

haltenen leichten Produkte bestehen fast ausschließlich aus monozyklischen naphthenischen Kohlenwasserstoffen mit Beimischung von geringen Mengen Aromaten. Die monozyklischen naphthenischen Kohlenwasserstoffe können unter den Bedingungen der destruktiven Hydrierung hauptsächlich in folgenden drei Richtungen verändert werden:¹⁾

1. Die Umwandlung in die aromatischen Kohlenwasserstoffe als Folge der Dehydrierung der Sechsringe. Diese Reaktionen müssen ungefähr unter denselben Bedingungen verlaufen wie auch die Umkehrreaktionen, aber vorzugsweise bei niedrigerem Wasserstoffdruck. Diese Reaktionen der Dehydrierung verlaufen unter den Bedingungen der destruktiven Hydrierung noch schwieriger. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen, mit den gewöhnlichen angewandten Katalysatoren diese Reaktionen in einigermaßen beträchtlichen Ausmaßen nachzuweisen. Der Verfasser konnte finden, daß das Cyclohexan in Gegenwart von MoS_2 sogar bei 500° und 20 Atm. Druck (Anfangsdruck) nicht dehydriert wird. Die Beständigkeit des Cyclohexan wird auch in anderen Arbeiten festgestellt (19).²⁾

2. Die sechsgliedrigen naphthenischen Kohlenwasserstoffe können bei Temperaturen über 450° und unter Wasserstoffdruck in fünfgliedrige isomerisiert werden (20, 21). Bei Temperaturen von 460 bis 490°C verlaufen diese Reaktionen mit genügender

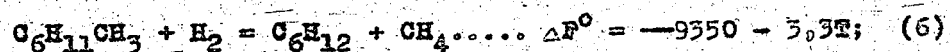
der Ringaufspaltung-
1) Über die Reaktion des Quartiertyps wird in der folgenden Arbeit berichtet.

2) Es muß erwähnt werden, daß beim Zerfall von Hexamethylen sowie von Polynaphthenen - in der Gasphase in Gegenwart von Katalysatoren - die Dehydrierungsreaktionen in unbedeutendem Maß stattfinden, was scheinbar durch den Mechanismus des Zerfalls dieser Kohlenwasserstoffe bedingt ist (14).

Geschwindigkeit.

3. Als Hauptreaktion der monozyklischen naphthenischen Kohlenwasserstoffe unter den Bedingungen der destruktiven Hydrierung erscheint ihr Zerfall, d.h. die Abspaltung und der Zerfall von Seitenketten. Nach Angaben von Hofmann und Lang (20) erfolgt die Abspaltung der Methylgruppe von dem Penta-Methylenkern bei Temperaturen von 460° und höher. Der Zerfall von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen erfolgt mit größerer Leichtigkeit. So wandelt sich das p-Mentan (21) bei 470° und Anfangs-Wasserstoffdruck von 120 Atm. fast vollständig in leichte naphthenische Kohlenwasserstoffe um.

Entsprechend dem Ausgeführten kann der Zerfall des Methyl-Cyclohexan durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



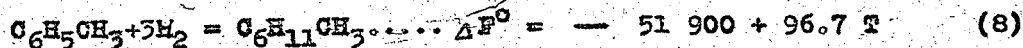
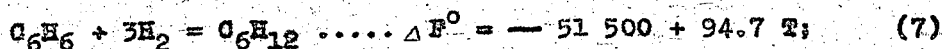
$$\lg \frac{pC_6H_{12} \cdot pCH_4}{pC_6H_{11}CH_3} = \frac{2040}{T} + 0,7 + \lg p_{H_2} \quad (6a)$$

Die dieser Reaktion entsprechende Gleichung für die freie Energie (46) ist der Gleichung (5) des Toluol-Zerfalls sehr ähnlich. Die negative freie Energie der Reaktion steigt ebenfalls mit der Temperaturerhöhung, aber etwas stärker als in der Gleichung (5).

Über die gegenseitigen Umwandlungen von naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Unter den Bedingungen der destruktiven Hydrierung können bei monozyklischen aromatischen und naphthenischen Kohlenwasser-

stoffen (in Abhängigkeit von den Bedingungen in größerem oder geringerem Maß) die Reaktionen der gegenseitigen Umwandlung als Folge ihrer Hydrierung und Dehydrierung stattfinden. Diese Reaktionen, die hauptsächlich bei Atm.-Druck in der Gasphase über Ni-Pt- und Pd-Katalysatoren untersucht wurden, sind auch unter hohem Wasserstoffdruck und bei hoher Temperatur möglich. Die Gleichungen der freien Energie der Hydrierungsreaktion von Benzol und Toluol



zeigen, daß in beiden Fällen bei Erhöhung der Temperatur die negative freie Energie der Reaktion abnimmt. Bei Temperaturen über 540°K wird die freie Energie der Reaktion gleich Null und erhält bei weiterem Steigen der Temperatur positive Werte. Das Gleichgewicht der Reaktion hängt in hohem Maße von dem Wasserstoffdruck ab und verschiebt sich bei der Erhöhung wesentlich nach der rechten Seite der Gleichung. Die Berechnung ⁽²²⁾ zeigt, daß beim Wasserstoffpartialdruck von 100 Atm. bei 673°K das Gleichgewicht praktisch vollständig zur Seite der naphthenischen KW verschoben ist. Die Erhöhung der Temperatur bis 773°K bei diesem Druck verschiebt das Gleichgewicht bis zu 50 % des Aromatengehaltes. Bei 723°K (450°C) bei gewöhnlich angewandtem Druck (Wasserstoffpartialdruck) von 100-200 Atm. ist das Gleichgewicht fast völlig auf die naphthenische Seite verschoben (80-90%).

Wie schon erwähnt wurde, findet unter den Bedingungen der destruktiven Hydrierung entweder gar keine Hydrierung der monozyklischen Aromaten statt, oder diese Hydrierung verläuft sehr langsam. Unter bestimmten Bedingungen mit aktiver Katalysatoren werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe schnell hydriert. Sogar die reine Hydrierung ohne Spalten der Aromaten verläuft mit Molybdän-ähnlichen Katalysatoren und individuellen Stoffen langsam (13) 1). Unter den Bedingungen des Kohlenwasserstoff-Zerfalles eines Prozesses, der auf die Hydrierungsreaktion eine hemmende Wirkung ausübt, erfolgt die Umwandlung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in naphthenische sogar bei der Gasphasehydrierung gewöhnlich nur in unbedeutendem Ausmaß.

Noch schwieriger verlaufen die Umkehr-Reaktionen, die Dehydrierung von Hexamethylen. Nur beim Zerfall derselben (und der Poly-Naphtene) wird die Bildung (49) von aromatischen Kohlenwasserstoffen (21) beobachtet.

Bei der destruktiven Hydrierung in der flüssigen Phase, die ohne Katalysatoren (oder bei geringen Mengen derselben die in der flüssigen Phase eine geringere Aktivität als in der Gasphase aufweisen) bei Temperaturen von 450°C und Wasserstoffpartialdruck von 100-200 Atm. durchgeführt wird, haben die Reaktionen der gegenseitigen Umwandlungen von aromatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen eine so geringe Bedeutung, daß sie bei den Berechnungen, ohne große Fehler zu begehen, weggelassen werden können.

1) Nur bei langer Dauer der Versuche und mit großen Mengen dieser Katalysatoren kann eine beträchtliche Hydrierung der Aromaten erreicht werden (Literaturangabe undeutlich!)

Bei diesem Prozeß herrschen gewöhnlich so stark die Zerfallsreaktionen vor, daß sogar keine genügend vollständige Hydrierung der ungesättigten Verbindungen (23), die mit größerer Leichtigkeit als die Hydrierung der monozyklischen Aromaten vor sich geht 2), erfolgt.

Nur bei sehr hohem Wasserstoffdruck und bei Anwesenheit von anderen Bedingungen kann bei Hydrierung in flüssiger Phase eine teilweise Hydrierung von monozyklischen Aromaten hervorgerufen werden.

Der Zerfall von paraffinischen Kohlenwasserstoffen.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Zerfall von hochmolekularen paraffinischen Kohlenwasserstoffen (24) zeigen, daß die letzteren bei Temperaturen von etwa 450°C und Anfangs-Wasserstoffdruck von 100 Atm. im Vergleich zu anderen Kohlenwasserstoffen mit der höchsten Geschwindigkeit zerfallen. Die dabei erhaltenen leichten Zerfallsprodukte bestehen fast ausschließlich aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Die Produkte enthalten 8-10% ungesättigte Kohlenwasserstoffe und scheinbar geringe Mengen (einige Prozent) naphthenische Kohlenwasserstoffe. Der Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen liegt in den Grenzen der Genauigkeit der Bestimmung. Diese, sowie

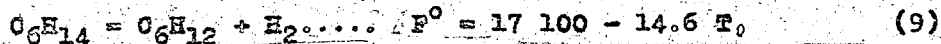
- 15 -

- 1) Mit besonderer Deutlichkeit ist es im Anfangsstadium der Hydrierung ausgedrückt, wenn die Geschwindigkeit des Zerfalls genügend hoch ist. Der Gehalt an Ungesättigten in den Produkten des Anfangsstadiums ist sehr beträchtlich und nur bei genügender Dauer der Versuche nimmt ihre Menge ab (17), als Folge der teilweisen Hydrierung und der Abnahme der allgemeinen Geschwindigkeit des Zerfalls.

eigene experimentelle Daten, die eingehender in den zitierten Arbeiten (1,2) besprochen wurden, erlauben, die Schlußfolgerung zu ziehen, daß die Bildung von zyklischen Kohlenwasserstoffen aus Paraffinen unter Druck schwer verläuft. Diese Schlußfolgerung wird durch die zur Zeit vorhandenen Daten der Bedingungen des Verlaufs dieser Reaktionen voll und ganz bestätigt.

Unter den Bedingungen des hohen Wasserstoffdruckes erscheint die Bildung von naphthenischen Kohlenwasserstoffen aus allen zyklischen Kohlenwasserstoffen am wahrscheinlichsten. Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Wasserstoffdruck ist nur als Folge der Dehydrierung von Hexamethylen möglich.

Für Normalhexan muß die Zyklisierung entsprechend der folgenden Gleichung verlaufen:



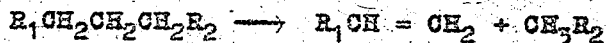
$$\lg \frac{p_{C_6H_{12}}}{p_{C_6H_{14}}} = \frac{3720}{T} + 3.1 - \lg p_{H_2} \quad (9a)$$

Wie aus der Gleichung der freien Energie zu erschen ist, hat diese Reaktion nur bei Temperaturen über 1000°K negative ΔF° Werte. Die Erhöhung des Partialdruckes des Wasserstoffs bis 100-200 Atm. verschiebt das Gleichgewicht zur Seite der paraffinischen Kohlenwasserstoffe so stark (Figur II), daß die Bildung von niedrigmolekularen Naphthenen aus entsprechenden Paraffinen bei der Temperatur von 450° nur in ganz unbedeutenden Mengen stattfinden kann (22). Die thermodynamisch mögliche

Umkehrreaktion - die Bildung von Paraffinen aus monozyklischen Naphthenen - ist bis jetzt unter den Bedingungen der destruktiven Hydrierung noch ungenügend erforscht.

Zum Schluß muß noch erwähnt werden, daß vom thermodynamischen Standpunkt aus bei niedrigen Temperaturen die paraffinischen Kohlenwasserstoffe als die beständigsten erscheinen, bei höheren Temperaturen des Kraekens aber die aromatischen kondensierten Kohlenwasserstoffe die beständigeren sind.

