 Umgestellt auf Frischöl + Abstreiferschweröl 1:1 und kaltgefahren, da der Versuch beendet werden sollte.

1.9.40 Ofen 3 mal abgeschlammt, ging gut. Die Mengen waren unzureichend, der Abschlamm enthielt viel Asche 1).

	I	II	III
Ofen	6 980	6 900	7 050
Abscheider	1 740	1 020	1 800

2.9.40 Der Ausbau ergab, daß die Bohrungen der Siebscheiben sich großenteils zugesetzt hatten. Auf einzelnen Scheiben hatte sich Kontakt in bis zu 10 cm hohen lockeren Schichten abgesetzt. Der Ringscheibenrührer ist also für die Sumpfphase unbrauchbar.
Die Breischlange wurde ausgebaut und zu 875 ccm gegen 1000 ccm beim Einbau gelitert.

1)

	% Festes	% Asche i. F.	% a-Asphalt im Öl
Ofenabschlamm I	8,7	42,3	12,2
Kaltfahrt	8,9	8,7	10,4

Versuchsergebnisse.

I. Mit Grude-Eigen-Titan-Kontakt.

1.) Mit Durchsatz 0,61.

Bilanz 1 und 2.

Bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 471° mit 1 % Kontakt wurde die Leistung 0,51 bei 10,4 % Vergasung erhalten. Der Asphaltabbau erreichte hier wie in allen übrigen Bilanzen, ausgenommen Nr. 7 und 8, mit über 99 % ausgezeichnete Werte. Diesen Ergebnissen nach erschien eine Steigerung des Durchsatzes möglich.

2.) Mit Durchsatz 0,735.

Bilanz 3.

Durch den Übergang zu höherem Durchsatz und bei etwas höherer Temperatur (473°) stieg die Leistung, wie zu erwarten, auf 0,61. Die Vergasung und der Asphaltabbau blieben gleich. Der Anfall von Neuabschlamm nahm auf 8,5 % vom Frischöl zu.

Bilanz 4.

Eine weitere Temperatursteigerung auf 474° erbrachte eine geringfügige Erhöhung der Leistung auf 0,62, Abfall der Neuabschlammgewinnung auf 6,75 und vermutlich keine wesentliche Änderung der Vergasung[1]. Die Ölausbeute in % vom Frischöl stieg von 83,4 auf 85,1. Eigenartigerweise wurde trotz steigender Reaktionstemperatur der Anteil des Schweröls am Ölgewinn etwas höher gefunden.

Vergleich der Eigenschaften des Anfalls.

Die Erhöhung von Durchsatz und Temperatur (Bilanz 4 gegen 2) läßt schwerere Öle entstehen. Die Benzine wiesen einen höheren Anilinpunkt II auf, d.h. das Naphthenain ist paraffinisch. Die Fraktion -135° zeigte einen höheren Klopfwert. Der Elementaranalyse nach waren alle Öle - 325° reicher an Sauerstoff und H-ärmer, während die Schweröle kaum Unterschiede hatten. Die KW-Vergasung enthielt mehr Äthan und Ungesättigte, dafür weniger Buten. Der für Bilanz Nr. 2 bestimmte Gehalt der Abgase an iso-Butan erscheint fragwürdig, zumal die Werte der Bilanz 4 durch die Bilanz 8 bestätigt werden, sodaß über den Einfluß der Fahrbedingungen auf die Iso-Butan-Gewinnung Schlüsse nicht zu ziehen sind.

---

1) Der Wert der Bilanz 4 mit 9,9 % ist verglichen mit den Nachbarwerten zu niedrig. Die Entwicklung der Gasdichtedifferenz bestätigt dies.

Bilanz 5.

Die Kontaktzugabe wurde auf 0,75 % vom Frischöl herabgesetzt und gleichzeitig die Temperatur auf 476° erhöht, was den Abschlammanfall noch etwas sinken ließ. Die Leistung stieg hierdurch noch ein wenig (auf 0,63) und die Vergasung erhöhte sich auf 10,7 %, während die Spaltung (Anteile -325° im Ölgewinn) noch etwas abnahm.

II. Mit Tonerde-Molybdän-Kontakt.

Bilanz 6.

Der in der Gasphase erprobte Tonerde-Molybdän-Kontakt 7360 sollte in der Sumpfphase geprüft werden. Die zugegebene Menge (0,4 %) enthielt ungefähr soviel Molybdän, wie 1 % des üblichen Grunde-Molybdän-Kontaktes 5475. Obwohl nur bei 471° gefahren wurde, zeigte sich deutlich die überlegene Hydrieraktivität des Molybdäns. Die Leistung stieg auf 0,64, die Ölausbeute auf 87,5% vom Frischöl, die Vergasung lag mit 8,6 % besonders niedrig, ebenso wie der Anfall an Neuabschlamm mit 3,6 %. Leider erwies sich der rein anorganische Kontakt dadurch als unbrauchbar für die Sumpfphasehydrierung des Teeres, daß er sich im Vorheizer absetzte. Auch im Abscheider wurden Verkrustungen gefunden, die hauptsächlich aus Kontakt bestanden.

III. Mit Siebscheibenrührer.

Bilanzen 7 und 8.

Ein Ofenrührer, der anstelle der üblichen Ringscheiben Siebscheiben besitzt, hatte den normalen Rührer in Modellversuchen bei Umfrehungszahlen in der Nähe von 60 durch bedeutend bessere Gasverteilung übertroffen. Bei seiner Verwendung im Hydrierversuch wurden in jeder Hinsicht ungünstige Resultate erhalten. Wie die außerordentliche Temperaturempfindlichkeit des Ofens im oberen Teil bereits während des Versuches vermuten ließ, verstopften sich die Bohrungen der Siebscheiben und auf den Scheiben setzte sich der Kontakt in bis zu 10 cm dicken Schichten ab. Diese Rührerform ist also für den 10-Ltr.-Ofen nicht verwendbar.

Besondere Beobachtungen.

A Chemisch.

Der mit 0,6 % außerordentlich hohe Chlorgehalt des Teeres wirkt sich zwar hydriermäßig nicht ungünstig aus, verlangt aber andererseits die Zugabe der großen Menge von 1,1 % Na_2S.

Dem nicht allzu hohen Festenabbau nach zu schließen, besteht das organische Unlösliche des Teeres zum großen Teil aus Flugstaub.

Über das Verhalten des Heißteeres bei der Aufheizung ist folgendes zu bemerken:

Das Zugehen der Breischlange am 11.8.40 ist auf den Kontakt zurückzuführen. Die Volumenabnahme der Schlangen, die am 16.7. und 2.9.40 ausgebaut wurden, lagen mit 2,5 % bezw. 12,5 % nach 14 Tagen an sich nicht anormal. Allerdings war die erste Schlange lokal verengt, und überdies war die Versuchsdauer von rd. 2 Wochen für eine einigermaßen zuverlässige Beurteilung der Schlangenverkrustung zu kurz. Auch stieg die Temperaturdifferenz S_4/M_1 während 13 Tagen (18.8.-30.8.) um 0,9 mV, also ziemlich rasch. Es ist somit mit einer gewissen Temperaturempfindlichkeit des Teeres entsprechend seiner Entstehungsart zu rechnen. Indessen ist anzunehmen, daß er sich unter geeigneten Bedingungen wie ausreichender Strömungsgeschwindigkeit und Vermeidung von Überhitzungen im Vorheizer störungsfrei verarbeiten lassen wird. Der verhältnismäßig hohe Sauerstoffgehalt des Heißteeres wird vermutlich ein Anspringen des Ofens auch bei nicht zu hohen Aufheiztemperaturen ermöglichen.

Das aus dem Heißteer gewonnene Schweröl entspricht weder in der Viskosität noch im Stockpunkt, mit + 15° außerordentlich hoch liegt, den Anforderungen an ein typgerechtes Heizöl. Die Verdünnung mit sehr viel Mittelöl (40:60) ändert zwar die Viskosität in der gewünschten Weise, genügt jedoch nicht, den Stockpunkt unter 0° herunterzudrücken, sodaß die Entparaffinierung des Öles, das rd. 2,5 % Paraffin enthält, erforderlich erscheint.

B. Apparativ.

Für die Stopfbüchsen der Brotpressen haben sich bei diesen Versuchen nur Weichpackungen bewährt, während Metallpackungen besonders bei sicher Beheizung der Pumpenkörper und der Ansaugge- fäße mit Mitteldruckdampf anstelle von Niederdruckdampf versagten Weichpackungen haben sich bis heute insbesondere für das Pumpen von Teeren als vorteilhafteste Packungsart erwiesen.

Tabellenverzeichnis.

Tabelle	1	Bilanzen
"	2	Eigenschaften des Frischöls
"	3	Untersuchungen des Leichtbenzins
"	4	" " Schwerbenzins
"	5	" " Mittelöls
"	6	" " Schweröls
"	7	Heizöluntersuchungen
"	8	Elementaranalysen und Heizwerte vom Anfall
"	9	Elementarbilanzen
"	10	Paraffingehalte
"	11	Verteilung des als KW vergasten C
"	12	iso-Butangehalte
"	13	Organisch gebundener Schwefel in Abgasen
"	14	Im Abwasser gelöste Stoffe
"	15	Phenolzerlegung
"	16	Asphaltzerlegung
"	17	Schwelausbeuten
"	18	Schwelgasanalyse.

Tabelle 1

Bilanzen

Vom Fahren von P 1376 von 6.6.40 auf Schwerölübernahme bei 600 atm Druck:

Bilanz-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Ofen	411	411	411	411	411	411	411	411
Tag 1940	10.7.	14.7.	24.7.	28.7.	2.8.	9.8.	24.8.	29.8.
Schicht	a+b	a+b	a+b	a+b	a+b	a+b	a+b	a+b
Betriebsstunden	249	345	129	225	345	513	179	299
Kontakte kolloid im Schweröl % auf Frischöl, 7509 B Ch 12[1] %	1,0	1,0	1,0	1,0	0,75	—	0,75	0,75
7360 [2] %	—	—	—	—	—	0,4	—	—
6709 [3] %	0,3	0,5	0,5	0,8	1,0	1,0	1,1	1,0
Rückführung: Frischöl:Abschlamm	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5
Fahrbedingungen:								
Temp. °C Schlange	426	415	451	460	429	454	434	435
Ofen	471	471	473	474	476	471	471	472
Abstreifer	460	458	461	471	464	459	459	464
Durchsatz: kg Frischöl/ l Ofenvol./Std.	0,61	0,61	0,735	0,732	0,740	0,734	0,736	0,737
Gas cbm/kg Frischöl	2,09	2,36	2,32	2,43	2,40	2,35	2,41	2,35
Umdrehungszahl des Ofenrührers Min.	38	38	38	38	38	38	52	52
Art des Ofenrührers	mit Ringschreiben						mit Siebscheiben	

1) Crude-Eisen-Titan
2) Tonerde-Molybdän
3) Na_2S, Sulfigran

Tabelle 1c

Bilanzen (Fortsetzung).