Der Zerfall der paraffinischen Kohlenwasserstoffe beim Spalten erfolgt nach dem Schema:



das heißt, der Zerfall eines Moleküls eines hochmolekularen Kohlenwasserstoffes erfolgt unter Bildung ^{je} eines Moleküls ungesättigter und gesättigter Kohlenwasserstoffe geringeren Molekulargewichtes. Dieses Zerfallsschema steht in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden über die Zusammensetzung der Zerfallsprodukte und wird durch die Abwesenheit des Wasserstoffs in den Gasen des schwachen Spaltens und durch die Abwesenheit von Kohlenstoff und Koks (⁴⁷) bestätigt.

Für den gesättigten Kohlenwasserstoff n-Tetra-Dekan kann der Zerfall nach diesem Schema übereinstimmend mit folgender Gleichung erfolgen:



Die Gleichung der freien Energie dieser Reaktion zeigt,

daß der Zerfall bei hohen Temperaturen erfolgen muß. Bis 477°K hat ΔF^0 positiven Wert.

Bei Gegenwart von Wasserstoff kann der beim Zerfall entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoff denselben ^(H₂) anlagern und in gesättigte übergehen. Da diese Reaktion bei nicht zu hohen Temperaturen durch die Bildung der freien Energie ~~begleitet~~ ^{begleitet} wird, so hat auch summarisch der ganze Reaktionsprozeß in Übereinstimmung mit folgender Gleichung eine negative ΔF^0 :



Diese Gleichung stellt aber auch den summarischen Prozeß in dem Fall vor, wenn der letztere nach dem Schema des primären Zerfalls des Ausgangsmoleküls mit folgender Hydrierung des ungesättigten Kohlenwasserstoffes erfolgt, wobei die gebildete freie Energie des zweiten Prozesses keinen Einfluß auf die thermisch-dynamische Beständigkeit des Ausgangsmoleküls des Tetra-Dekans ausüben kann. Nur in dem Falle, wenn die Anlagerung von Wasserstoff an der Stelle des Zerfalls der C-C-Bindung erfolgen würde, könnte man eine Erniedrigung der thermo-dynamischen Beständigkeit des Kohlenwasserstoff-Moleküls erwarten.

Einfluß des Wasserstoffdruckes auf den Zerfall.

Die angeführten Gleichungen der freien Energie einiger charakteristischer Zerfallsreaktionen, die bei der destruktiven Hydrierung verlaufen, sind graphisch in Figur I dargestellt. Sie zeigen, daß der Zerfall von zyklischen Kohlenwasserstoffen bei niedrigen Temperaturen erfolgen kann;

bei Erhöhung der Temperatur steigt die negative freie Energie des Zerfalls von Seitenketten, die freie Energie der Poly-Aromaten aber fällt und wird bei 473-673° gleich Null.

Ganz anders verändert sich die freie Energie des Zerfallprozesses von Paraffinen. Mit der Erhöhung der Temperatur steigt die negative freie Energie des Zerfalls dieser Kohlenwasserstoffe stark an.

Diese Angaben beziehen sich auf den Partialdruck von Wasserstoff von 1 Atm. Bei Erhöhung des Wasserstoffdruckes, wie dies aus der Gleichung (a) zu ersehen ist, verschiebt sich das Gleichgewicht der Zersetzungsreaktion für alle Klassen der Kohlenwasserstoffe, besonders für polyzyklische Aromaten, zur Seite der Zerfallsprodukte. Darin besteht die Grund- und Hauptwirkung des Wasserstoffes als Faktor, der die thermodynamischen Bedingungen für den Zerfall der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen schafft.

In der Figur II sind graphisch die Verhältnisse der Produkte, der Partialdrücke, der Zerfallsprodukte zu den Partialdrücken der Ausgangs-Kohlenwasserstoffe bei 723°K (450°C) als Funktionen der Partialdrücke des Wasserstoffs wiedergegeben¹⁾.

Die Gleichungen zeigen, daß der größte Einfluß des Wasserstoffdruckes auf den Zerfall von Poly-Aromaten ausgeübt wird. Das Gleichgewicht des Zerfalls von monozyklischen Aromaten und Naphtenen wird ebenfalls in der Richtung der Zersetzungsprodukte verschoben, aber in bedeutend geringerem Maß.

1) Diese Gleichungen können nur für Schlußfolgerungen und Annahmen qualitativen Charakters benützt werden, da die Gleichungen der freien Energien, aus denen sie berechnet sind, nur für die Partialdrücke der Komponenten von 1 Atm. gültig sind.

Es ist notwendig, den Einfluß des Wasserstoffdruckes auf die Zyklisierung der Paraffine zu erwähnen. Bei der Erhöhung des Wasserstoffdruckes wird das auch ursprünglich schon stark in der Richtung der Paraffine verschobene Gleichgewicht noch mehr in dieser Richtung verschoben.

Hinsichtlich der Geschwindigkeit des Zerfalls unter Wasserstoffdruck wird durch zahlreiche Arbeiten über die Hydrierung, hauptsächlich von Kohlenwasserstoff-Gemischen, eine Hemmung der Zerfallsreaktion festgestellt, die bei Erhöhung des Wasserstoffdruckes ansteigt. Diese Erscheinung wird gewöhnlich durch die Hypothese erklärt, daß die Hemmung als Folge der verstärkten Verdampfung (Erhöhung der Dampfspannung) unter dem Wasserstoffdruck bei hoher Temperatur auftritt. Die dabei auftretende Abkühlung ruft eben die Hemmung des Zerfalls hervor. Diese Erklärung steht im Zusammenhang mit der Behauptung, daß die Hemmung nur im Anfangsstadium des Zerfalls stattfindet (26).

Diese Behauptung ist aber auf dem bekannten Mißverständnis begründet. Es wird nämlich die Geschwindigkeit des Zerfalls gewöhnlich nach der Ausbeute von leichten Fraktionen, Benzin und Kerosin, festgestellt. Es ist aber bekannt, daß beim Spalten die Ausbeuten dieser Fraktionen bei gewisser Dauer ein Maximum erreichen und danach infolge der Zersetzung in Gas und der Umwandlung in höhersiedende Kondensationsprodukte abnehmen. Bei der Hydrierung wird dieses Maximum der Ausbeuten von leichten Fraktionen infolge der geringen Geschwindigkeit der Zersetzung und der Abwesenheit von Kondensationsreaktionen

bei größerer Dauer (wenn auch der Teil der leichten Fraktionen beim Spalten schon umgewandelt ist) später erreicht und fällt mit geringer Geschwindigkeit ab. Gerade deswegen beobachtet man die scheinbare Beschleunigung der Zerfallsreaktion unter dem Wasserstoffdruck bei weitgehender Spaltung gegenüber dem Spalten ohne Wasserstoff.

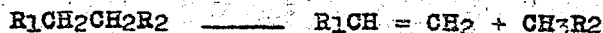
Der zweite wesentliche Einwand gegen die Hypothese kann mit der Begründung vorgebracht werden, daß die Hemmung des Zerfalls praktisch im gleichen Grade für leichte und für schwere Rückstände beobachtet wird, während ihre Verdampfung ganz verschieden ist und in einigen Fällen ein völliges Verdampfen der Produkte auch ohne Wasserstoffdruck möglich ist.

Außer den angeführten Einwänden bestehen auch andere (27) gegen diese Hypothese, die eine andere Erklärung des Wesens dieser Erscheinung verlangen. Der Verfasser sagt, unter Berücksichtigung dieser Gegensätze, daß die Erklärung der Hemmung des Zerfalls nur dann vollständig erfolgen kann, wenn man eine chemische Einwirkung des Wasserstoffs annimmt. Diese Behauptung ist von vornherein umso wahrscheinlicher, als der Wasserstoff bei der destruktiven Hydrierung nicht als inertes Gas erscheint, sondern mit den in der Reaktionszone befindlichen Kohlenwasserstoffen reagiert.

Es ist ganz augenscheinlich, daß die chemische Einwirkung des Wasserstoffes in Abhängigkeit von dem Aufbau der Kohlenwasserstoffe verschieden sein muß und in erster Linie in Abhängigkeit von der Zugehörigkeit der Kohlenwasserstoffe zu der einen oder anderen Klasse der Kohlenwasserstoffe ist.

Paraffinische Kohlenwasserstoffe.

Die Zersetzung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe erfolgt nach folgendem Schema:



Zur Erklärung des Mechanismus dieser Reaktion bestehen stehen grundsätzlich zwei Hypothesen:

1) Die von Reiss (28) ^{entwickelte} Radikaltheorie, die annimmt, dass als Primärreaktion dieses Zerfalls die Aufspaltung der C-C-Bindung im Ausgangsmolekül erscheint. Die als Folge dieses Zerfalls entstehenden freien Radikale können entweder unter Bildung von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen kleineren Molekulargewichts zerfallen, oder sie reagieren miteinander und ergeben einen ungesättigten und einen gesättigten Kohlenwasserstoff, oder zwei Moleküle ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter H₂-Entwicklung. Es ist auch die Rücksynthese des Moleküls und die Reaktion der Radikale mit anderen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff möglich. Ohne auf die Einzelheiten der Betrachtung dieser Theorie einzugehen, die in einigen Fällen von Versuchen bestätigt wird, müssen einige wesentliche Einwände gegen diese Theorie erhoben werden.

Der erste Einwand gegen diese Theorie besteht in dem Abweichen der Aktivierungs-Energie des beim Spalten beobachteten Zerfalls und der bedeutend höheren für die Aufspaltung der C-C-Bindung notwendigen Energie.

Der zweite Einwand besteht in dem Unterschied der Zusammensetzung der Zerfallsprodukte, die bei völliger Abwesenheit von Wasserstoff fast gleiche Mengen gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten und dem, was bei Annahme des Zerfalls in die Radikale erwartet werden sollte. In letzteren Fall ist eine Wasserstoffentwicklung immer möglich.¹⁾

Nicht ganz verständlich ist auch die Reaktion des Zusammenstoßens zweier Radikale unter Bildung von ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen und die Möglichkeit fast gleichen mehrmaligen Zerfalls der Kohlenwasserstoffkette.

2) Die zweite Theorie des Zerfalls, die unter dem Namen der Theorie des spontanen Zerfalls bekannt ist, stimmt mit den Versuchen in größerem Maß überein. In allgemeiner Form erfolgt der Zerfallsprozess nach dieser Theorie in folgender Weise:

Als Primärstadium des Zerfalls erscheint die Anregung der C-C-Bindung als Folge der Aufnahme von 65 000 cal Energie durch das Kohlenwasserstoff-Molekül. Diese Anregung kommt zum Ausdruck in der Abschwächung der Bindung zwischen den Atomen und in ihrer teilweisen Polymerisation als Folge der Entfernung des Elektronenpaares⁽²⁹⁾. Als folgende Etappe erscheint die Aufspaltung und die Verlagerung von Wasserstoff - Ionen, die die Möglichkeit zum Wandern als Folge zu der angeregten C-C-Bindung der primär aufgenommenen Energie, die die Deformierung der C-C-Bindung hervorrief, bekommen. Die Aufspaltung der C-C - Bindung

1) Bei tiefgehendem Kracken dagegen wird verhältnismäßig eine große Menge Wasserstoff entwickelt, bedeutend mehr als man nach der Theorie erwarten sollte.

erfolgt gleichzeitig mit der Zuwanderung der Wasserstoff-Ionen.

Als Haupteinwand gegen diese Theorie erscheint die Kompliziertheit des Prozesses und Unverständlichkeit und Ungewöhnlichkeit der zweiten Etappe der Abspaltung und der Wanderung der Wasserstoff-Ionen (oder Atome). In Wirklichkeit scheinen ähnliche Verschiebungen in der organischen Chemie nicht neu und nicht unbekannt. In einer ganzen Reihe von Fällen ist es ebenfalls notwendig, zur Erklärung der Reaktion von organischen Verbindungen ganz so die Wanderung des Wasserstoffs und anderer Gruppen und Radikalen anzunehmen. In einigen Fällen, wie z. B. bei tautomeren Umwandlungen des Acetessigesters erfolgen diese Umgruppierungen besonders leicht. In der organischen Chemie ist die Erscheinung, die als Wanderung der Doppelbindung bezeichnet wird, bereits bekannt, was im wesentlichen ebenfalls eine Wanderung des Wasserstoffes im Molekül bedeutet. Ähnliche Umgruppierungen erfolgen z. B. bei der Gewinnung von ungesättigten Alkoholen (30) sowie bei deren Oxydation (31). Die Wanderung des Wasserstoffes kann auch unter den Bedingungen, die dem Spalten nahestehen (32), erfolgen.

Es kann angenommen werden, daß die wandernden Wasserstoffatome sich im Ionenzustand befinden und in den Grenzen des Moleküls durch die Kräfte des inneren molekularen Feldes festgehalten werden, ähnlich wie es in den Carbonsäuren (33) der Fall ist. Die Wanderung des Wasserstoffes kann auch von den entferntesten Teilen des Moleküls erfolgen, da die Wirkung des inneren molekularen Feldes auch über einige Kohlenstoffatome sich aus-

breiten kann (24). Dies erlaubt die Annahme, daß die Wasserstoff-Ionen auch von Kohlenstoffatomen abwandern können, die sich in der β -Stellung (und noch weiter) in Bezug auf die angeregte Kohlenstoffbildung befinden.

In Zeitpunkt des Wanderns der Wasserstoff-Ionen befinden sich in dem Molekül noch keine echte Doppelbindungen. Ihre Bildung oder die Absättigung der Valenz des Kohlenstoffes durch den Wasserstoff muß das Feld des Moleküls verändern und die Möglichkeit des Festhaltens der Wasserstoff-Ionen im Molekül unmöglich machen. Die Bildung der Doppelbindung erfolgt nur bei unmittelbarer Annäherung der Wasserstoff-Ionen an die angeregte C-C-Bindung. Es kann angenommen werden, daß die Erscheinung der endgültigen Aufspaltung der C-C-Bindung die Folge der Annäherung der Wasserstoff-Ionen und der Bildung von Doppelbindungen, die eine auflockernde Einwirkung auf die angeregte C-C-Bindung ausübt, darstellt.

Einer endgültigen Aufspaltung der C-C-Bindung muß somit eine Bildung der Doppelbindung vorausgehen. Solche Vorstellung stimmt sehr gut mit den vorhandenen Daten über den Einfluß der Doppelbindung auf den Molekülzerfall (35) überein. Die Notwendigkeit der vorausgehenden Doppelbindung vor dem Zerfall wird auch aus kinetischen Vorstellungen abgeleitet. Die Anlagerung von Wasserstoff an ein schon zerfallenes Molekül ist sehr unwahrscheinlich.

In dem Falle, wenn die Zersetzung der Paraffine in Gegenwart von Wasserstoff unter Druck erfolgt, behält der

primäre Prozeß seinen allgemeinen Charakter unveränderlich. Es wird nur die Geschwindigkeit des Zerfalls (42, 43) verringert. Einer Änderung werden die sekundären Prozesse unterworfen; der Wasserstoff hydriert unter Druck die gebildeten ungesättigten Kohlenwasserstoffe und verhindert praktisch vollständig die Kondensationsreaktion¹⁾.

Bei der destruktiven Hydrierung aber unter den Bedingungen des hohen Wasserstoffdruckes wird die vorausgehende (vor dem endgültigen Zerfall der Moleküle) Abspaltung der Atome (oder Ionen) des Wasserstoffs vom Kohlenstoff, ihre Wanderung und die Bildung von Doppelbindungen nach den thermodynamischen Bedingungen (36) weniger wahrscheinlich und schwieriger als beim Spalten. Deswegen muß auch der Zerfall des Kohlenwasserstoffmoleküls schwieriger erfolgen und eine höhere kritische Energie fordern. Die zerfallenden Moleküle müssen sich auf einem höheren Energie-Niveau befinden als beim Spalten, und dabei auf einem umso höheren Niveau, je höher der Wasserstoffdruck ist, und sich dem Niveau der zur Spaltung der C-C-Bindung notwendigen Energie nähern.

Bei tiefgehenden Spalten kann die Hemmung des Zerfalls der Paraffine unter dem Wasserstoffdruck als Folge der Hydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die thermisch weniger beständig als die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind, erscheinen (35). Sehr deutlich muß das bei genügend tiefem Zerfall zum Ausdruck kommen, wenn sich beim Spalten die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in beträchtlicher Menge bilden können. Der Vergleich

1) Das ist aus der Zusammensetzung der Produkte der mildereren Spaltung zu ersehen, die sehr geringe Mengen ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten (17), die mit der Dauer der Versuche abnehmen. Die Gegenwart der ungesättigten Kohlenwasserstoffe kann nur durch ihre Bildung beim Zerfall erklärt werden. Die Dehydrierung der Paraffine, die im Anfangsstadium nicht stattfindet, ist bei gewöhnlichem Spalten -26-

der Zerfallsgeschwindigkeit in diesem Falle ^{ist/} aber erschwert infolge von Umwandlungen, die die ungesättigten Kohlenwasserstoffe beim Spalten erfahren.

Somit muß der Zerfall von Paraffinen bei destruktiver Hydrierung in flüssiger Phase (unter gewöhnlichen Bedingungen) mit geringerer Geschwindigkeit erfolgen als beim Spalten, eine höhere Aktivierungsenergie besitzen und bei der Erhöhung des Wasserstoffdruckes verlangsamt werden.

Bei Gegenwart von paraffinischen Kohlenwasserstoffen in den Kohlenwasserstoffgemischen, wie dies bei Erdölprodukten der Fall ist (und in einigen Teeren), muß der Zerfall der Paraffine unter den gewöhnlichen Bedingungen des Prozesses in flüssiger Phase (420-460°) bei Zuführung von Wasserstoff und Erhöhung seines Druckes verlangsamt werden, als Folge der Hemmung der Zerfallsreaktion ^{-en} der Paraffine (sowie auch des teilweisen Zerfalls der gesättigten Seitenketten), Reaktionen, denen die Hauptbedeutung im gesamten Zerfall der Kohlenwasserstoffe zukommt. Gerade auf diese Weise muß auch die Hemmung des Zerfalls von Erdölprodukten vom Wasserstoffdruck erklärt werden, die in vielen Arbeiten festgestellt wurde (44). Es ist notwendig, zu unterstreichen, daß dies nur in dem Falle erfolgen muß, wenn der Zerfallsreaktion der Paraffine im Gesamtzerfall der Kohlenwasserstoffe die Grundbedeutung zukommt, der Zerfall der anderen

-27-

Fortsetzung der Fußnote 1) von Seite -25- :

in der flüssigen Phase (?) unter Wasserstoffdruck praktisch völlig ausgeschlossen. Unter diesen Bedingungen verlaufen die umgekehrten Reaktionen, die Dehydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Klassen der Kohlenwasserstoffe aber, und in erster Linie der Aromaten, eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei den Kohlenwasserstoffen anderer Klassen - außer Paraffinen - ist die Hemmung des Zerfalls unter dem Wasserstoffdruck zur Zeit nur bei Cyclohexan (10) mit Bestimmtheit festgestellt. Der Zerfall dieses Kohlenwasserstoffes kann nur unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (35) (Cyclohexen, Hexylen und andere) erfolgen, was genau wie bei den acyclischen Kohlenwasserstoffen unter den Bedingungen des hohen Wasserstoffdruckes erschwert ist.

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Ganz anderen Einfluß übt der Wasserstoff auf den Zerfall von polyzyklischen Aromaten aus. Wie oben erwähnt wurde, geht dem Zerfall dieser Kohlenwasserstoffe eine teilweise oder vollständige Hydrierung voraus. Die erhaltenen Hydrierprodukte erscheinen unter den Bedingungen der hohen Temperatur als unbeständige Verbindungen, die unter Bildung einfacher aromatischer Kohlenwasserstoffe leicht zerfallen.

Es muß betont werden, daß die Reaktion der Hydrierung des aromatischen Ringes durch einen hohen Wärmeeffekt begleitet wird und deswegen eine bedeutende Erhöhung des Energievorrates im Molekül hervorrufen muß, wodurch der Zerfall des Moleküls beim Hydrieren mit größerer Leichtigkeit erfolgen kann. Es muß somit der Zerfall der kondensierten Aromaten bei der Erhöhung der Faktoren, die das Anlagern des Wasserstoffes begünstigen, und zuallererst bei Erhöhung des Wasserstoffdruckes verstärkt werden. Diese Schlußfolgerungen befinden sich in voller Über-

Einstimmung mit den vorhandenen Angaben über den Zerfall von Poly-Aromaten unter dem Wasserstoffdruck und über den Einfluß des Druckes auf den Zerfallsprozeß. Die Beschleunigung des Naphtalin-Zerfalles bei der Erhöhung des Wasserstoffdruckes kann aus den Arbeiten von Kling und Florentine (39) ersehen werden. Die Beschleunigung des Anthrazen-Zerfalles bei der Erhöhung des Wasserstoffdruckes bei Temperaturen von 440°C und höher ist in der Arbeit von W. Chadshinow (40) angegeben. In der Arbeit von Prokopez (28) ist der positive Einfluß der Hydrierung des Naphtalins auf seinen Zerfall vermerkt. 1)

Weiter oben wurde schon erwähnt, daß der Zerfall von monozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Wasserstoffdruck ebenfalls beschleunigt wird. Diese Angaben sind z.Zt. noch durch die Arbeiten des Staatsinstituts für hohe Drücke (GIWD) (41) ergänzt worden, in denen die Erhöhung der Geschwindigkeit des Zerfalls der Kohlenwasserstoffe bei der Erhöhung des Partialdruckes des Wasserstoffs festgestellt wurde.

Somit ist der Einfluß des Wasserstoffdruckes auf den Zerfall der beiden Grundklassen der Kohlenwasserstoffe, der Paraffine und der Aromaten, verschieden. Während der Zerfall der paraffinischen Kohlenwasserstoffe bei der Erhöhung des Wasserstoffdruckes gehemmt wird, wird der Zerfall der aromatischen Kohlenwasserstoffe verstärkt.

-29-

1) Ohne Wasserstoff erscheint Naphtalin unter den Bedingungen des Spaltens als außerordentlich beständiger Wasserstoff und zerfällt praktisch auch bei 475° (44).