Abbaubilanz.

Bilanz-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Rohbilanz aus/ein %	99,1	98,5	98,4	98,9	99,-	97,8	99,02	99,01
Ausbeute aschefrei, auf wasser- u. aschefreies Frischöl + H_2-Verbrauch %	98,1	97,0	97,1	97,7	98,0	99,5	98,0	98,1
prakt. Ölgewinn -(31 + M1 + S'Öl)-Leistung kg/Ltr.Of.Vol./Std.	0,507	0,508	0,610	0,623	0,627	0,639	0,617	0,613
prakt. Ölgewinn auf Reinfrischöl %	83,4	84,2	83,4	85,2	85,1	87,5	84,2	83,6
darin Benzin -135° %	7,9	8,0	6,4	6,8	6,3	6,2	6,4	5,2
" 135-200° %	7,2	6,3	5,6	5,5	4,7	4,1	4,4	6,2
Mittelöl 200-325° %	44,6	48,7	50,8	49,0	48,2	46,9	45,5	42,-
Schweröl über 325°%	40,3	37,0	37,2	38,9	40,8	42,8	45,7	46,2
Gasbenzin in Gesamtbenzin -200° %	13,6	14,0	12,3	10,0	11,6	12,6	15,5	12,1
Vergasung auf pr.Ölgew. + Verg. %	10,4	10,3	10,3	9,9	10,7	8,6	10,4	11,5
Vergasteg C auf C des Frischöls %	10,0	9,9	9,8	9,6	10,5	8,5	10,1	11,2
davon als CO_2 %	1,7		1,5	1,5	0,7	1,7	1,3	0,8
" " CO %	4,7	2,8	4,6	5,4	5,8	4,3	7,6	7,2
Asphaltabbau %	99,5	99,6	99,4	99,2	99,4	99,9	98,7	98,3
Abbau des org. Restes %	74,3	72,0	27,6	62,1	40,0	10,3	48,3	31,0
Feinschlamm auf Frischöl %	7,1	6,3	8,5	6,75	5,8	3,6	9,6	8,3
Schwelöl auf Reinfrischöl %	5,3	4,6	5,9	4,5	3,6	2,1	[illegible]	5,7
Wasserneubildung auf Frischöl %	6,1	5,2	4,3	4,0	3,6	5,1	4,2	3,9
Aschebilanz aus/ein %	38,4	39,5	53,0	38,8	36,9	26,9	39,0	45,0

1) Die Abstreiferanzüge wurde entsprechend korrigiert.

Tabelle 1 b

Bilanzen (Fortsetzung)

Analysen des Anfalls

Bilanz-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Abstreifer + Schwelöl								
Spez. Gewicht/20°	0,964	0,963	0,977	0,978	0,984/30°	0,974	0,986	0,988
darin % - 200°	11,6	11,1	9,5	9,9	8,9	8,3	9,3	9,1
" % 200-325°	42,0	45,6	47,5	45,7	45,3	44,8	41,2	40,0
Abschlamm								
Spez. Gewicht/20°	1,034	1,036	1,038	1,046	1,068	1,029	1,072	1,066
% Festes	18,3	23,4	22,1	24,9	29,2	32,0	18,5	25,3
% Asche im Festen	43,4	47,0	48,2	52,3	53,9	41,5	59,5	58,7
im Öl: % - 325°	25,3	25,9	24,4	20,9	18,8	27,1	19,0	21,9
" ": % s-Asphalt	1,7	1,7	2,0	3,2	3,0	0,5	3,5	5,8
Abschlammnote	160	160	160	140	180	190	190	170

Tabelle 2.

Eigenschaften des Frischöls

F 1376 v. 6.6.40

Spez. Gewicht	1,088/100°	
Wasser	0,3 %	
Festes	1,8 %	(Tetralin-Kresol 80:20)
	1,2 %	(Benzol + Alkohol 80:20)
Asche	0,5 %	im Ganzen (Überwi .ll Fe)
Asphalt	20,5 %	im Ganzen (
Paraffin	1,6 %	im Ganzen (Holde) (Erst.-Punkt + 53,5°C)
Na_2O	0,18 %	
NH_3	0,017 %	
Krä - Sa	+ 50,5°	
Gew. Engler 198 - 325°	5,3 %	
- 350°	11,8 %	

Bei 345° setzte leichtes Kracken ein

Vakuumkurve [1] : (27 mm)

128 -225°	2,3 %	
-275°	17,1 %	spez. Gew. 1,088/60°
-325°	50,7 %	" " 1,052/90°
R	98,6 %	

Elementar lyse: (aschefrei) :

C	83,19 %
H	7,39 %
O	8,20 %
N	0,98 %
S	0,23 %
H disp.	7,39 %
Cl gesamt	0,61 %
Cl wasserlöslich	0,27 %

Asphaltzerlegung s. Tabelle 16.

1.) Von Anfang bis Ende der Destillation bildeten sich gelbe Dämpfe.

Tabelle 3.

Untersuchungen des Leichtbenzins -135°.

Zu Bilanz-Nr.		2	4	8
Benzin a. Abstreifer -135° + Pentan		251 : 84	284 : 61	185 : 66
Rohbenzin: spez. Gew./20°		0,718	0,720	0,726
Anilinpunkt °C		+ 43,5	+ 40,5	+ 38
Phenole %		1,0	1,4	1,2
Raffination:		Entphenoliert mit 1x10% H_2SO_4 (10%ig) raff. 1:1 mit NaOH + 0,1% S behandelt u. über Gasöl redest.	Entphenoliert mit 1x10% H_2SO_4 (10%ig) raff. 1:1 mit NaOH + 0,1% S behandelt u. über Gasöl redest.	Entphenoliert mit 1x10%H_2SO_4 (10%ig) raff. 1:1 mit NaOH + 0,1% S behandelt u. über Gasöl redest.
Raffinationsverlust Vol. %		0,5	1,0	0,7
Destillationsverlust Gew. %		3,7	12,0	8,7
Raffinat				
Farbe		hell	hell	hell
Spez. Gew./20°		0,712	0,714	0,716
Anilinpunkt I °C		43,8	42,0	40,5
" Ia °C		45,0	43,6	41,4
" II °C		54,0	54,5	53,5
Jodzahl		24,2	47,6 ?	
Cu Streifen		schwache Anlauffarben 3	gut Anlauffarben	Anlauffarben
Cu-Schale mg				
Doktortest		negativ	negativ	negativ
H_2SO_4-Test		< 2	< 2	< 2
ASTM-Siedekurve:				
40-50°	%	2,5	2,5	2,5
-60°	%	8,0	9,0	5,0
-70°	%	25,0	23,0	17,0
-80°	%	43,5	39,5	38,0
-90°	%	63,5	59,0	59,0
-100°	%	78,5	75,0	75,5
-110°	%	89,0	86,0	85,5
-120°	%	94,5	93,0	91,0
-130°	%	96,5	96,0	94,5
-135°	%	—	97,0	95,5
Ende °C /	%	138/98,0	142/98,0	140/97,0
+ Rückstand	%	99,5	99,5	98,5
Fraktion 80-100°: spez. Gew./20°		0,719	0,718	0,720
" " - " : Anilinpunkt °C		41,5	39,5	38,5
Fraktion 110-140°: spez. Gew./20°		0,750	0,750	0,751
" " - " : Anilinpunkt °C		38,6	36,8	34,2
Zusammensetzung:				
Paraffine	%	42	39,0	37
Naphthene	%	4	44,0	45
Aromaten	%	8,5	12,0	12
Ungesättigte	%	1,5	1,0 ?	1
Klopfwert: Motor Methode		72,5	72,8	69
M.M. + 0,12% Pb				

Tabelle 1.

Untersuchungen des Schwerbenzins 135-200°.

Zu Bilanz-Nr.	2	4	8
Benzin a. Abstr. 135-200°			
Rohbenzin, Spez.Gew./20°	0,855	0,863	0,869
" Anilinpunkt °C	+ 24,5	+ 21,0	+ 17,2
" Phenole %	24,8	21,3	28,1
Raffination	Entphenoliert 1 x mit 10% H_2SO_4 (10%ig) raff., 1:1 mit NaOH + 0,1% S behandelt und über Gasöl red.	Entphenoliert 1 x mit 10% H_2SO_4 (10%ig) raff., 1:1 mit NaOH + 0,1% S behandelt und über Gasöl red.	
Raffinationsverlust Vol.%	0,8	1,0	
Redestillationsverlust Gew.%	14,0	8,5	
Raffinat:			
Farbe	hellgelbstichig		
Spez.Gew./20°	0,804	0,804	
Anilinpunkt I °C	+ 28,4	+ 25,5	
" Ia °C	29,4	28,2	
" II °C	61,0	63,8	
Jodzahl	26,8	-	
Cu Streifen.	schwaches Anlauf-farben	-	
Doktortest	schw. positiv		
ASTM Siedekurve:			
- 140° %	6,0	2,5	
150 %	25,5	18,5	
- 160° %	46,0	44,5	
170° %	64,0	64,5	
180° %	79,0	80,5	
190° %	88,0	89,5	
200° %	92,5	94,0	
210° %	95,5	96,0	
Endpunkt °C / %	218 /98,0	217/97,5	
Rückstand	99,5	99,5	
Fraktion 150-160°: Spez.Gew./20°	0,804	0,802	
" " : Anilinpunkt °C	+ 27	+ 24,2	
Zusammensetzung:			
Paraffine %	37	48	
Naphthene %	20	12	
Aromaten %	23,5	36	
Ungesättigte %	1,5	4	
Klopfwert: Motor-Meth.	55,8	56,5	

Tabelle 5.

Untersuchungen des Mittelöls.

Zu Bilanz-Nr.	2	4	8
Abstreifer >200° + Schweröl	95,3 : 4,7	94,9 : 5,1	93,3 : 6,7
davon Mittelöl - 325°:	48,6 %	49,0 %	43,2 %
Spez. Gew./20°	0,954	0,960	0,968
Phenole	13,7 %	18,4 %	11,2 %
ASTM-Siedekurve			
Siedebeginn °C	205	208	215
- 225° %	7,0	6,8	—
- 250° %	31,4	40,2	28,0
- 275° %	55,4	61,7	54,3
- 300° %	76,1	82,1	78,9
- 325° %	90,1	94,8	92,4
- 350° %	98,1	332/98,8	345/98,4
+ Rückstand	99,9	99,8	99,9
Mittelöl entphenoliert:			
Spez. Gew. / 20°	0,932	0,936	0,939
Anilinpunkt ber.	- 2°	- 5,9°	- 17,0°
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	9 %	10,0 %	10,5 %
Fraktion 210-230°: Spez. Gew./20°	0,885	0,900	—
" " " : Anilinp. ber.	+ 1	- 7,0	—
Fraktion 240-270°: Spez. Gew./20°	0,920	0,922	0,930
" " " : Anilinp. ber.	- 2°	- 5,0°	15,0
Fraktion 280-320°: Spez. Gew./20°	0,947	0,952	0,958
" " " : Anilinp. ber.	- 3°	- 5,0°	16,0

Tabelle 6.