Das angeführte experimentelle Material über die Hydrierung von individuellen Kohlenwasserstoffen verschiedener Klassen, die thermodynamischen Daten dieser Reaktionen und die ausgesprochene Hypothese über den Mechanismus des Zerfalls erlauben, folgende drei Schlussfolgerungen, die für die Hydrierung von Kohlenwasserstoffgemischen in flüssiger Phase von Bedeutung sind, zu ziehen:

1. Bei der destruktiven Hydrierung in flüssiger Phase, die bei Anfangs-Wasserstoffdrücken von 80-100 Atm. und Temperaturen von etwa 450°C ohne Katalysatoren (sowie bei geringer Menge derselben) ¹⁾ ausgeführt wird, erscheint als die Haupt- und wesentliche Reaktion der Zerfall von Kohlenwasserstoffen. Die Reaktionen der Hydrierung sind ungenügend ausgebildet, was zu bedeutendem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in den Zerfallsprodukten führt. Der Zerfall von Kohlenwasserstoffen unter diesen Bedingungen, bei Abwesenheit der Kondensationsreaktion, wird nicht durch eine wesentlich veränderte Struktur des Ausgangsmaterials begleitet. Die Hauptreaktionen der Umwandlungen der Kohlenwasserstoffe, die Bildung von zyklischen aus Paraffinen und die Dehydrierung von Naphtenen, haben sehr beschränkte Bedeutung, was durch den hohen Wasserstoffdruck, der fast völlig das Gleichgewicht der Reaktion zur Seite der Ausgangs-Kohlenwasserstoffe verschiebt, und durch

1) solche wie: MoS_2 , NiO , Fe_2O_3 , Co_2O_3 .

den katalytischen Charakter dieser Reaktionen, die nur in Gegenwart von aktiven Katalysatoren (und dabei in der Gasphase) gut verlaufen, bedingt ist. Die Bildung von Naphtenen aus den monozyklischen Aromaten, die thermodynamisch möglich ist, hat ebenfalls infolge der für die Hydrierungsreaktion ungeeigneten Bedingungen eine beschränkte Bedeutung ¹⁾.

2. Als Folge des zuletzt Gesagten unterliegen dem Zerfall unter den beschriebenen Bedingungen hauptsächlich die paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere die polyzyklischen, zerfallen mit geringster Geschwindigkeit.

3. Bei der Erhöhung des Wasserstoffdruckes muß der Zerfall der aromatischen Kohlenwasserstoffe schneller verlaufen, bei den paraffinischen aber verlangsamt werden. Unter entsprechenden Bedingungen in Gegenwart eines aktiven Katalysators in genügender Menge und bei nicht zu hoher Temperatur können Bedingungen für den bevorzugten Zerfall von Aromaten geschaffen werden. Die paraffinischen Kohlenwasserstoffe werden dabei im Rückstand angesichert.

Diese Schlußfolgerungen stehen in voller Übereinstimmung mit den in der Literatur ⁽¹⁾ vorhandenen Angaben über die Hydrierung von Erdöl-Rückständen; sie werden durch die

-31-

1) Ein solcher Charakter des Prozesses wird auch in dem Fall beibehalten, wenn wenig aktive Katalysatoren, wie NiO, angewandt werden, auch wenn sie in großen Mengen zugeführt werden. Aktivere Katalysatoren, wie MoS₂, können bei ihrer Anwendung in beträchtlichen Mengen die Erhöhung der Hydrierung von Katalysatoren hervorrufen. Wenn aber die Reaktionen trotzdem nicht genügend entwickelt sind, werden die Haupt- richtung und der Charakter des Prozesses nicht verändert.

chemische Zusammensetzung der leichten Produkte des gelinden Zerfalls, die vorwiegend paraffinische Kohlenwasserstoffe enthalten, und der Produkte des weitgehenden Zerfalls, die große Mengen aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, sowie durch die Eigenschaften der Rückstände der Hydrierung bestätigt.

Eine volle Bestätigung der Schlussfolgerung wurde vom Verfasser bei der Hydrierung des Ischimbajew-Masut bei 420-460° und Anfangsdruck von 90 Atm. sowie bei Temperaturen von 360-415° unter den Bedingungen (1,2) erhalten. Die in diesen Arbeiten gewonnenen Daten zeigen, daß im ersten Fall bei mittlerer Temperatur der Hydrierung vorzugsweise die paraffinischen Kohlenwasserstoffe dem Zerfall unterliegen, die Aromaten aber sich im Rückstand anreichern, im zweiten Fall bei der Tieftemperatur-Hydrierung vorwiegend die aromatischen Kohlenwasserstoffe zerfallen und im Rückstand die gesättigten Kohlenwasserstoffe angereichert werden.

L i t e r a t u r .

- 1 Putschkow, P.W., Über die Hydrierung von Erdölprodukten von Erdölprodukten. Bull. der Akad. der Wissenschaft, Nr. 1, 1937.
- 2 Putschkow, P.W., und Nikolajewa, A.F. Über das Berginisieren bei niedriger Temperatur. Bull. der Akademie der Wiss. Chemischer Teil Nr. 1, 1937.
- 3 Parks, G. und Huffmann H., The free energies of some organic compounds, Chem. Catal. Co., EO-106, 1932
- 4 Parks, G. Chem. Rev., 18, 325, 1936.
- 5 Southard und Milner, I. Am. Ch. Soc., 55, 4378, 1933.
- 6 Ber., 58, 1, 1925; Orlow, N.H. und Lichatschew, H.D., Ber. 63, 2179 (1930); Ber. 52, 719 (1929); Orlow, N.A., Ber. 62, 710 (1929); J. Russ. Physikal.-Chem. Gesellsch. 61, 1925 (1929); Kling, A. u. Florentin, D., Bull. Soc. Chim. France, 41, 864, 1927; Spilker, A. und Zerbe, K., Z. f. angew. Chemie, 29, 1138 (1926); Ogawa, T. und Jokota, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 7, 266, (1933); Winter, K. und Free, G., Brennstoffchemie, 12, 451, (1933); Eru, J.J., J. f. angew. Chemie (russ.) 7, 145 (1934); Prokopez, J.I., J. f. angew. Chemie (russ.) 7, 159 (1934); Chadshinow, W.N. J. f. angew. Chemie (russ.), 8, 294 (1935), 8, 889 (1935) Hemzow, M.S. und Ssipowski G.W., Journ. d. allg. Chemie IV, 704 (1934)
- 7 Spilker und Zerbe, Z. f. angew. Chemie, 29, 1138 (1926); Prokopez, J. f. angew. Chemie (russ.) 7, 159 (1934); Eru, J. f. angew. Chemie 7, 145 (1934)
- 8 Schroeter, G., Ber., 57, 2015, (1924); Schroeter, G., Müller H. und Huang, J., Ber., 62, 645 (1929)
- 9 Chadshinow, W.N. J. f. angew. Chemie (russ.) 8, 889, (1935)
- 10 Hofmann, F. und Lang, K. Brennstoffchemie, 10, 203, (1929)
- 11 Laidler K. und Szayna A. J. Inst. Petr. Technol. 20, 162 (1934)

- 12 Ogawa, T. und
Jokota, T. Bull. Ch. Soc. Japan, V, 267 (1933)
- 13 Altmann, A.S. und
Nemzow, M.S. J. F. phys. Chem. VI, 221 (1935)
- 14 Dobrjanski, A.F.,
Kauen, E.K.,
Katzmann, S.B. in dem Handbuch "Unterlagen über das
Spalten und chem. Verarbeitung der
Produkte desselben", Ausg. III, Lenin-
grad 1936. Seite 1.
- 15 Es wird zitiert nach W.A. Orlow, Hand-
buch "Destruktive Hydrierung von Brenn-
stoffen", Leningrad 1934, Seite 16.
- 16 Dobrjanski, A.F. "Wissenschaftliche Grundlagen des Spaltens
von Erdöl" 1935, Seiten 61, 93 u. weiter
- 17 Putschkow, P. W. Siehe (24) die Arbeiten 1 und 2, sowie
Chemie d. festen Brennstoffe XI, 171
(1935);
Diner, I.S. und
Nemzow, M.S. Chemie der festen Brennstoffe 837 (1932)
Nemzow, M.S. Destruktive Hydrierung von Brennstoffen
1934, S. 136.
- 18 Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch.
61, 1339 (1929);
Ogawa, T. und
Jokota, T. Bull. Chem. Soc. Japan, V, 266, 1933;
Szayna, A. Petroleum Z., XXIX, Nr. 46, 14;
Orlow, H. und
Belopolski, M. Ber. 62, 1227 (1929)
- 19 Hofmann und Lang,
Ogawa u. Jokota Brennstoffchemie, 10, 203 (1929)
Bull. Chem. Soc. Japan, V, 266 (1933)
- 20 Hofmann u. Lang
Ogawa und Jokota Brennstoffchemie, 10, 203, (1929);
Bull. Chem. Soc. Japan, V, 266, (1933)
- 21 Schoorel G.,
Tulleners A. und
Watermann, H. J. Inst. Petr. Technol. 18, 179, 1932
- 22 Schultze, G., Z. f. angew. Chemie 49, 284, 1936
- 23 Siehe die zitierten Arbeiten (34) und
(42) sowie P.W. Putschkow, Chemie der
festen Brennstoffe VI, 171 (1935);
Nemzow, M.S., "Destruktive Hydrierung
von Brennstoffen", S. 136.
- 24 Watermann, H. und
Perquin, J. Zbt. II, 2301 (1925) J. Inst. Petrol.
Technolog. 11, 36 (1925),
Watermann, H. und
Blaauw, A., Rec. trav. chim., 45, 284-95.
Gorniak, J. Przemysl chemiczny, 18, 57, 1934.
Szayna, A.

- 25 Szayna, A. Petroleum Z., XXIX, Nr. 46, 15-16.
- 26 Szachanow, A. und Tilitschew, M. In dem Handbuch "Die Ergebnisse der Konferenz über das Spalten und Hydrieren" 1931, Seite 147;
- Watermann, H. und Perquin J. Inst. Petr. Technol. 11, 36 (1925)
- 27 Nemzow, M.S. Im Handbuch "Destruktive Hydrierung von Brennstoffen" Leningrad (1934), S. 78-81;
- Diner, I.S. und Nemzow, M.S. Chemie der festen Brennstoffe IV, 136 (1933).
- 28 Rice, F. und Rice, K. The aliphatic free Radicals, Baltimore (1935)
- 29 Burk, E. J. Phys. Chem., 35, 2445, 1931.
- 30 Mayer, U. und Jacobson, P. Lehrbuch der org. Chemie, 2. Ausg. Bd. 1, Leipzig, 1907, S. 317
- 31 loc. c. Seite 948
- 32 Ber., 35, 2003 (1903)
- 33 Hückel, W. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig 1931, Bd. II, 275-283.
- 34 Ostwald, W. Z. phys. Ch., 9, 553, (1892)
Bjerrum N. Z. phys. Ch., 106, 219 (1923)
- 35 Schmidt, O. Z. Elektroch., 39, 969, (1933); 40, 211 (1934); 42, 175 (1935).
Schmidt, O. Z. phys. Ch., 159, 337 (1932);
Egloff, G. und Parrisch, C. Chem. Rev. 19, 145 (1936);
Dobrjanski, A.F. Wissenschaftliche Grundlagen des Spaltens von Erdöl, ONEF 1935, Seite 51-53.
- 36 Schultze, G. Z. f. angew. Chemie, 49, 284, 1936.
- 37 Nemzow, M.S. und Ssipowski, G.W. J. f. allgem. Chemie IV, 804 (1934)
- 38 Journ. f. angewandte Chemie 7, 159 (1934)
- 39 Kling und Florentine, Bull. soc. chim. France 41, 872 (1927)
- 40 Chadshinow, W. J. f. angew. Chemie (russ.) 8, 304, (1935).
- 41 Nemzow, M.S. Bericht auf der Sitzung der Akademie d. Wissenschaften UDSSR vom 24. 12. 36.

- 42 Fischer, Schrader u. Eberhardt, Ges. Abh. kera. Kohle, 4, 578-587, 392, 1919.
- 43 Waterman H. und Perquin, J. J. Inst. Petrol. Technol. 11, 36 (1928)
- 44 Ssachanow, A.H. und Tilitschejew, M.D. Spalten in flüssiger Phase, Erdölverlag 1928, Seite 145.
Dobrjanski, A.F. Wissenschaftliche Grundlagen des Erdölspaltens 1935, Seite 74-75.
- 45 Wwedenski, A.A. und Frott, A.W. J. f. allg. Chemie 2, 542 (1932);
Nenzow, M. S. Im Handbuch "Destruktive Hydrierung von Brennstoffen" Leningrad 1934, Seite 60.
- 46 Abgeleitet aus den Angaben von Parks und Huffmann, und Wwedenski u. a. J. allg. Chemie III, 722-723 (1933).
Siehe auch Schulze, G. Z. f. angew. Ch. 49, 271 (1936)
- 47 Ssachanow, A. und Tilitschejew H. Spalten in flüssiger Phase; 1928, Seite 120 usf.
- 48 Diner, I.S. und Nenzow, M.S. Chemie der festen Brennstoffe III, 837 (1932); IV. 136 (1933); Ssachanow A. und Tilitschejew M.: "Arbeiten der Konferenz über Spalten und Hydrieren" 1931, Seite 147.
- 49 Szayna, A. Petroleum Z., XXIX, 46, 14, 1933.

(3)
Theorie der Ammoniak-Katalyse
Besonders-Arbeiten Nr. I G.

I. Chemismus

Katalytische Reaktionen werden erklärt 1. durch chemische Reaktion (chem. Teilreaktion des Katalysators am Reaktionsablauf in allen Teilreaktionen) und 2. durch kinetische Deutung (Charakteristiken der Teilprozesse durch Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien). Dann erst lassen sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten aufstellen und eine Vorhersage ermöglichen.

Zwischenreaktionstheorie²⁾: Bildung von Zwischenverbindungen, die sich umlagern oder sich sekundär mit Reaktionsbeteiligten umsetzen und so die Endprodukte bilden. Die können sich von Katalysator und lassen ihn in der ursprünglichen Form zurück.

Die Ammoniak-Synthese ist wohl die am eingehendsten studierte heterogene Katalyse. Ein wirksamer Ammoniak-Kontakt muß außer einer Verwandtschaft zum H_2 auch eine gewisse zum N_2 haben; daher versagen hier die für die einfachen Hydrierungsreaktionen, zur Hydrierung besonders geeigneten Katalysatoren wie Pt , Pd , Ir und Cu . Dagegen sind Fe , Co , Mo , Ce geeignete Katalysatoren, jedoch läßt sich hier keine Stütze für die Theorie der intermediären Entstehung einzelner $Fe-N$ -Verbindungen weder chemisch noch röntgenographisch finden. Dagegen ergeben sich wichtige Anhaltspunkte für eine lokalisierte Bildung solcher Zwischenprodukte, wenn man die Feinstruktur der Katalysatoroberflächen in Betracht zieht. Die Oberfläche besitzt aktive Zentren, die sich im Aufweisen von Anomalien bei der Adsorption von Gasen beim reaktiven Verhalten bemerkbar machen. Durch Oxydation dieser aktiven Stellen wird der Kontakt unwirksam³⁾. Im gleichen aktiven Stellen ist die Bildung von $Fe-N$ prinzipiell möglich.

Die angewandten Untersuchungsverfahren waren 1. Gasleitung von einem verteilten Metalle, 2. Präzisionsmessungen über das gas- und gasart. Verhalten des N_2 und H_2 gegenüber röhrenartigen, oberflächenreichen Metallpulver.

1) Nach Frankfurter, Ztschr. Elektrochem. 32 (1928) 43, 97, 209; vgl. auch (für die Reaktion $CH_3CHO \rightarrow C_2H_5$): Frankfurter, Ztschr. Elektrochem. 35 (1929) 278.

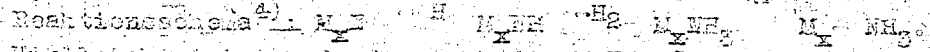
2) Mittasch, B. 59 (1926) 13; Frankfurter, Dtsch. "Katalyse" im Ullmann 2. Aufl. 34. B. (1930) 456; Schwab, die Katalyse, Standpunkt d. chem. Kinetik, 1931.

3) Mittasch, Ztschr. Elektrochem. 36 (1930) 569.

4) Alquist, Am. Soc. 43 (1926) 2814, 2820.

5) Emmett, Hendricks, Brumauer, Am. Soc. 52 (1930) 1456; 55 (1931) 1572.

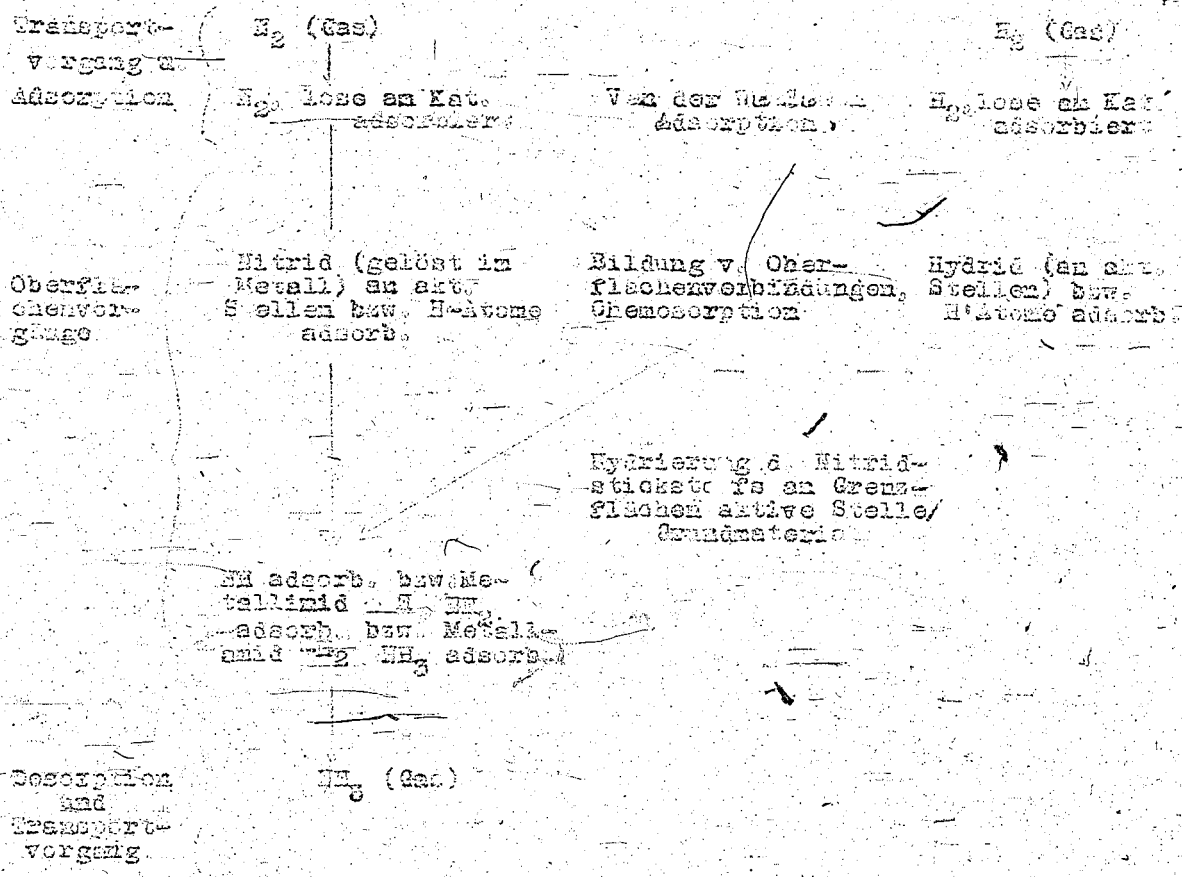
Es ergab sich, daß H_2 und N_2 in erstaunlich großen Beträgen an höchst sauberen Fe-Ni- N_2 -Siegelagern werden können. (Auf 1 Atom Fe oder W 3 Mol. N_2 , und bis 4 Mol. H_2). Diese Komplexe zerfallen bei höherer Temperatur und sie können nur als Vorstufe der eigentlichen katalytischen Zwischenverbindung genommen werden: werden die Metallatome auf Flächen höherer Temperatur niedergeschlagen, so binden sie zwar weniger Gasmengen, aber ein Teil des angelegenen H_2 oder N_2 bleibt bei höherer Temperatur und beim Abwachen fest an das Metall gebunden. Versuche über das Verhalten von H_2 und N_2 gegenüber gereinigtem und reingestem Metall vor allem an Fe, Os ergaben, daß die Gase bei tiefen Temperaturen in graduell ansteigender Weise aufgenommen werden als bei hohen. Bei tiefer Temperatur ist die Bindung des Gases an das Metall rein adsorptiv, bei höherer Temperatur tritt dagegen eine feste Bindung ein, hier ist die Bindung im Gegensatz zur Adsorption irreversibel geworden. Erst weit höherem Temp.-Gebiet dissoziieren auch diese Nitride. Sie sind es auch, die als Zwischenprodukt fungieren, denn die katalytische Wirksamkeit geht nicht mit dem Adsorptionsvermögen parallel, sondern mit der Fähigkeit zu dieser sekundären festeren Bindung der Gase an das Metall. Nur der Bruchteil N_2 wird hydriert, der aus dem Zustand adsorptiver Anlagerung in die feste Bindung übergetreten ist. Es handelt sich offenbar um eine chemische Bindung.



Vielleicht wird außerdem noch die $M-NH_2$ -Stufe auf Untersuchungen über die sog. "aktivierte Adsorption" von H_2 an Fe, die als charakteristischer Teilprozess der Oberflächenkatalyse betrachtet werden kann, ergeben, daß diese keine Eigenschaft des reinen Systems H_2 -Wasserstoff ist, sondern beruht auf einer bei bestimmter Temperatur einsetzenden "Selbstreinigung" der Oberfläche mittels Oxydation der an der Oberfläche sorbierten Spuren organischer Verbindungen durch das Oberflächenoxyd.

- 1) Frankenburg, Mayhofer, Ztschr. Elektrochem. 33, (1929) 590; 37 (1931) 473; E. Müller, Schwalbe, Ztschr. Elektrochem. 32, (1928) 231.
- 2) Meßner, Frankenburg, Ztschr. physik. Chem. 1931, Bodenstein-Festschrift, 293; Benson, White, Am. Soc. 54, (1932) 1520.
- 3) Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London, (A) 110 (1926) 454; Kintchinsky, J. physik. Chem. 30, (1926) 1558; National Acad. Sciences, Washington 15, 1; Ganger, Am. Soc. 45, (1924) 674.
- 4) Frankenburg, Hodler, Trans. Faraday Soc. 28 (1932) 229; vgl. auch Steiner, Dixon, Ztschr. phys. Chem. (B) 17 (1931), 527.
- 5) Frankenburg, Hodler, Naturwiss. 23 (1935) 309; Taylor, Am. Soc. 53 (1931) 570.