Untersuchungen des Schweröls.

Bilanz-Nr.	2	4	8
Schweröl 325° im Abstreifer + Schwelöl: %	51,3	50,8	56,6
Spez. Gew./50°	1,028	1,03[illegible]	1,042
Vakuumkurve mm	20	22	21
- 225°: Gew.-%	28,3	25,7	22,5
Spez. Gew./40°	1,000	1,012	1,017
Aussehen	rotgelb flüssig	rotgelb flüssig	rotgelb flüssig
- 275°: Gew.-%	80,6	77,0	81,6
Spez. Gew. /60°	1,020	1,030	1,036
Aussehen	gelb dickflüssig	gelb dickflüssig	gelb dickflüssig
- 325°: Gew.-%	94,3	95,6	95,7
Spez. Gew./90°	1,044	1,04[illegible]	1,058
Aussehen	dunkelgelb, fest	dunkelgelb, fest	gelb, fest
+ Rückstand: Gew.-%	99,8	99,8	99,9
Aussehen	dunkelbraun	schwarzbraun	schwarzbraun

Tabelle 7.

Heizölunterauchungen 2)

Zu Bilanz-Nr.		2	3	4	5	6
Schweröl über 325° aus Abstreifer Schweröl hergestellt von			techn. Dest.	Labor	techn. Dest.	Labor
spez. Gewicht/20°			1,049	1,057	1,061	1,063
Stockpunkt	°C		+ 19	+ 14	+ 11	+ 19
Flammpunkt	"		175	184	182	184
Brennpunkt	"		—	233	225	232
Koksteat	%		0,84	0,7	—	0,43
s-Asphalt	"		1,5	2,3	—	1,8
Asche i. Ganzen	"		—	0,06	—	0,006
Satzfrei bei 0°			nein			
Viskosität	°E/50°		7,5	15,4	13,8	20,7
	°E/80°		2,1	2,8	2,6	3,1
Schweröl + Mittelöl hergestellt von		techn. Dest.	techn. Dest.	Labor		Labor
Mischungsverhältnis		66,5:33,5	entpara.: 68:32 1)	60:40		53,5:46,5
spez. Gewicht/20°		1,011	1,022	1,035		1,021
Stockpunkt	°C	+ 12	- 15	+ 2		+ 1
Flammpunkt	"	—	—	120		115
Brennpunkt	"	—	—	135		135
Koksteat	%	—	—	0,46		0,21
s-Asphalt	%	—	—	1,6		0,6
Asche i. Ga	%	—	—	0,02		0,004
Satzfrei bei 0°		nein	ja	nein		nein
Viskosität	°E/20°	12,5	12,3	12,4		12,4
	°E/50°	2,2	2,3	2,3		

1) schweres Mittelöl = 76 % des Originalmittelöls.

2) Über Heizöleigenschaften des rohen und des entparaffinierten Mittelöles s. Zusammenstellung 19 6471 Sfm v. 8.12.41 „Untersuchung von Abstreifermittelöl und -Schweröl als Heizölkomponenten".

Tabelle 8

Elementaranalysen und Heizwerte vom Anfall.

Bilanz-Nr.	Benzin - 135°		Benzin 135/200°		Mittelöl		Schweröl			Mittelöl + Schweröl 40:60	Schwelrückstand 1)	
	2	4	2	4	2	4	2	4	15.8.40	4	2	4
% C	85,27	85,45	84,95	84,60	86,87	86,45	88,50	88,40	88,29	87,12	93,70	90,30
% H	14,70	14,40	11,48	11,44	10,01	9,76	8,44	8,46	8,84	9,08	2,43	1,87
% O	0	0	3,21	3,62	2,63	3,04	2,36	2,34	—	3,02	1,67	3,75
% N	0,15	0,21	0,33	0,31	0,44	0,70	0,58	0,71	—	0,69	1,90	0,92
% S flücht.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,30	3,16
% S gesamt	0,03	0,04	0,032	0,03	0,047	0,05	0,12	0,09	0,053	0,094	1,19?	6,82
% Cl	0,003	0,01	0,005	0,01	0,046	0,019	0,049	0,044	—	—	1,27?	9,07
U.Heizwert Cal.	—	—	—	—	—	—	—	—	9240	9169	—	—

1) Wasser- und aschefrei.

Tabelle 9.

Elementarbilanz

zu Bilanz Nr.2

g/Std.

	C	H	O	N	S	Cl
Frischöl	4222,2	379,0	390,5	54,0	13,8	11,1
Kontakt 7509 B	—	—	—	—	3,7	—
Kontakt 6709	—	—	—	—	10,4	—
Eingangsgas (H gerechnet)	22,5	215,5	8,2	—	—	—
Gesamteingang	4244,7	594,5	398,7	54,0	27,9	11,1
Benzin -135° + Gasbenzin	286,0	49	0	0,5	0,1	—
Schwerbenzin 135-200°	225,0	30	9,0	0,9	0,1	—
Mittelöl	1762,5	202,4	53,4	8,6	1,0	1,0
Schweröl	1359	129,3	36,7	9,2	1,6	0,8
Abwasser	3,3	40,4	272,8	31,1	14,7	9,5
im Wasser aus dem Kl. Abstreifer	0,5	0,5	0,6	1,6	0,7	
Gas im Produkt gelöst	20,5	4,3	—	—	—	—
Ofengas	394	100	18,3	—	—	—
Abstreifergas	115,6	32	2,0	0,4	3,2	—
Abschlammgas	17	4,0	1,7	0,5	—	—
Schwelrückstand	60	1,5	1,1	1,2	5,3	19,8
Schwelwasser	—	0,4	3,1	—	—	—
Schwelgas	1,3	0,7	—	—	—	—
Gesamtausgang	4244,7	594,5	398,7	54,0	27,9	31,1
% Aus/Ein der unkorrigierten Bilanz	102,2	—	87,3	93,1	62,3	40,5

Tabelle 9a.

Elementarbilanz

zu Bilanz Nr. 4

g/Std.

	C	H	O	N	S	Cl
Frischöl	4933,4	443,0	455,5	63,0	16,1	36,3
Kontakt 7509 B	---	---	---	---	4,2	---
Kontakt 6709	---	---	---	---	19,5	---
Eingangsgas (H gerechnet)	27,6	220,1	15,2	---	---	---
Gesamteingang	4961,0	663,1	470,7	63,0	39,8	36,3
Benzin - 135° + Gasbenzin	295,0	49,7	---	0,7	0,1	0,03
Schwerbenzin 135-200°	226,0	30,4	9,7	0,8	0,1	0,03
Mittelöl	2127,9	240,2	74,8	17,2	1,3	0,5
Schweröl	1730,0	165,5	45,9	14,0	1,7	0,9
Abwasser	3,1	44,8	300,3	27,2	21,6	1,0
im Wasser aus dem kleinen Abstreifer	0,5	0,5	0,6	1,6	0,7	---
Gas im Produkt gelöst	17,3	3,7	---	---	---	---
Ofengas	371,7	97,9	15,3	---	---	---
Abstreifergas	102,8	22,9	6,1	0,6	2,6	---
Abschlammgas	19,6	4,7	0,4	0,2	---	---
Schwelkoksstand	65,4	1,4	2,7	0,7	11,7	33,6
Schwelwasser	---	0,5	4,3	---	---	---
Schwelgas	1,7	0,9	---	---	---	---
Gesamtausgang	4961,0	663,1	468,7	63,0	39,8	36,3
% Aus/Ein der unkorrigierten Bilanz	100,8	---	76,7	84,6	66,7	37,0

Anhang zu der Tabellen 9.

Die Elementarbilanzen wurden wie folgt korrigiert:

Da Fehler nicht zu erkennen waren, wurde die C-Bilanz durch prozentual gleichmäßige Änderung der Eingangsposten abgestimmt.

Die O-Bilanz wurde wie üblich durch Erhöhung der Abwasserausbeute berichtigt.

Die H-Bilanz wurde durch Änderung des NH_3 im Abwasser zum Stimmen gebracht.

Die S-Bilanzen stimmen mit rd. 65 % nicht besonders gut. Es wurde die Annahme gemacht, daß der im Ausgang fehlende Schwefel je zur Hälfte dem S im Schwelrückstand und dem H_2S im Abwasser zuzuschlagen ist.

Die Cl-Bilanzen sind nicht zuverlässig, da sie nur zu 40 % aufgehen. Der Cl-Gehalt der Öle ist hinreichend genau bestimmt, da das Abwasser durch Analysen der Nachbartage bestätigt. Deshalb wurde angenommen, daß das fehlende Cl als NaCl in den Schwelrückstand gegangen ist. Diese Vermutung ist allerdings nicht bestätigt.

Spätere Versuche [1] unter Verwendung von Chlor als Kontakt haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß der größte Teil des Cl als schwerkondensierbarer HCl- bezw. NH_4-Cl-Nebel mit dem Ofengas fortgetragen wird.

1) Zusammenstellung 20 2891 Hu v. 8.5.42 (P 1416 ges. auf S'Cl).

Tabelle 10

Paraffingehalte (Bolde)

zu Bilanz Nr. 2

	% Paraffin im Öl
Frischöl	1,6
Produkt + Schwelöl 1)	1,1
Abschlamm	1,5

Eine vollständige Paraffinbilanz kann nicht aufgestellt werden. Einer überschlägigen Rechnung nach wurden rd. 50 % des Paraffins vom Frischöl durch die kombinierte Verarbeitung im Hochdruck und im Abschlamm-Schwelofen zerstört.

Tabelle 11

Verteilung des als KW vergasten C

Bilanz-Nr.	2	4	8
als C_1 %	27,6	33,3	33,5
" C_2 %	19,1	20,6	19,5
" C_3 %	21,5	24,3	24,6
" C_4 %	31,8	21,8	22,4
	100,0	100,0	100,0

davon ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

Bilanz-Nr.	2	4	8
v. C_2 %	5,3 ?	3,0	4,0
C_3 %	2,1	5,2	4,9
C_4 %	2,7	8,5	9,6
v. C_1 - C_4 %	2,3	3,7	4,1

1) im Anfallverhältnis gemischt.

Tabelle 12

iso-Butangehalte

Bilanz-Nr.		2	4	8
vom C_4 im Ofengas	%	28,6 ?	14,3	—
" Produktgas	%	28,3 ?	14,1	14,4
" Abschlammgas	%	29,4 ?	3,9	—
" Abstreifer gelöst		9,4	8,0	13,4
vom gesamten C_4	%	26,8 ?	13,7	14,0 1)

1) geschätzt.

Tabelle 13.

Organisch gebundener Schwefel in Abgasen.

mg S/cbm

zu Bilanz-Nr.	6	8
im Ofengas	-- 1)	-- 1)
" Produktgas	8,27	18,05
" Abschlammgas	7,13	11,12

1) mißglückt

Tabelle 14.

Im Abwasser gelöste Stoffe
g/kg

Tag 1940 und Schicht	Bilanz-Nr.	Öl	CO_2	NH_3	H_2S	Phenole	Nr. 6709 m. Prüfg. Öl
3.7. a	—	0,594	—	—	—	—	0,25
5.7. a	—	2,5	—	—	—	—	"
6.7. a		0,64	—	—	—	—	0,3
9.7. a	—	14,7	—	—	—	—	"
10.7. a	1	17,1	—	—	—	—	"
ab	1	25,3	33,1	—	—	—	"
12.7. a	—	29,7	—	—	—	—	0,5
13.7. a	—	24,0	—	—	—	—	"
14.7. ab	2	28,1	35,6	32,7	28,5	5,3	"
22.7. a	—	14,2	—	—	—	—	"
24.7. ab	3	18,5	47,3	—	—	—	"
26.7. a	—	3,7	—	—	—	—	0,8
28.7. ab	4	3,0	35,6	61,6	48,5	10,3	"
29.7. a	—	4,7	—	—	—	—	"
30.7. a	—	2,1	—	—	—	—	0,9
31.7. a	—	2,5	—	—	—	—	"
2.8. a	5	2,8	—	—	—	—	1,0
ab	5	0,13	37,5	—	—	—	"
3.8. a	—	0,33	—	—	—	—	"
8.8. b	—	1,28	—	—	—	—	"
9.8. ab	6	3,92	37,6	—	—	—	"
19.8. a	—	0,2	—	—	—	—	1,1
20.8 b	—	Spuren	—	—	—	—	"
24.8. ab	7	0,027	47,1	47,9	32,9	—	"
29.8. ab	8	0,013	54,6	41,3	34,8	4,8	1,0
Im Wasser aus dem kleinen Abstreifer gelöste Stoffe.							
15.7. ab	2	Spuren	9,08	9,86	3,91	0,5	—
29.8. ab	8	0,049	6,38	9,35	2,05	—	—

Der Gehalt des Abwassers an organischen Säuren wurde bei Bilanz Nr. 2 zu 0,55 g/kg, bei Bilanz Nr. 4 zu 3,5 g/kg bestimmt.

Tabelle 15

Phenolzerlegung

zu Bilanz Nr.8

Rohphenole 150-250° redestilliert im Abstreifer	5,4 %
davon Karbolsäure	20,5 %
o - Kresol	3,7 %
p - + m - Kresol	27,1 %
Xylenole	23,5 %
höhere Xylenole	13,8 %

Tabelle 16

Asphaltzerlegung

P 1376 v. November 1940 (2. Sendung)

Öl	52,8 %
Ölharz	35,4 %
Asphaltharz	2,2 %
Hartasphalt + Carbene [1]	9,4 %
Verlust	0,3 %
	100,0 %

1) direkt bestimmt.

Tabelle 17.

Schwelausbeuten.

Bilanz-Nr.	1	2	3	4		5	6	7	8
im Abschlamm % Öl	81,7	76,6	77,9	75,1		70,8	68,0	81,5	76,7
o-Asphalt : Festes	1:13	1:18	1:14	1:10		1:14	1:9,4	1:6,5	1:5,2
Schwelausbeute	Be-trieb[1]	Be-trieb	Be-trieb	Be-trieb	Labor[2]	Be-trieb	Be-trieb	Be-trieb	Be-trieb
% Koks	22,0	23,7	29,2	29,4	26,3	33,3	38,1	24,1	29,7
% Öl	75,0	71,8	68,7	65,9	71,4	61,7	59,5	72,7	68,7
% Wasser)					1,1				
% Verlust+Gas)	3,0	4,5	2,1	4,7	1,2	5,0	2,4	3,2	1,6
Ltr. Schwelgas/kg	—	—	—	—	20,7	—	—	—	—
% Ölausbeute v. Öl des Schwelgutes	91,7	93,7	88,2	87,7	95,0	87,1	87,5	89,3	89,6

Tabelle 18.

Schwelgasanalyse

zu Bilanz Nr.4

Mittel aus 2 Bestimmungen mit der Fischerretorte

H_2	%	75,3
CO_2, H_2S, NH_3	%	0
CO	%	0,6
KW	%	24,1
mittleres C		1,59

1) kleiner Kugelofen.

2) Fischerretorte, Einwage 100 g, Anheizzeit 1 Std., 1/2 Std. auf 550° gehalten unter Durchleiten von H_2. Mittel aus 2 Bestimmungen.

TITLE PAGE

4. Vergleich der verschiedenen Sumpfphasesysteme hinsichtlich des Wärmebedarfs und des Temperaturverlaufs.
   Comparing the various "Sumpfphase" systems as to the heat required and to the course of temperature.

Frame Nos. 333 - 336

Hochdruckversuche
Lu 558

22 Mai 1942. v.Ehm/Pf.

Vergleich der verschiedenen Sumpfphasesysteme hinsichtlich des Wärmebedarfs und des Temperaturverlaufs

Wenn aus Versuchen, die in kleinen Systemen (10 Ltr.-Ofen) durchgeführt werden, Schlüsse auf technische Verhältnisse gezogen werden sollen, so muß dabei berücksichtigt werden, daß in der Art des Reaktionsverlaufs stets bedeutende Unterschiede vorliegen. Zwar ist es in langjähriger Entwicklungsarbeit gelungen, die Versuchsführung im 10 Ltr.-Ofen so anzubauen, daß die wichtigsten Zahlen der Versuchsergebnisse mit Großversuch und Technik praktisch übereinstimmen, doch ist diese Übereinstimmung trotz der grundsätzlichen Unterschieds nur durch entsprechende Führung der Versuche erreicht worden. So wird z.B. im 10 Ltr.-Ofen stets mit einer etwas tieferen mittleren Temperatur des Reaktionsraumes gearbeitet als bei großen Systemen. Andererseits wird stets mit dem gesamten Gas durch die Vorheizung gefahren (kein Nullgas im Reaktionsraum) und die Gasverteilung ist sicher infolge des Rührers besser als im Großen, was jedoch wiederum einen geringeren Füllungsgrad zur Folge haben dürfte. Die Hauptunterschiede liegen jedoch in den wärmetechnischen Verhältnissen. Allgemein ist das Verhältnis der Abstrahlung zur aufzubringenden oder entstehende Wärme immer ungünstiger je kleiner das System ist. Demgemäß muß an der Vorheizung zunächst einmal umsomehr Wärme je kg Reaktionsgemisch (Bm³) aufgebracht werden je kleiner das System. Das ist jedoch chemisch ohne Bedeutung. Von erheblicher Bedeutung ist jedoch, daß bei kleinen Systemen die gesamte aufgebrachte Wärme + der Reaktionswärme nicht ausreicht , um die Abstrahlung zu decken, daß also dem Reaktionsraum selbst noch Wärme zugeführt werden muß, um die Reaktion in Gang zu halten (Außenbeheizung). Hierin liegt bei nicht sachgemäßer Versuchsführung eine erhebliche Fehlerquelle, da sich in kleinen Systemen ein großer Teil der aufzubringenden Wärme statt der Vorheizung dem Reaktionsraum direkt zuführen läßt. Bei den 10 Ltr.-Öfen wurden Fehler in dieser Richtung durch die Bedingung unterbunden, daß die Manteltemperaturen der Öfen nicht oder nur um ein geringes höher als der Ofen innen gefahren werden darf. Immerhin bleibt jedoch der grundlegende Unterschied zum Großen, wo alle Wärme, die aufgebraucht werden muß, um die Reaktion zum Ansprung zu bringen, nur in der Vorheizung zugeführt werden kann.

In dem nachfolgenden Diagramm I sind auf Grund der Verarbeitung der gleichen schlesischen Kohle im 10 Ltr.-Ofen diese Verhältnisse in der Kammer 804 und in Pölitz auf Benzin und Mittelöl nach einem Vorschlag von Herrn Schappert anschaulich gemacht [1]. Es sind die in der Vorheizung (ausgezogene Kurve) und im Reaktionsraum (gestrichelte Kurve) aufzubringenden Wärmemengen als Funktion des (logarithmisch aufgetragenen) Reaktionsraumes der verschiedenen Systeme dargestellt. Hierin ist also der Ordinaten-Abschnitt zwischen der gestrichelten und der ausgezogenen Kurve (gestrichelte Fläche) ein Maß für die am Reaktionsraum aufzubringende Wärme.

1) Die Verhältnisse des 1 Ltr.-Ofens sind auf Grund eines ähnlichen Versuches errechnet.

Wie dieses Diagramm veranschaulicht, wächst die in der Vorheizung aufzubringende Wärme ziemlich gleichmäßig mit abnehmenden Reaktionsraum des Systems. Ebenso, nur bedeutend stärker, wächst unterhalb eines nicht genau zu bestimmenden Ofen-Volumens zwischen 10 und 220 Ltr die am Ofen selbst zusätzlich aufzubringende Wärme an.

In dem Diagramm II ist der Temperaturverlauf bei den gleichen Versuchen in den drei Systemen als Funktion des durchlaufenen Hochdruckvolumens aufgetragen 1). Will man als Grenzfall gleiche Gasverhältnisse annehmen, so gibt dieses Diagramm ein Bild des Temperaturverlaufs in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Mit den Gasverhältnissen, vor allem dem Füllungsgrad, würden sich die Kurven etwas verschieben, doch ist das rechnerisch nur ungenau zu erfassen. Das Diagramm zeigt deutlich, daß der Reaktionsraum temperaturmäßig in der Technik am besten ausgenutzt wird. Die Großapparatur hat einen langsameren Anstieg und den ungünstigen Abfall zwischen dem ersten und dem zweiten Ofen. Am ungünstigsten liegt der 10 Ltr.-Ofen, weil der Reaktionsverlauf hier nur durch Beeinflussung der Abstrahlung gelenkt wird (kein Kaltgas)

Demnächst soll ein Versuch in einem 10 Ltr.-Ofen mit Kaltgasstutzen durchgeführt werden, um auch hier den Reaktionsraum besser auszunutzen.

gez. v. Hartmann

---

1) In Kurve für Pölitz wurde die Zusammenstellung von Herrn Schappert aus D 9542 20 237 1 entnommen.