Gesamtes Reaktionschema:



II. Kinetik

Die Messung der Geschwindigkeit der interessierenden Teilvorgänge ist sehr schwierig. Die gegenüber den dynamischen bewegungen statischen Messungen sind durch die geringen erreichbaren Ammoniak-Gleichgewichtsmengen und die bevorzugte Adsorption des entstehenden Ammoniak an der Kontaktfläche unanwendbar, da im ruhenden Gas durch das Tempo der Austauschadsorption NH_3 gegen H_2 und H_2 und durch Diffusion eine Verlangsamung und ein Stillstand der Reaktion eintritt. Durchsichtiger sind die Verhältnisse bei der Zersetzung des Ammoniak an Kontakten. Hier führen statische Messungen zum Ziel, da die Transport-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge infolge der starken Bevorzugung der Adsorption des NH_3 gegenüber H_2 und H_2 derart rasch gegenüber dem Umsatzzyklus an der Kontaktfläche

erfolgen, das letztere als langsamste Reaktion Geschwindigkeitsbestimmend ist. Aber auch hier wurden wiederholte Ergebnisse erhalten in Bezug auf die Kinetik des Spaltungsvorgangs sogar an derselben Kontaktoberfläche und zwar nicht nur für die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien sondern auch verschiedene Abhängigkeiten der Zerfallgeschwindigkeit von Druck, d.h. verschiedene Reaktionsordnungen. Der Grund dafür liegt darin, daß die Oberflächenprozesse zusammengesetzter Natur sind, die sich nach den gewählten Versuchsbedingungen zu kinetisch unterschiedlichen Bruttovorgängen zusammensetzen. Mit Druck und Temperatur verschieben sich die stationären Konzentrationsverhältnisse der Zwischenprodukte. Dadurch lassen die Messungen, die nur Drucke im Gasraum, d.h. nur Anfangs- und Endzustände der Reaktionsfolge zu erfassen, keine sichere Rückschlüsse auf die Kinetik der Katalysatorprozesse zu. Beim Übergang zu dynamischen Messungen können dagegen die Partialdrücke konstant gehalten werden. Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeit mit der das primär entstehende Nitrid Fe_3N in Metall und Stickstoff dissoziiert, die langsamste Reaktion und maßgebend für die NH_3 -Zerfallsreaktion ist.

Die Zwischenstufen der Amid- und Imid-Entstehung lassen sich durch Erhaltung niedrigerer Temperaturen, weniger aktive Katalysatoren, wodurch der Nitridzerfall unterdrückt wird, messen.

Die Oberflächenprozesse ergeben sich auf Grund des resultierenden Geschwindigkeitsgesetzes zu:

1. NH_3 Gas \rightarrow NH_2 ads.
2. H_2 Gas \rightarrow 2H ads.
3. NH_3 ads. \rightarrow NH_2 ads. + H ads.
4. NH_2 ads. \rightarrow NH ads. + H ads.
5. NH ads. \rightarrow N gelöst in Fe + H ads.

Statt 4 und 5 kommen auch in Betracht:

6. NH_2 ads. \rightarrow N gel. in Fe + 2H ads.
7. NH_2 ads. \rightarrow NH gel. in Fe + H_2

Gleichung 1, 2, 3 und 6 stellen sich momentan ein, 4, 5 oder 7 verlaufen langsam.

Diese für Fe gemachten Untersuchungen gelten in gleicher Weise für

- 1) Hinshelwood, Burk, Soc. 1927 (1925) 1105; Schwarz, Schmidt, Ztschr. phys. Chem. (B) 3, (1926) 237; Ztschr. phys. Chem. 128, (1927) 161; Kuzmann, Am. Soc. 50 (1928) 2100; 51 (1929) 688; Pallas, Magazine P 10 (1930) 1015; Heiles, Trans. Faraday Soc. 27 (1931) 601; Mittasch, Ztschr. Elektrochem. 35, (1929) 920; Burk, Proceed. Nat. Acad. Soc. 13 (1927) 67; 14 (1928) 301; Dixon, Am. Soc. 53 (1931) 1763; Arnold, Burk, Am. Soc. 54 (1932) 23; Bodenstein, Franzen, Ztschr. physik. Chem.; Kernforschungschrift 199 (1912).
- 2) Mittasch, Kuss, Emert, Ztschr. Elektrochem. 34 (1928) 579; Winter, Ztschr. physik. Chem. (B) 13 (1931) 401.
- 3) Engellhardt, Wagner, Ztschr. phys. Chem. (B) 8 (1932) 369; Mittasch, Ztschr. Elektrochem. 35 (1929) 921.

Affinitätsverhältnisse zwischen N_2 und Übergangsmetallen
vgl. Hägg

Alle bisher wirksam gefundenen NH_3 -Katalysatoren bestehen im Grundmaterial aus Metallen der Übergangselemente (Se bis Ni, Y bis Pd, La bis Pb, Ac bis U), deren innere Elektronenschalen noch nicht aufgefüllt sind. Beziehungen zwischen Elektronenwechsel und katalytischen Eigenschaften vgl. Socher¹⁾ und Göttschmidt²⁾.

Die Übergangsmetalle nehmen H_2 und N_2 nicht als Nitrid oder Hydrid auf wie die Metalloide, sondern atomar und bilden Phasen mit metallischem Charakter. Nach röntgenographischer Untersuchung³⁾ dieser Einlagerungsverbindungen spielen sterische Faktoren für das Aufnahmevermögen der Metalle und für die Stabilität der Einlagerungsverbindung eine ausschlaggebende Rolle.

In der Reihe Fe, Ni, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni nehmen Aufnahmevermögen und Stabilität der Nitride bzw. Nitrid-Metalldung stark ab. In gleicher Weise sinken Gitterabstände und Atomradien der Metalle. So, Ni, V, Cr nehmen H_2 bis zur maximalen Menge H_2 auf, ihre Nitride sind unersetzt schmelzbar. Ni kann bis 40% H einlagern.⁴⁾ Fe reagiert kaum mehr mit H_2 . Fe_3H und Fe_2H dissoziieren schon bei tiefen Temperaturen. Das/überhalb 900° beständige Fe_3H nimmt noch messbare Mengen H_2 auf, die im Kontakt vorliegende Fe -Modifikation nur minimalen Beträge. Co und Ni bilden selbst im NH_3 keine Nitride. Fe steht also auf der Grenze zwischen dem zum Einbau und zur relativ festen Bindung befähigten H -Mengen befähigten und dem gegen den Einbau auch kleinster Mengen gegenüberen Übergangsmetallen. Die gleiche Zwischenstellung scheinen Mo, W und Os einzunehmen. Die Stabilität der entstehenden Metall-H-Verbindungen darf nicht zu gross sein. Die Metalle, deren Nitridbildungswärme am grössten ist, Katalysatoren der schlechtesten.⁵⁾

Auf Grund dieser Gesichtspunkte lassen sich in groben Zügen die Metalle aussondern, die überhaupt als Katalysator in Frage kommen. Je nach der Herstellungsweise sind diese jedoch in ihrer Wirkung variierbar. Wichtig ist der Zusatz von Aktivatoren.⁶⁾

- 1) Ztschr. phys. Chem. (B) 6 (1929) 221; 7 (1930) 339; 8 (1930) 456; 11 (1931) 152; 12 (1931) 33, 413.
- 2) Wichtigste Grundmaterialien: Fe, Os, V, W, Mo, Mn, Co (Mittasch) Ztschr. Elektrochem. 35 (1929) 920.
- 3) Ztschr. Elektrochem. 24 (1918) 351.
- 4) Ztschr. techn. Phys. 7 (1927) 264.
- 5) Brill, Naturwiss. 16 (1925) 595; O. Eisenhut, Ztschr. Krist. 52 (1928) 379; Kaupp, Ztschr. Elektrochem. 32 (1930) 392.
- 6) R. Schenck, Kortschgraber, Ztschr. anorg. Chem. 210 (1935) 273.
- 7) Hägg, Ztschr. phys. Chem. (B) 7 (1930) 339; Krüger, Ztschr. anorg. Chem. 205 (1932) 289.
- 8) Mittasch, Naturwiss. Monatsh. 5 (1925) 205; B. 59 (1926) 13; Mittasch, Frankenburg, Ztschr. Elektrochem. 35 (1929) 920; Mittasch, Ztschr. Elektrochem. 33 (1930) 569; Schwab, Katalyse vom Standpunkt d. chem. Kinetik (1931) 203; Frankenburg, Durr, Die Katalyse (1930) 47.

Es sind 3 typische Fälle bekannt:

1. Fe durch Al_2O_3 oder andere schwer reduzierbare Oxide (Hg, Be, Th, Ce, Zr) oder $Al_2O_3 \cdot K_2O$
2. Mo durch Ni, Co, Fe
3. Os durch K_2O und andere Alkalioxyde

Röntgenographische Untersuchungen²⁾ über aktivierten Eisenkontakt und Eisennitride brachten wichtige Aufklärungen; thermodynamische und magnetometrische Studien brachten weitere Ergänzungen.

In dem Kontakt liegt das Eisen als Fe vor, das durch Reduktion eines Gemisches von Fe_2O_3 , bzw. Fe_3O_4 und Al_2O_3 mit Wasserstoff entsteht. In dieser oxydischen Vorstufe ist das Al_2O_3 als Spinnell $Fe_2Al_2O_7$ gebunden. Bei der Reduktion tritt das Al_2O_3 ein Gerüst, das ein Auswaschen der Fe-Kristalle und damit eine sonst rasch eintretende Rekristallisation und damit verbundene Schrumpfung der Gesamtoberfläche verhindert. Nur solche Oxydgemische liefern nach der Reduktion wirksame Kontakte, bei denen die Reduktionsgeschwindigkeit des dem Katalysator gegenüber dem Eisenoxids gegenüber der des reinen Eisenoxids stark herabgesetzt ist. Der Grund für die schwere Desaktivierbarkeit ist eine Mischkristallbildung zwischen Fe und Al_2O_3 . Insbesondere spielt die qualitative Änderung der Oberflächenstruktur im Sinne einer Schaffung von aktiven Zentren eine wesentliche Rolle. Die durch $Al_2O_3 \cdot K_2O$ aktivierten Fe-Kontakte sind besonders reich an solchen Oberflächenbezirken, die auch während längerer Betriebsdauer ihre Wirksamkeit verbleiben. Diese aktiven Zentren haben nicht nur gegenüber dem Grundmaterial einen erheblichen Überschuss an freier Energie, sondern auch eine geordnete Gitterstruktur. Die sterische Anordnung der Atome des Katalysators beeinflusst seine chemischen Eigenschaften entscheidend. Die aktiven Zentren sind wahrscheinlich durch lokale Vergrößerungen der Atomabstände im Eisengitter charakterisiert. Elektronenversuche könnten hier Klarheit schaffen. Versuche über andere Kontakte deuten ebenfalls in dieser Richtung. Es ist denkbar, dass die Einlagerung von Mischkristallen ein bestimmtes Grundmaterial zur Folge hat. Gerade die Phasengrenzlinie kann der Sitz der bevorzugten Wirksamkeit von Kontakten der heterogenen Katalyse bilden. Außerdem ist an die Bedeutung der Wirksamkeit von Kanten und Ecken zu denken, deren Zahl durch Hemmung der Rekristallisation und Erhöhung der Mischkristallbildung vergrößert wird.