Diagramm I

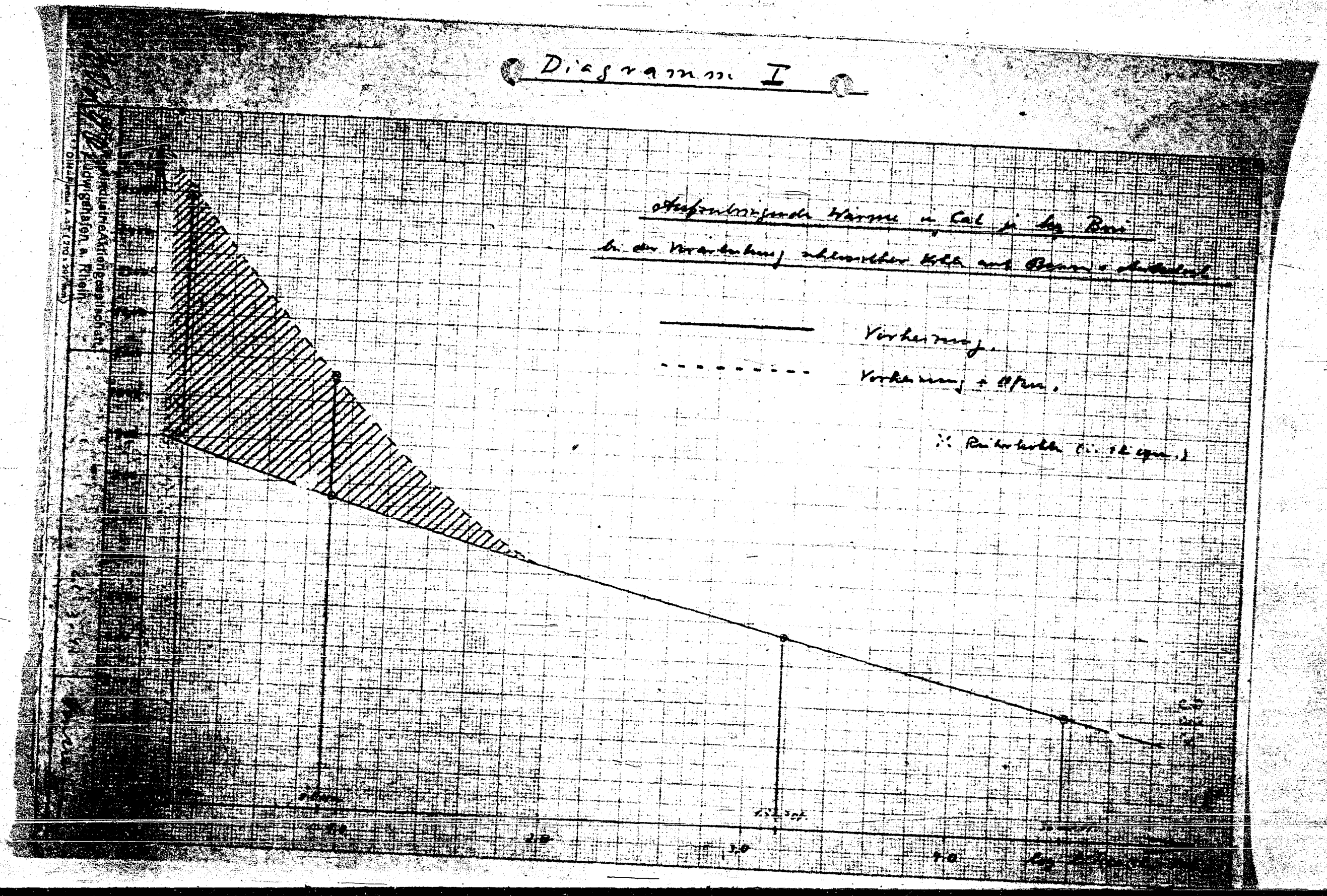
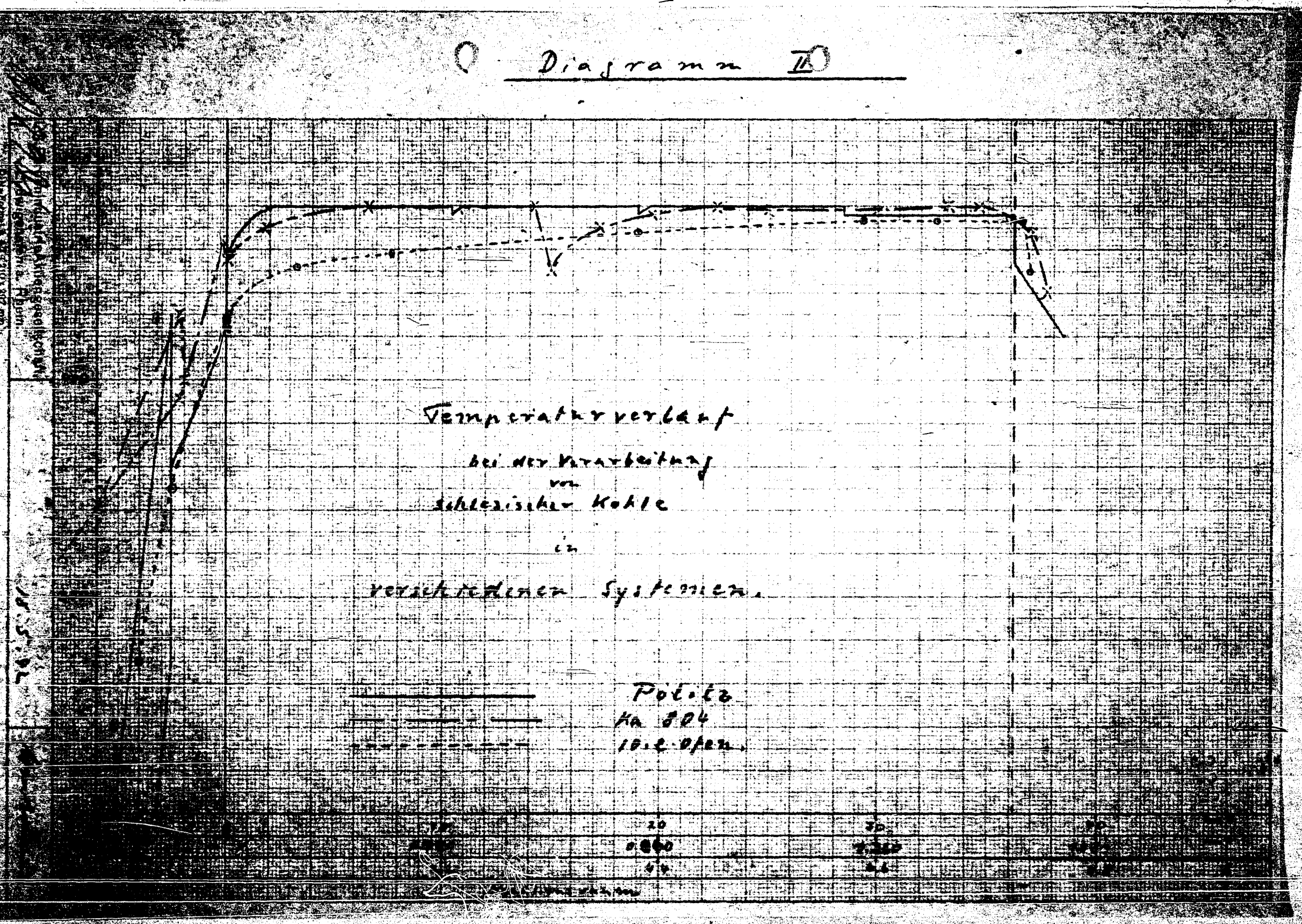

Ausgeschiedene Wärme in Cal. in 24 Std.
bei der Verabreichung schwefelsauren Kalis und Natron-Natriumsalz
Verbrennung.
Verbrennung + Harn.
% Reinverlust (i. d. Harn.)

Diagramm IV


Temperaturverlauf
bei der Verarbeitung
von
schlesischer Kohle
in
verschiedenen Systemen.
Pot. 12
Ka 804
10. 2. Ofen.
10
30

TITLE PAGE

5. Vorläufiger Bericht über Hydrierversuche mit Otto-Teer aus Oheim-Nusskohle.
Preliminary report on hydrogenation experiments with "Otto" tar and "Oheim" nut coal.

Frame Nos. 337 - 338

Hochdruckversuche
Ia 558.

29. Mai 1942. Do/Le.

Vorläufiger Bericht über

Hydrierversuche mit Otto-Teer aus Ohain-Fettkohle.

Der Teer wurde destilliert in

37 % Mittelöl <325°
und 63 % Rückstand >325, Spez.Gewicht 1,06 bei 100°,
15 % Asphalt.

Die Hydrierung des Rückstandes bei 700 atm mit 0,5 % Kontakt ergab auf Grossbetrieb umgerechnet und auf Teer bezogen folgende Ausbeute:

23 % Benzin und Mittelöl
34 % Schweröl.

Die Gesamtausbeute ist demnach

60 % a- + S-Mittelöl + S-Benzin
34 % Schweröl.

Die Eigenschaften der Produkte waren die folgenden:

1) Mittelöl

	a-Mittelöl	S-Mittelöl	Zum Vergleich S-Mittelöl aus Steinkohle	Entphenolt. S-Benzin <200° aus Teer
Spez.Gewicht	0,978	0,968	0,970	0,780
Anilinpunkt	<	<12	<15	30
% Phenole	40	16,5	18	(ca.15)
Siedebeginn	185°	215°	185°	40°
				<100° 20 %
<200°	5	<	5	<150° 70 %
<250°	57	34	57	<180° 90 %
<300°	86	83	86	Endpunkt 200°
<325°	98	98	98	
Endpunkt	325°	325°	325°	35 % Aromaten 9 % Olefine

2) Schweröl

	Schweröl aus Otto-Teer	Mischung mit Mittelöl 72:22	Mischung mit Mittelöl 52:48	Zum Vergleich: aus Steinkohle Schweröl	Schweröl + Mittelöl
Spez. Gewicht	1,065	1,047	1,012	1,056	1,042
Visk. 20^0		36,3	6,5		23,8
50^0	$9,7^0$	3,5	1,7	$4,3^0$	3,0
% C	88,3	87,6	-	(ca 89,5)	-
% H	7,9	8,3	-	(ca 8,0)	-
% S	0,1	-	-	(ca 0,04)	-
% Asphalt	2,6	1,9	1,3	1,6	0,8
%Asche	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Koksrest	0,3	0,25	0,15	0,9	0,9
Flammpunkt	175^0	125^0	105^0	145^0	112^0
Brennpunkt	220^0	153^0	128^0		
Stockpunkt	+ 15 [2]	+ 5	0	+ 9	-15

Demnach ist das Heizöl aus dem Otto-Teer dem aus Steinkohleverflüssigung ziemlich ähnlich, abgesehen vom Stockpunkt, infolge des grösseren Paraffingehaltes höher liegt.

Untersuchungen von

Dr. Schiffmann
Dr. Meier

gez. Domath,
gez. Reitz.

---

1) Nach Brief an OKM. vom 16.9.1941 No. 36443.

2) Durch Entparaffinierung mit Dichloräthan 1:1,5 bei 0^0C wurden 2 % Paraffin entfernt und der Stockpunkt auf ca. 0^0 erniedrigt. Ob der Stockpunkt durch therm. Nachbehandlung erniedrigt werden kann, ist noch zu prüfen.

TITLE PAGE

6. Uber die Genauigkeit der unkorrigierten Elementarbilanzen am 10 Liter Ofen.
The accuracy of elementary uncorrected balances on the 10 Litre furnace.

Frame No. 339

Hochdruckversuche
Lu 558

18. Mai 19[illegible] 389

Über die Genauigkeit der unkorrigierten Elementarbilanzen am 10 Ltr.-Ofen.

Die Elementarbilanzen zu den Versuchen am 10 Ltr.-Ofen werden als Gesamtbilanzen gerechnet, d.h. sie schließen die Rückstandsaufarbeitung ein. Dabei wird der Anfall an Schwelgas und Schwelwasser entsprechend den Ergebnissen der Laborschwelung in der Fischer-Retorte berücksichtigt, dagegen werden die Destillation und die Schleuderei verlustfrei gerechnet, da sich die dortigen Verluste analytisch nicht erfassen lassen.

Die bisher gerechneten 25 Elementarbilanzen wurden auf die Genauigkeit der unkorrigierten Werte hin geprüft. Über die Durchschnittswerte, die mittlere Streuung und die Extremwerte gibt nachstehende kleine Tabelle Aufschluß. In die Prüfung wurden auch die Bilanzen einbezogen, denen offenkundige, leicht zu eliminierende Bestimmungsfehler zugrunde lagen.

Bilanzart		O	O	N	S
Aus / ein Mittelwert	%	100,0	91,2	79,8	101,0
Mittlere Streuung	%	± 0,95	± 3,8	± 5,6	± 9,4
Extremwerte	%	95,3-105,9	76,7-116,3	52,8-103,4	61,6-148,0

Die Kohlenstoff- und die Schwefelbilanzen gehen somit im Durchschnitt zu rd. 100 % auf. Vom eingehenden Sauerstoff werden rd. 9 % nicht erfaßt, die sich hauptsächlich als Feuchtigkeit der Abgasen der Bestimmung entziehen. Vom Stickstoff gehen rd. 20 % verloren. Es ist zu vermuten, daß sie gleichfalls zum größten Teil vom Ofengas als NH3 fortgetragen werden. Die Primitivität der Gaswäsche am 10 Ltr.-Ofen hat hierüber bisher genauere Feststellungen nicht ermöglicht.

Die Genauigkeit der Elementarbilanzen (s. mittlere Streuung) nimmt erwartungsgemäß entsprechend dem Anteil des betreffenden Elementes am Gesamteingang vom Kohlenstoff bis zum Schwefel ab.

Die Rohbilanzen (Hochdruckbilanzen) gehen im Durchschnitt zu 99,0 % mit einer Streuung von ± 1,5 % auf. Eine größere Genauigkeit ist am 10 Ltr.-Ofen mit normalen Mitteln nicht erzielbar.

gez. Hupfer
" v.Hartmann

TITLE PAGE

7. Verarbeitung eines Steinkohlenteer-gemisches für Pölitz bei 600 atm auf Schweröluberschuss im 10 Ltr.-Ofen.
Processing a mineral-coal-tar mixture for Poelitz at 600 atm for excess heavy oil in 10 liter furnace.

Frame Nos. 340 - 372

Hochdruckversuche
Lu 558.

19. Mai 1942. Hu/Le.

Versuchsbericht.

Verarbeitung eines Steinkohlenteergemisches für Pölitz bei 600 atm auf Schwerölüberschuss im 10 Ltr.-Ofen.

(Ofen 411 vom 17.1. - 9.3.1941)

341

G. v. Hartmann und H. Hupfer.

Gemisch 1:1:1 aus
Kattowitzer Kokereiteerpech (P 1408 v. 4.12.39)
Kattowitzer Generatorteer Bismarckhütte (P 1404 v. 14.11.39)
Hibernia-Anreibeöl von Rütgers (P 1214) getoppt -325°
bei 600 atm auf Schweröldurchsatz gefahren.

Zusammenfassung.

Da Pölitz beabsichtigte, ein Gemisch aus Kokereiteerpech, Steinkohlegeneratorteer und Teerölrückstand zu verarbeiten, und da die Verwendung molybdänfreien Kontaktes gewünscht wurde, wurde mit Dr. Schmidt (Pölitz) ein Vorversuch im 10 Ltr.-Ofen verabredet. Dabei wurde angenommen, dass die hier greifbaren Rohstoffe den in Pölitz lagernden in ihren Eigenschaften im wesentlichen gleichkommen würden. Das Mischungsverhältnis wurde abweichend von den der Pölitz zur Verfügung stehenden Mengen so festgelegt, dass die Verarbeitbarkeit der Mischung gewährleistet schien. Insbesondere liess ihr hoher Anteil an dem verhältnismässig gutartigen Generatorteer einen leichten Abbau des Asphalts erwarten. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind nachstehend aufgeführt.

spez. Gewicht/100°		1,100
Benzolfestes	%	12,6
s-Asphalt im Öl	%	17,9
-325°	%	12,2
disp. H		6,0

Erwartungsgemäss liess sich das Gemisch im geraden Durchgang störungsfrei mit dem Eisen-Titan-Kontakt verarbeiten und ergab bereits bei sehr niedrigen Temperaturen befriedigende Resultate. Die wichtigsten Werte und zum Vergleich die bei der Hydrierung von zwei früher gefahrener Hochtemperaturteerrückständen mit dem gleichen Kontakt erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend aufgeführt.

		Pöl. Gemisch	P 1416	P 1094
Ofentemperatur °C		473	476	480
Leistung		0,50	0,47	0,58
Vergasung	%	11,2	14,4	13,7
Asphaltabbau	%	95,9	95,3	97,9
Festeabbau	%	83,0	77,8	87,2
Schwelung des Abschlamms		nicht ganz ausreichend	Klumpenbildung	ausreichend

Die Schwelausbeuten genügten nicht ganz, doch ist anzunehmen, dass eine geringe Temperaturerhöhung völlig befriedigende Schwelergebnisse mit sich gebracht und ausserdem eine Steigerung des Durchsatzes und damit der Leistung erlaubt hätte. Dabei wäre noch eine Verbesserung des Feste- und Asphaltabbaus neben einer gewissen Erhöhung der Vergasung zu erwarten gewesen.

Aus dem leichten Gemisch wurden leichtere Öle erhalten als aus den Vergleichsteeren. Die Zusammensetzung der Vergasung war bei allen Steinkohlenteeren praktisch die gleiche.

Um die Vorteile hoher Temperaturen ausnutzen zu können und dabei die Ofentemperatur einwandfrei zu beherrschen, wurde anschliessend ein Teil des Schweröls zurückgeführt.

Der erwartete Erfolg trat auch ein; der Ofen lag selbst bei 483° noch ruhig und bei nicht zu hoher Schweröl-Rückführung (80:20) wurde der Abbau des Asphalts soweit verbessert, dass die Abschlammschwelung einwandfrei verlief. Auch der Festeabbau hob sich ein wenig.

Die nähere Betrachtung zeigt indessen, dass die Schwerölrückführung chemisch nachteilig wirkt.

Der Durchsatz musste bei der Rückführung 80 : 20 von 0,6 auf 0,5 vermindert werden, wodurch sich die Leistung entsprechend senkte. Dies kann mit der seit langem bekannten schlechteren Spaltbarkeit des Rückführschweröls erklärt werden.

Ausserdem aber wurde mit Rückführung 70 : 30 trotz gegenüber dem Fahren in geradem Durchgang, niedrigerem Durchsatz und wesentlich höherer Temperatur ein schlechterer Abbau des organischen Festen und ein nur wenig höherer Asphaltabbau festgestellt, und auch bei geringerer Rückführung (80 : 20) entsprach die geringe Verbesserung der Abbauzahlen keineswegs der Temperaturerhöhung um nahezu 10° (s.anliegendes Diagramm). Das zurückgeführte Abstreiferschweröl hemmt also die Hydrierung der hochmolekularen Substanzen. Da überdies die angefallenen Öle weniger weit hydriert waren als die, die ohne Rückführung gewonnen wurden, ist ein besonders rasches Abklingen der Kontaktwirkung - vielleicht als Folge einer Adsorption ausgeflockter Asphaltbestandteile - für möglich zu halten. Es ist danach eine noch offene Frage, ob der Schwerölrückführung oder einer entsprechend vermehrten Abschlammrückführung, die gleichfalls das Einhalten höherer Ofentemperaturen erlauben würde, aber andererseits mehr Festes und Asphalt in den Ofen bringt, der Vorzug zu geben ist.

Vielleicht hat die Schwerölrückführung auch die Verstopfung des Vorheizers, die am Schluss der Versuchsreihe eintrat, begünstigt. Die übrigen Störungen, die bei der Verarbeitung eines asphaltreicheren Teeres auf Benzin und Mittelöl[1], d.h. mit höherer Rückführung, beobachtet wurden, stellten sich hier dagegen nicht ein.

---

1) P 1094, Zusammenstellung 202251 vom 7.4.1942.

Die Vergasung erwies sich in diesen Versuchen als weitgehend von der Temperatur abhängig, während Einflüsse der Durchsatzverminderung und der Schwerölrückführung nicht zu bemerken waren. Mit Rückführung wurde der Butananteil der KW-Vergasung etwas kleiner gefunden.

Der in Leuna entwickelte alkalisierte Eisen-Grude-Kontakt 8009 scheint der graphischen Extrapolation nach im Abbau des Festen und des Asphalts etwas aktiver zu sein als der Eisen-Titan-Kontakt. Bei gleichem Abschlammanfall konnte die Temperatur etwas gesenkt werden, was der Vergasung zugute kam. Der in Lu hergestellte alkalisierte Eisenkontakt 7685 stand dem 8009 an Wirksamkeit ein wenig nach.

Die von Welheim hervorgehobene günstige Wirkung des Schwefelwasserstoffs liess sich bestätigen. Mit 7685 und 7 atm H_2S-Teildruck im Eingangsgas wurde ein besserer Asphalt- und Festabbau und eine stärkere Spaltung erzielt als mit 8009 ohne H_2S. Die Vergasung wird möglicherweise durch H_2S etwas erhöht.

gez. Hupfer.

Die Versuche wurden ausgeführt von

Dr. v. Hartmann,
gemeinsam mit
Dr. Hupfer,
Dr. v. Müffling.

Rückstandsaufarbeitung: Dr. Grieg.
Untersuchungen: Dr. Schiffmann
" Meier
" Scheiner
" Lemme
" Hirschberger.

Versuchsanordnung.

Normaler 10 Ltr.Ofen[1]

Breischlange gelitert zu 975 ccm, Anfahrtag 17.1.41.
Ofen gelitertes Reaktionsvolumen 8,16 Ltr.
Abscheider im Bleibad stehend mit Förderschnecke.

H_2S-Apparatur ab 4.3.1941.