- 1) Mittasch, Ztschr. Elektrochem. 35 (1929) 280, 29 (1930) 209; Larson, Brooks, Ind. Eng. Chem. 18 (1926) 1306; 17 (1925) 971; 16 (1924) 1002; A. m. d. Critenden, Ind. Eng. Chem. 18 (1926) 1307; Larson, Chem. Met. 5 26 (1922) 395.
- 2) Nyckhoff, Critenden, Am. Soc. 47 (1925) 2266; C. Mayer, Ztschr. Krist. 70 (1922) 382; Brill, Ztschr. Elektrochem. 28 (1922) 569; Ztschr. Krist. 68 (1926) 379; Hagg, Ztschr. physik. Chem. 88 (1930) 453; 15 (1931) 32; O. Eisenhut, Kapp, Ztschr. phys. Chem. 153 (1928) 453; Ztschr. Elektrochem. 30 (1930) 392; Mittasch, Kerkens, Ztschr. Elektrochem. 38 (1932) 666; Will, Ztschr. Elektrochem. 38 (1932) 669; Schenck, Ztschr. anorg. Chem. 184 (1929) 39; 306 (1932) 273.
- 3) Lehrer, Ztschr. Elektrochem. 36 (1930) 383, 460.
- 4) und 5) s. Seite 5.

Kombinationen von Metallen haben nur dann eine überadditive Wirkung gegenüber den einzelnen Metallen, wenn unter dem Metallpaaren durch entsprechende Vorbehandlung Verbindungsbildung eingetreten ist und das als Grundsubstanz des betreffenden Kontaktes entsprechende Metalle (Mo im Fall Mo-Ni; Fe im Fall Mo-Fe) im Überschuss neben den Kristallen der Metallverbindung vorhanden ist. Auch hier herrscht das Prinzip der Einlagerung von Kohlenstoffkristallen im Grundsubstanz.¹⁾

Osmium bildet keine Nitride. Die Forderung nach aktiven Zentren ist hier also zwingend. Die Gründe für die im Fall des Os besonders besonders starke Aktivatorwirkung des Alkaliäxyds sind noch ungeklärt.²⁾ Es könnte Mischkristall- oder Verbindungsbildung sowie Änderung der Gitterabstände des Os von den Grenzflächen Kohlenstoff-/Einkristallität angenommen werden.³⁾

- 1) Mittasch, Ztschr. Elektrochem. 20 (1920) 597; Kawasche, Ztschr. Elektrochem. 34 (1930) 350; Mittasch, Kawasche, Ztschr. physik. Chem.; Bodenstein-Festband (1931) 574.
- 2) Vgl. dazu Frankensburger, Andreasen, Ztschr. Elektrochem. 34 (1930) 352.
- 3) Über den Stand der Forschungen über heterogene Katalyse bis 1929 mit ausführlichen Angaben, hauptsächlich anderer Veröffentlichungen als aus dem Kaiser d.-L. G. vgl. Frankensburger, Ztschr. Angew. Chem. 41 (1928) 523.

Von Seite 7:

- 4) Iatta, Chem. Abh. ind. appl. 12 (1930) 13 (ZnO); Troiloh, Davidson, Fenske, Ind. Eng. Chem. 21 (1929) 109 (ZnO + Cu); Ischel, Ztschr. Elektrochem. 38 (1932) 918 (FeO, Al₂O₃, Fe₂O₃-Oxyd); Bredig, Alolio, Ztschr. phys. Chem. 726 (1927) 41 (Ni + Hydrierung); Pietsch, Souferling, Ztschr. Elektrochem. 37 (1931) 655 (PbO, KCl bzw. TiCl₂·KCl); Bittig, Ztschr. anorg. Chem. 184 (1929) 180; 195 (1931) 206, 215; Ztschr. phys. Chem., Bodenstein-Festband (1931) 591 (Fe- u. Zn-Oxyd).
- 5) Schwab, Katalyse v. Standpunkt d. chem. Kinetik (1931) 203; vgl. auch Schuster, Ztschr. Elektrochem. 38 (1932) 14 (Kupferkontakt).

General
XIV (7)
Angewandte Chemie
Über die Bauxitrückstände der Al_2O_3 -Herstellung.

Der alkalische Aufschluss des Bauxits erfolgt technisch hauptsächlich nach den zwei bekannten unten in Schema angeführten Verfahren. Das erste Trockenverfahren (Pyrogenes Verfahren) ergibt als Nebenprodukt den Rotschlamm, in dem das Fe_2O_3 als $Fe(OH)_3$ vorliegt, welches sich beim Laugen aus dem im Schmelzprozess entstandenen Na-Ferrit bildet. Beim zweiten Nassaufschluss unter Druck (Bayerverfahren) bleibt das Fe_2O_3 des Bauxits unangeflossen zurück. Nach Angaben von Dir. Reichert (Giulini) erzeugt z. Zt. die Firma Giulini 90 000 Tonne Tonerdehydrat nach dem ersten Verfahren (eventuell wird auch das eigene Verfahren, das dem 1. Verfahren ähnlich ist, angewandt; der Aufschluss erfolgt mit Na_2SO_4 und Kohle; es entsteht dabei SO_2 , welches auf H_2SO_4 aufgearbeitet wird. Die Auslaugung führt zu dem gleichen Rotschlamm (Luxmasse), wie beim Aufschluss mit Soda; die Lauge wird ausgeführt, mit CO_2 gesättigt und nach der Abscheidung von $Al(OH)_3$ auf Soda aufgearbeitet.)

Giulini hat jetzt eine Auflage bekommen, zusätzlich 50 000 Tonne Tonerdehydrat ^{nach dem Bayerverfahren} zu erzeugen. Es soll dabei 80 000 Tonne feuchter Rotschlamm mit ca. 50 % H_2O anfallen, wobei die Zusammensetzung der Bayermasse der Zusammensetzung der Masse von Lautawerk und Martinwerk analog sein wird. Firma Giulini sucht jetzt Absatz für diese Masse. Zur Ausnutzung als Kontakt in der Sumpphase muss diese Masse entsprechend der Verarbeitung in den Lautawerken nach vorhergehender Verformung (Wurstform) auf ca. 10 - 15 % getrocknet werden. Nicht verformte pulverförmige Bayermasse kann in trockenem Zustand nur in besonderen Staubwagen transportiert werden.

Als Termin für die Inbetriebnahme der neuen Anlage bei Giulini ist Mai-Juni 1942 genannt worden.

Die Bayermasse kann nicht als Gasreinigungsmasse benutzt werden. Die Vorräte an dem für Luxmasse geeigneten Rotschlamm aus dem Trockenaufschluss (Pyrogenes Verfahren) sollen bei Giulini ca. 500 000 Tonne betragen. Die Eignung der Bayermasse für die Sump-

phase ist in Leuna und Ludwigshafen übereinstimmend bestätigt worden. Ob die Luxmasse einen besseren oder schlechteren Kontakt für die Sumpphase liefert als Bayernmasse, kann nicht entschieden werden. Wegen des höheren Preises der Luxmasse (ein besonderer Mindestpreis wird bei Luxmasse verlangt) ist die Bayernmasse das geeignetere Produkt für die Sumpphase.

Für die Sumpphase werden z.Zt. etwa folgende Mengen Bayernmasse verbraucht:

	Menge	Lieferant
Hydrierung Leuna	ca. 30 - 35 000 Jato	Lautawerke Lausitz
" Blechhammer I	12 000 Jato	" "
" " II	(6 000 Jato)	" "
" Gelsenberg	10 000 Jato	?
" Pölitze	6 500 Jato	wahrscheinl. Lautawerk,
" Rheinbraun	13 000 Jato	? (wahrscheinl. Martinswerk)
" Scholven	zunächst noch Snox + Cl	
" Gladbeck	erst 1943/44.	

Da Leuna, Blechhammer und Pölitze frachtmässig von den Lautawerken besser beliefert werden können und ausserdem Leuna und Blechhammer schon mit Lautawerken vertragemässig gebunden sind, können für den Absatz der Bayernmasse vor Giulini nur die Werke Gelsenberg, Rheinbraun und für später noch vielleicht Scholven (mit Gladbeck) in Frage ^{kommen}. Ob diese Werke schon langfristige Verträge mit ihren Lieferfirmen abgeschlossen haben, ist uns nicht bekannt.

gez. v. Fünser.

agen.
Analysen der Bayernmasse.

Anlage.

Analysen der Bayermassen.

	Lautawerk %	Martinswerk %
SiO ₂	7,48	7,25
Al ₂ O ₃	7,60	5,49
Al ₂ O ₅ ¹	17,86	15,27
Fe ₂ O ₃	51,27	37,15
CaO	0,12	-
MgO	0,88	1,23
K ₂ O	0,09	0,46
H ₂ O	0,12	1,6 (H ₂ O lösl. Alkali.)
H ₂ O	5,46	
SO ₄	1,2	
S ges.	-	0,17
H ₂ O	0,55	1,44
Cl	0,12	-

General
XIV (8)
Artenovitz

5. Februar 1937

Zurück an

Vorzimmer Dr. Dr. Flör

Kohletrocknung in Liévin und Béthune.

1.) Liévin.

Bei den Sumpfgasversuchen mit Harly-Kohle wurde eine Kohletrocknung benutzt (siehe Schema in Anlage). Der Mahlwerkzeug ist ein System Looche gebaut (französische Liévin, Sedan, Flandern) verarbeitet stete Kohle. Die Kümungslar eingehenden Kohle ist 20-40 mm, der Wassergehalt dieser Kohle war 5-10 %. Die zu trocknende und gewählte Kohle hat 5 % Wasser und weniger als 3 % Erweichung auf dem 3 500-Maschensieb. Als Trocknungsmittel wurde ein mit 185°C erhitztes Umwälgas (Gasbrenner) benutzt (15 000 m³/Stunde = 3 750 m³/Kohle). Die Mahlwirkung wird durch zwei aus einem wagrecht liegende drehende Mahlsteine auf sich drehendes Umlauf erreicht. Bei geringeren Kohledurchsätzen ist weniger Trocknung der Kohle erreicht werden können. Die Abscheidung der getrockneten Feinkohle erfolgt über einen Zylinder.

2.) Béthune.

Zur Kohletrocknung wurde ein Trommelrockner verwendet, der analog dem Sulfatrockner gebaut ist. Die Trommel hat einen Durchmesser 11-12 m lang, Durchmesser 1,3 m, und läuft auf zwei Auflagen. Der Antrieb erfolgt elektrisch über ein Schwrad. Die Trommel hat innen Mitnehmerschaukeln. Die Beschickung erfolgt durch ein geneigtes Rohr. Als Trocknungsmittel wird Fernerheingas verwendet, vermischt mit einem grossen Luftüberschuss. Das Gas tritt mit 150-180°C in den Ofen. Die Trocknung geschieht im Gleichstrom. Beim Austritt aus dem Ofen beträgt die Temperatur 70-80°C. Der Hauptteil der Kohle wird hinter dem Ofen durch eine Schmelze abgefangen. Das Gas samt Kohlestaub wird über einen Ventilator durch einen Zylinder geführt, durch welchen der mitgenommene Staub abgeschieden wird. Die Kohlehauptmenge zugeführt wird. Das Gas geht über Dach.

Zur Trocknung gelangte Feinkohle 0-10 mm. Durchsatz 700 kg/h. Nach der Trocknung hatte die Kohle weniger als 1 % Wasser.