Das Nullgas wird durch eine im Wasserbad liegende Schlange auf konstante Temperatur vorgewärmt und tritt unten in den Sättiger ein. Als Sättiger dient eine Hochdruckflasche, Inhalt 5000 ccm, im Wasserbad hängend, mit Standschnuglasern. Hier belädt sich das Nullgas mit CS_2, verlässt den Sättiger oben durch eine 6er Leitung und geht durch eine Vorheisschlange, 6 x 14 x 5000, die im elektrisch beheizten Luftbad steht, in den Kontaktofen unten. Der Kontaktofen, 34 x 70 x 1500, N 10, Inhalt rd. 1,36 Ltr., ist mit Kontakt 5058 gefüllt und wird durch elektrische Heizung auf 18 mV Innentemperatur gehalten. Das Gasgemisch verlässt den Kontaktofen oben durch einen Linsenanschluss und geht über einen Luftkühler und einen kleinen Abstreifer zum Ofen.

Ofen 411 vom 17.1. - 9.3.41.

Versuchsverlauf.

17.1.41 Ofen angeheizt, unter 600 atm, 8 000 Ltr. Nullgas über Dach entspannt.

18.1.41 Mit Einlauf: P 1214 (Hibernia-Anreiböl von Rütgers), getoppt bis 325° + 5 % Kontakt 7509 b Ch 12 (Grude-Eisen-Titan) 30 %ig kolloidal in P 1214 get.

Der Toppрückstand des P 1214 wird IG I-Teerölrückstand, der nicht vorrätig war, weitgehend entsprechen. Zunächst wurde der Ofen mit dem verhältnismässig reinen Öl vollgestellt, um ihn bei den noch tiefen Anfahrtemperaturen sauber zu halten, und es wurde viel Kontakt zugegeben, um im Ofen rasch auf die endgültige Kontaktkonzentration zu kommen.

Zu 18 mV umgestellt auf die Frischölmischung: P 1408 v. 4.12.39 (Kattowitzer Steinkohlenteerpech) + P 1404 Original v.14.11.39 (Kattowitzer Generatorteer Bismarckhütte) + P 1214 get. bis 325° (1 : 1 : 1)
+ 2 % Kontakt 7509 b Ch 12, + 0,2 % Kontakt 6709 (Na_2S, Sulfigran) beide Kontakte 30 %ig bezw. 50 %ig kolloidal in P 1214 get.
Frischöl: Abschlammrückführung 1 : 0,3.

Es sollte zunächst versucht werden, den Ofen auch mit dieser geringen Rückführung in ruhiger Temperaturlage zu halten.

Frischölansatz 5,0 kg/Std., Gasmenge 2,5 cbm/kg Frischöl.
Die Temperatur war so zu fahren, dass 7 - 12 % Abschlamm bezogen

1) Vgl. z.B. Zusammenstellung 19813/8 v.2.1.42 (P 1180 auf Bi + Mi)

auf den Frischöleingang anfielen. Hierbei waren folgende Höchstgrenzen einzuhalten: Schlange 24,0 mV[1], Ofen 25,0 mV, Abscheider 0,7 mV tiefer.

Aufarbeitung: Neuabschlamm geschwelt, Schweröl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Benzin -200°, Mittelöl 200-325° und Schweröl.

21.1. Erhebliche Standstörungen am Abscheider, die durch verstärktes Spülen der Förderschnecke und des Druckausgleichs behoben wurden.

Das Frischöl spaltete infolge der anfänglich hohen Kontaktkonzentration besser als vorauszusehen war, sodass der Ofen bereits bei nicht ganz ausgefahrener Temperatur recht unruhig lag. Die Abschlammprozente kamen hierdurch an die untere Grenze, was wieder zur Folge hatte, dass der K-Gehalt des Abschlamms auf über 40 % stieg. Dies hat zu den Standstörungen und vielleicht auch zu einer Schädigung der Förderschnecke geführt.

Abschlammprozente vor auf 20 - 25.

Hierdurch sollten weitere Standstörungen vermieden und der Abscheider gereinigt werden.

22.1. Während einer Reparatur an MP 1 (Ofen unten) wurde in die Ofenabschlammleitung mit der HP Frischöl + Abstreiferschweröl (1:1) eingedrückt. Dabei hatte die Leitung zum Ofen unten kurze Zeit 50-80 atm Überdruck. Kurze Zeit darnach stiess der Ofenführer, vom Geräusch nach zu urteilen, unten auf, ohne stecken zu bleiben. Nach einer Stunde lief er wieder ruhig.

Vielleicht ist Dreck vom vorhergehenden Versuch, Scholvener Kohle (K 1101) auf Benzin und Mittelöl zu fahren, von der Leitung abgelöst und in den Ofen gespült und dort vom Rührer zerkleinert worden.

Auf dem Einfüllsieb fand sich etwas Dreck, der sich den Analysen nach (38,0 % Asche im Benzolfesten) und unter dem Mikroskop (Koks) als Kontakt erwies. Es wurde daraufhin vermutet, daß die schlechte Mahlung des Kontaktes die Ursache der häufigen Kohlebreipumpenstörungen sei. Die Siebanalyse (s Tabelle) bestätigte diese Annahme jedoch nicht.

24.1. 100 atm Überdruck an MP 1, die Abstreiferschweröl in den Ofen unten spülte, wurde durch Spülen mit der HP durchgerissen

Es lässt sich auf Grund späterer Erfahrungen jetzt vermuten, dass das Abstreiferschweröl Asphaltfüllungen verursachte, die die Störung veranlasst haben.

25.1. ab

Bilanz Nr. 1

Während der Analysenzeit, wie fast an allen Tagen, mehrfaches Ausfallen der Kohlebreipumpen, die durch Spülen wieder in Ordnung gebracht wurden.

---

1) Klemmentemperatur 40°.

27.1. Kontaktbrei mit eigenem Abstreiferschweröl.

28.1. ab

Bilanz Nr. 2.

Anschliessend mit Rückführung von Abstreiferschweröl 70 : 30.
Ofenhöchsttemperatur vor auf 25,4 mV.

Die Rückführung von Schweröl sollte das Fahren bei höhere Temperatur ermöglichen, wodurch ein besserer Abbau des Festen und des Asphalts erzielt werden sollte.

Abschlammprozente zurück auf 15-20.
Es wurde erwartet, dass sich der Abschlammanfall mit der Erhöhung der Temperatur vermindert.

29.1. Temperatur der Pumpenkörper der Kohlebreipumpen zurück auf 1 mV.
Vorher waren sie mit Dampf beheizt worden.

Hiervon wurde ein besseres Arbeiten der Breipressen erwartet, was tatsächlich in der Folge eintrat.

30.1. Frischöldurchsatz zurück auf 4,5, dann auf 4,2 kg/Std.
Die Schweröl-Rückführung hatte einen zu hohen Anfall an Abschlamm bewirkt.

31.1. Durchsatz zurück auf 40 kg Frischöl/Std.
Damit war die für Pölitz vorgesehene untere Grenze erreicht.
Ofenhöchsttemperatur vor auf 25,6 mV.

Seit dem Anfahren hatte sich der Ofen stetig verschlechtert. Der Abschlamm, der anfangs grün war, hatte nun die Note 25-30 und liess sich nicht mehr verschwelen. Parallel damit ging ein Rückgang des Aschegehalts im Abschlammfesten, was auf ungenügenden Festeabbau von nur etwa 70 % schliessen liess. Als Erklärung für diese Verschlechterung wurde vermutet, dass die anfängliche Kontaktkonzentration im Ofen in diesem Falle besonders hoch war, da sich der Kontakt aus dem verhältnismässig dünnen P 1214 besonders stark absetzen musste. Im Laufe der Zeit ist nun der Kontakt bis zur Erreichung des Aschegleichgewichtes durch das Frischöl herausgespült worden. Es sollte jetzt versucht werden, das Frischöl bei niedrigem Durchsatz und hoher Temperatur zu verarbeiten.

3.2. ab

Bilanz Nr. 3.

6.2. Schwerölrückführung zurück auf 80:20.
Es wurde versucht, hierdurch den Abschlammanfall, der mit 25 - 30 % zu hoch lag, zu senken.

8.2. ab

Bilanz Nr. 4.

12.2. Ofen umgestellt auf P 1214 getoppt und kaltgefahren.
Zur Vorbereitung eines neuen Kontaktversuches Ofen 2 x leergeschlammt, ging gut.

Abschlamm-Menge	I	II
Ofen	7530	8480
Abscheider	1590	1450

Den Mengen nach war der Ofen als sauber anzusehen. 1)

Druck wieder erhöht auf 600 atm.
Bei 12 mV mit Einlauf: Frischölmischung + 5,0 % Kontakt 7685 (Grude-Eisen alkalisiert, in Lu hergestellt) Kolloidal 30 %ig in Abstreiferschweröl.
Bei 19 mV Kontakt 7685 zurück auf 2,0 % + 0,2 % 6709.
Frischöldurchsatz 5,0 kg/Std.

13.3. Frischöldurchsatz zurück auf 4,0 kg/Std., Rückführung und Bedingungen wie vor dem Abstellen.

14.2. Die Bodenheizung am Abscheider wurde defekt. Da dies indessen nur zur Folge hatte, dass das Element B_2 auf 23 mV abfiel und da die anderen Bodelemente gehalten werden konnten, bestand kein Bedenken dagegen, den Versuch weiter zu fahren.

15.2. Kurzzeitig Druckanstieg auf 700 atm infolge Defektes der Membran.

18.2. Mit Kontakt 8009 (Grude-Eisen alkalisiert, in Me hergestellt) anstelle des Kontaktes 7685.
Es sollte möglichst rasch der Original-Leuna-Kontakt geprüft werden.

19.2. Vorübergehend Druckanstieg auf 650 atm infolge eines Defektes der Membran.

23.2. ab **Bilanz Nr. 5.**
Anschliessend ging der Ofen 2 x auf 26 mV hoch, das erste Mal verursacht durch eine Störung des Thermostaten.
Es konnte angenommen werden, dass der Ofen hierdurch nicht geschädigt wurde.

24.2. Der Ofen verschlechtert sich ständig im Feste- und Asphaltabbau.

25.2. Gleichzeitiger Ausfall beider Breipressen, durch Spülen behoben.
Es wurde vermutet, dass keine Schädigung der Schlange eingetreten sei.

27.2. ab **Bilanz Nr. 6.**

28.2. Mit Kontakt 7685 anstelle des 8009.
Mit Kontakt 8009 waren zuletzt schlechtere Werte erhalten worden als anfänglich mit dem selbst hergestellten 7685. Der Unterschied sollte noch einmal kontrolliert werden.

1)

	% Festes	% Asche i. F.	% s-Asphalt im Öl
Ofenabschlamm I	11,9	70,9	5,2

-8-

1.3. 50 atm Überdruck an MP 1 (Ofen unten), wurde durch Spülen mit der Handpumpe behoben. Dabei trat kurzzeitig eine Druckdifferenz von 40 atm zwischen Schlange und Ofen auf.
Letztere wurde wohl durch den in der Ofenabschlammleitung abgesetzten und nun in den Ofen gespülten Druck verursacht.

4.3. ab Bilanz Nr. 7.

Während der Bilanz entstand durch Pumpenstörungen ein Pumpenverlust von rd. 3 kg.
Anschliessend mit 3-5 atm Partialdruck H_2S. Das Frischgas wurde durch einen Sättiger mit P 471 (Schwefelkohlenstoff) beladen und dann bei 18 mV durch einen 5058-Ofen (WS_2) geleitet, wodurch das CS_2 zu $CH_4 + H_2S$ umgewandelt wurde (s.Skizze).
Ein hoher H_2S-Partialdruck soll nach Dr.Winkler von besonders günstigem Einfluss auf die Verarbeitung von Teeren und Pechen aus Steinkohle sein.

7.3. ab Bilanz Nr.8.

Während der Analysenzeit trat infolge zweier Störungen ein Pumpenverlust von insgesamt rd. 2,5 kg auf.
Um 1^{00} fiel der Druck im Ofen, während beide Breipumpen Überdruck hatten. Die Sicherheitsventile an beiden Pumpen versagten, sodass der Pumpendruck auf 1050 atm anstieg. Trotzdem riss die Verstopfung, die in der Breischlange zu suchen war, nicht durch. Es wurde alles ausgeschaltet und versucht, mit der HP die Schlange vom Toreingang her freizudrücken, was keinen Erfolg brachte, obwohl gleichzeitig an der Ofenabschlammleitung kräftig entspannt wurde. Der Ofen wurde daraufhin mit der MP 1 (Ofen unten) drucklos kaltgefahren.

8.3. Um den Ofen abschlammen zu können, wurde Gas durch den Umgang um die Breischlange gefahren. Beim Abschlammen verstopften sich die Ventile 3 und 4, die ausgewechselt wurden. Der Ofen wurde dann unter N_2 gestellt. Zunächst wurde ohne Erfolg versucht, die Breischlange durch Zurückentspannen frei zu bekommen, dann der Ofen kräftig mit N_2 durchgeblasen.

.3. Nachdem der Übergang zwischen Schlange und Ofen gelöst und mehrmals erfolglos versucht worden war, die Schlange durchzudrücken, wurde die Schlange ausgewechselt. Dann wurde zur Reinigung des Ofens angeheizt, der Ofen unter 230 atm gesetzt und mit P 1214 get. vollgestellt. 2 x leergeschlammt, ging gut.

Mengen	I	II
Ofen	8 300	9 850
Abscheider	1 050	1 050

Den Mengen nach war der Ofen sauber.

Die ausgebaute Schlange war am Ein- und Ausgang völlig sauber. Die Störung war daher auf eine nur teilweise Verstopfung zurückzuführen, die wahrscheinlich durch ein oder mehrere der während der ganzen Versuchszeit so häufigen Pumpenstörungen begünstigt worden ist. Die Schlange wurde von beiden Seiten mit Gas geblitzt, am Eingang zu 175 ccm, am Ausgang zu 260 ccm. Sie hatte daher rd. 55 % ihres An-

-9-

fangsvolumens verloren, was aber zur Hauptsache darauf zurückzuführen ist, dass sie nicht mehr gespült werden konnte.

Die Versuchsreihe wurde als abgeschlossen betrachtet, zumal das Teergemisch beschleunigt auf Benzin und Mittelöl verarbeitet werden sollte.

Versuchsergebnisse.

I. Mo-Mud-Eisen-Titan.

Die wichtigsten Daten dieser Versuchsreihe, bei der 2,0 % Kontakt 750 und 0,2 % Na_2S verwendet wurden, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es wurde hier und bei allen folgenden Versuchen mit Abschlammrückführung 1: 0,3 gefahren.

Durchsatz		0,60	0,60	0,49	0,49
Ofentemperatur	°C	473	471	485	482
Schweröl-Rückführung		0	0	70:30	80:20
Leistung		0,50	0,49	0,39	0,40
Schweröl im Ölgewinn	%	46,0	44,5	10,8	22,1
Vergasung	%	11,2	9,2	14,7?	16,6
Asphaltabbau	%	95,9	94,5	96,5	97,4
Festeabbau	%	83,0	82,5	80,4	83,9
Schwelausbeute	%	77,4	79,2	82,2	89,5
Bilanz Nr.		1	2	3	4

a) In geradem Durchgang (Bilanz 1-2)

Zunächst wurde in üblicher Weise ohne Rückführung von Schweröl gearbeitet. Hierbei wurden, wie dies bei den günstigen Eigenschaften der Frischölmischung von vornherein zu erwarten war, selbst bei den niedrigen Temperaturen von 471-473° recht befriedigende Ergebnisse erzielt. Nur die Schwelausbeuten waren nicht ganz ausreichend. Eine geringe Erhöhung der Reaktionstemperatur hätte wahrscheinlich genügt, diesen Mangel zu beheben und vielleicht sogar ausserdem noch eine gewisse Steigerung des Durchsatzes erlaubt. Die Senkung der Temperatur um 2° führt erwartungsgemäss zu einer Verminderung der Vergasung, sowie des Feste- und Asphaltabbaues, während die Spaltung hiervon anscheinend nicht beeinflusst wurde.

In Vergleich zum Anfall aus den Teerkokständen aus P 1094[1] (Ruhrteer „Auguste-Viktoria") und P 1416[2] (Ruhrteergemisch) wurden

1) Zusammenstellung 202401 vom 24.4.42.
2) " 202392 vom 8.5.42.

aus dem leichteren und asphaltärmeren Rohstoff leichtere und wasserstoffreichere Öle erhalten. Das Schweröl hatte einen höheren Stockpunkt als das aus P 1094 bei höheren Temperaturen gewonnene. Gegenüber P 1416 bestand hierin kein Unterschied. Bezüglich der Viskosität lag das Schweröl in der Mitte zwischen beiden Vergleichsölen. Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoff-Vergasung und der iso-Butangehalt waren praktisch in allen Fällen gleich.

b) Mit Schwerölrückführung (Bilanz 3-4.)

Anschliessend wurde mit Rückführung von Abstreiferschweröl (zunächst im Verhältnis 70:30) gefahren, um eine ruhige Lage des Ofens auch bei den höheren Temperaturen zu gewährleisten, die zur Erzielung eines besseren Abbaus von Asphalt und vom organischen Feststen angewendet werden sollten. Die beabsichtigte Wirkung trat auch insofern ein, als sich der Ofen noch bei 48% gut beherrschen liess. Dagegen enttäuschten die Resultate (Bilanz 3), da der Asphaltabbau nicht in der erwarteten Masse zunahm und der Festabbau sich sogar empfindlich verschlechterte, obwohl der Durchsatz von 0,6 auf 0,5 vermindert werden musste, um bei ausgefahrener Temperatur den Abschlammanfall in erträglichen Grenzen zu halten. Es zeigt sich damit deutlich die chemisch ungünstige Auswirkung der Schwerölrückführung auf den Abbau der hochmolekularen Stoffe, der allerdings doch soweit durch die Temperaturerhöhung um rd. 10° verbessert wurde, dass die Schwelung ausreichend ging. Der Schwerölanteil im Ölgewinn war auf 11 % gesunken; die Vergasung ist mit 15 % wohl noch etwas zu niedrig bestimmt.

Herabsetzung der Schwerölrückführung auf 80 : 20 (Bilanz 4) erbrachte eine Verbesserung des Asphalt- und Festabbaus trotz um 1° niedrigerer Ofentemperatur. Der Schwerölanteil im Ölgewinn nahm, wie vorauszusehen, zu.

Die hierbei erhaltenen Öle waren etwas schwerer und niedriger im Anilinpunkt als die bei tieferer Temperatur und höherem Durchsatz ohne Schwerölrückführung gewonnenen Produkte. Der Phenolgehalt der Fraktionen -325° war niedriger. Der Butananteil der KW-Vergasung und dessen iso-Butangehalt waren kleiner geworden.

II. Mit Grude-Eisen alkalisiert.

Unter gleichbleibenden Bedingungen wurde der in Leuna entwickelte alkalisierte Grude-Eisenkontakt (8009) geprüft und mit einem ähnlichen in Lu hergestellten Kontakt (7685) in einem kürzeren Versuch verglichen. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind nachstehend aufgeführt.

Kontakt Ofentemperatur	8009 479	8009 477	7685 479
Leistung	0,40	0,40	0,38
Vergasung	15,6	14,0	16,0
Festeabbau	82,2	79,5	81,2
Asphaltabbau	97,2	96,0	96,9
Schwefelausbeute	84,4	92,0	80,2
Bilanz Nr.		6	7

a) Mit Kontakt 8009 (Bilanz 5-6).

Eine gewisse Überlegenheit des alkalisierten Eisen-Kontaktes über den Eisen-Titan-Kontakt zeigt sich darin, dass mit 8009 bei etwas niedrigeren Temperaturen gefahren werden konnte, um denselben Abschlammanfall zu erreichen. Hierdurch konnte die Vergasung etwas gesenkt werden. Auch der Abbau vom Festen und vom Asphalt, die beide recht temperaturempfindlich sind, lagen etwas niedriger, jedoch hätten sie der graphischen Extrapolation nach bei gleicher Temperatur etwas höhere Werte als der Titankontakt ergeben. Bei 477° wurden 31 % Schweröl im Ölgewinn gegen 22 % bei 479° erhalten.

Die Öle waren etwas leichter als die mit 7509 gewonnenen und das Schweröl war weniger viskos, was gleichfalls auf eine etwas grössere Wirksamkeit des alkalisierten Eisenkontaktes hinweist. Die Zusammensetzung der Vergasung war die gleiche.

b) Mit Kontakt 7685 (Bilanz 7)

Ein kurzer Versuch mit dem in Lu hergestellten alkalisierten Eisen-Kontakt ergab recht ähnliche aber in jeder Beziehung etwas ungünstigere Werte. Auch bei der Verarbeitung des gleichen Teergemisches auf Benzin und Mittelöl[1] liess sich die etwas geringere Aktivität dieses Kontaktes feststellen.

III. Mit Kontakt 7685 und H_2S (Bilanz 8)

Der günstige Effekt, den Dr. Winkler mit der Erhöhung des Schwefelwasserstoffpartialdrucks bei der Verarbeitung von Steinkohlenteer in Welheim erzielte, sollte in einem 10 Ltr.-Ofen-Versuch bestätigt werden. Zu diesem Zweck wurde das Frischgas in einem Sättiger mit Schwefelkohlenstoff beladen, der in einem kleinen Ofen über 5058 konvertiert wurde. Der H_2S-Teildruck betrug 7 atm.

Unter sonst gleichbleibenden Bedingungen konnte die Temperatur auf 476° gesenkt werden. In der einzigen von dieser Fahrweise genommenen Bilanz wurden für die niedrige Temperatur recht günstige Werte für den Asphaltabbau (96,8 %) und den Festeabbau (80,0 %) erhalten. Danach scheint die Kombination 7685 + H_2S wesentlich aktiver zu sein als 8009 ohne H_2S. Die Vergasung wurde in diesem Fall mit 15,4 % recht hoch gefunden, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass es sich um einen Ausreisser handelt.

-12-

1) Zusammenstellung in Arbeit.