Gasverbrauch: 60 m³ Koksogas/Stunde

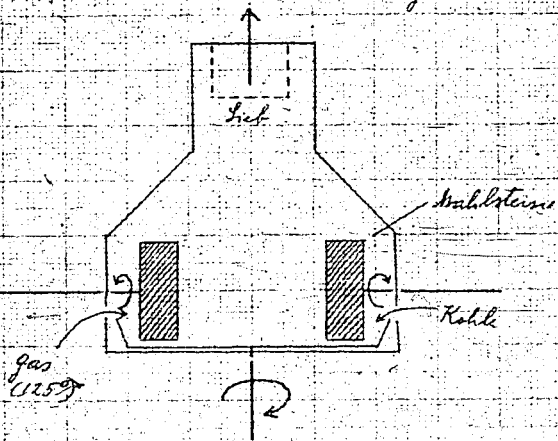
Ventilatorleistung: 1500-2000 m³/Stunde.

1. Anlage

gez. Rank
gez. Sina

Mahlbrechendes System für die in Lösung

zum Feinblättern und Zerkleinern



Hochdruckversuche

General
XIV - (a)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. F. B.

Oberschlesische Hyarierwerke
Aktiengesellschaft,

(9a) Blechlhammer
(Kreis Oßel, C.-S.).

Hochdruckversuche 13.6.1944. J/pf.
P/Lu 1

Zusammenarbeit auf dem Gebiet der
Brikettierung mit Hydrierrückständen.

Wie wir von Herrn Dr. Waldmann erfahren, beabsichtigen Sie, in Ihrem Werk in der nächsten Zeit Versuche durchzuführen, um anstelle von Sulfitablauge Hydrierrückstände als Bindemittel für die Brikettierung einzusetzen. Um die notwendigen Erfahrungen zu sammeln, haben Sie in Aussicht genommen, zunächst Versuche mit getropftem Abschlamm aus Scholven durchzuführen, und haben den Wunsch zum Ausdruck gebracht, daß Herr Dr. Waldmann über seinen AWA-Auftrag hinaus, der sich nur auf das Brikettieren unter Verwendung von Sulfitablauge nach den Vorschlägen von Leber bezog, Sie mit seinen Kenntnissen und Erfahrungen auch auf diesem Gebiet der Brikettierung und Schwelung in Ihrem Werk unterstützt. Obgleich wir Herrn Dr. Waldmann für dringende Arbeiten bei uns benötigen, wollen wir Ihrem Wunsch entgegenkommen und erklären uns bereit, daß er Ihnen bis auf Weiteres auch bei der Verwendung von Hydrierrückständen als Bindemittel hilft.

Bezüglich etwaiger Erfindungen, die auf Grund dieser Zusammenarbeit gemacht werden, müssen zwischen Ihnen und uns besondere Vereinbarungen getroffen werden, denn die bisherigen Absprachen (Aktennotiz Dr. Jäckh vom 13.4.1944, Aktennotiz Dr. Krönig vom 28.4.1944, Ihr Schreiben vom 6.6.1944 und unser Schreiben vom 10.6.1944) bezogen sich nur auf die Tätigkeit von Herrn Dr. Waldmann im Rahmen seines AWA-Auftrages, d.h. auf die Verwendung von Sulfitablauge als Bindemittel.

Die Anwendung von Hydrierrückständen als Bindemittel hingegen ist ein von uns entwickeltes Arbeitsgebiet, auf dem wir eine Reihe von Schutzrechten besitzen und außerdem vertragliche Bindungen mit anderen Firmen berücksichtigen müssen.

Wir waren einverstanden, wenn hierfür eine Regelung der Eigentumsverhältnisse an etwaigen Erfindungen, die auf Grund der Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Waldmann gemacht werden, in der Weise erfolgen würde, daß Erfindungen, die Dr. Waldmann macht, Eigentum der I.G. werden, daß Erfindungen, deren geistiges Eigentum vorwiegend auf Ihrer Arbeit beruht, Ihr Eigentum werden und daß Erfindungen, an denen Sie und Dr. Waldmann in gleichem Maße beteiligt sind, gemeinsames Eigentum von Ihnen und uns werden. Wir sind auch bereit, Ihnen ein kostenloses Benutzungsrecht an Erfindungen, die Herr Dr. Waldmann bei der

1036 80

229

b.w.

Handwritten text at the top right, possibly a date or reference number, partially obscured.

Zusammenarbeit in Ihrem Werk macht, einzuräumen, halten es jedoch im übrigen für richtig, daß wir mit Rücksicht auf unsere vertraglichen Bindungen eine ausschließliche Lizenz auf Ihre Erfindungen und die gemeinsamen Erfindungen erhalten mit dem Recht, Unterlizenzen zu erteilen.

Heil Hitler !

I.G. FARBEW INDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Handwritten signature: *gez. J. Holzmüller*

Wirtschaftskammer
Ludwigshafen am Rhein

Ludwigshafen am Rhein, den 6. Febr. 1945

Der Präsident

General
XIV (10)
An das
Mitglied des Vorstands der
Firma I.G. Farbenindustrie AG.
Herrn Dr. Otto A m b r o s

Geheim
Einschreiben

Ludwigshafen am Rhein

Betreff: Fernhaltung international gebundener Männer
von maßgebenden Stellen in der Wirtschaft.

Sehr geehrter Herr Dr. A m b r o s !

Der Führer hat mit Erlaß vom 19. Mai 1943 angeordnet, daß Männer in Partei, Staat und Wehrmacht nicht an maßgebenden Stellen verwendet werden dürfen, wenn sie mit Frauen aus den mit uns im Kriegszustand oder politischen Gegensatz befindlichen Ländern verheiratet sind oder wenn sie aus Kreisen stammen, die durch ihre verwandtschaftlichen Beziehungen zu heute oder früher einflussreichen Gesellschafts- oder Wirtschaftskreisen des uns feindlich gesinnten Auslandes als international gebunden zu betrachten sind. Während dieser Erlaß zunächst nur auf die Inhaber maßgebender Stellen in Staat, Partei und Wehrmacht beschränkt war und daher weder die Ehrenamtsträger der Organisation der gewerblichen Wirtschaft noch solche Männer erfaßt wurden, die Schlüsselstellungen in der Wirtschaft innehaben, soll diese Beschränkung nunmehr auf ausdrückliche Anweisung des Führers fortfallen. Darüber hinaus hat der Führer angeordnet, daß der Erlaß auch auf solche Fälle angewandt werden soll, in denen eine internationale Bindung anderer Art - etwa durch nahe Freundschaft oder finanzielle Abhängigkeit - vorliegt.

Der Reichswirtschaftsminister hat mich ersucht, im Bereich der Wirtschaftskammer Ludwigshafen am Rhein die notwendigen Feststellungen zu treffen und über das Ergebnis zu berichten. Obwohl ich aus der Zusammenarbeit mit Ihnen annehme, daß Bedenken der in dem Erlaß geschilderten Art bei Ihnen nicht vorliegen, muß ich Sie dem Ersuchen des Reichswirtschaftsministers folgend um Abgabe einer kurzen Erklärung bitten.

Heil Hitler!

Wurster
(Dr. Wurster)

Sehr angelegentlich

Wurster

230

Instrumenteller

①

7-392

27. Februar 1943

Bericht über die in der Hydrierung, Dehydrierung und Methanolsynthese verwendeten Meß- und Regelinstrumente.

Bezeichnung	Maß	Anwendungsgebiet	Prinzip	Entwickelt von	Bemerkungen
Druckmessung	Meth.; Hy; IED.		Differenzdruck an Messröhrlein erzeugt an der Waage ein ihm proportionales Drehmoment	Bosch, Hagge, Gmelin	
Flussmessung	Meth.; Hy; IED.		Erzeugung eines dem Quadrat des Mengenstroms proportionalen Druckabfalles	HT Op. Loppo und Witte	
Flüssigkeitsebene mit Abgaberegulierung	Hy		Regelung der Schichthöhe auf dem Förderband nach Messung des jeweiligen Gewichtes	HT Op (Hilburg)	
Flüssigkeitsebene des Kreislaufes	Hy; IED.		Flüssigkeitsebene des Kreislaufes mit Gewichtsausgleich	Gmelin	
Flüssigkeitsebene des Kreislaufes	Hy; IED.		Stromlose Thermospannungsmessung durch selbsttätige Spannungskompensation mittels Photozelle	Messprinzip von Händel; Ketten; automatisiert von HT Op	
Thermospannungsmessung in den Elektrolyt	Hy; IED.		Stromlose Thermospannungsmessung in Verbindung mit selbsttätiger Abstellvorrichtung	HT Op (Ernst)	
Druckmessung des hydrostatischen Druckes der Flüssigkeit mit Spülgas und Ringwaage	Hy		Messung des hydrostatischen Druckes der Flüssigkeit mit Spülgas und Ringwaage	Spannungskompensiert	
Messung des Gewichtsverlustes eines eintauchenden Metallstabes mittels Federwaage; Übertragung nach außen elektromagnetisch	Meth.; Hy; IED.		Messung des Gewichtsverlustes eines eintauchenden Metallstabes mittels Federwaage; Übertragung nach außen elektromagnetisch	Prinzip bekannt (50 Ohm); von Elektrolyt konstruiert von HT Op	
Messung des Drehmomentes eines rotierenden Kohlebrei	Hy		Messung des Drehmomentes eines rotierenden Kohlebrei	bekannt	
Wärmetönung	Meth.		Wärmetönung	Gmelin	
Wärmetönung des im Meßgeräts zugeführten H ₂ bei Verbrennung mit dem im Überwachten Gas vorhandenen O ₂	IED.		Wärmetönung des im Meßgeräts zugeführten H ₂ bei Verbrennung mit dem im Überwachten Gas vorhandenen O ₂	Gmelin	
Wärmeleitvermögen des H ₂ bzw. CO ₂	Meth.		Wärmeleitvermögen des H ₂ bzw. CO ₂	bekannt	
Absorption im ultraroten Spektralgebiet	IED.		Absorption im ultraroten Spektralgebiet	HT Op (Luft)	
Elektr. Leitfähigkeit	Hy		Elektr. Leitfähigkeit	HT Op (Ackermann)	
Ausbreitungszeit des Gases im Vergleich mit Luft	Meth.		Ausbreitungszeit des Gases im Vergleich mit Luft	HT Op (Gmelin)	

Regelventil	Abstand der Reduktion, Dichte des Kreislaufgases	Ky, DED	Auströmungszeit des Gases im Vergleich mit Luft.	EM Op (Guelin)
Leuchtsignal	Dichte der Abgase	Ky, DED	Auftrieb eines Körpers im Gas.	Im Wesentlichen von EK Op (Lehrer)
Druckregler	Regelung des Druckes in Kolonnen Vorlägen Rücklaufbehältern	Dest.	Von Federmanometern durch Druckluft gesteuerte Membranventile.	bekannt
Mengenregler	Regelung der Zulaufmengen zu den Kolonnen	Dest.	Durch den Diff.-Druck an Meßbleiben mittels Druckluft gesteuerte Membranventile	bekannt
Standregler	Regelung des Standes im Kolonnensumpf und in Zehältern	Dest.	Durch Schwimmer mittels Druckluft gesteuerte Membranventile für Zulauf oder Ablauf.	bekannt
Temperaturregler	Regelung der Temp. in den Kolonnen und im Rücklaufbehälter	Dest.	Von Fallbügelreglern elektrisch gesteuerte Ventile für Dampf oder Kühlwasser.	bekannt

Hochdruckversuch:

Instrumente - 2

Hochdruckversuche
Lu 558

Sketches, Missing

27. März 1943 Ha/Fu

Regelung der Ofentemperaturen mit H & B-Kleinreglern

(Regelung und teilweise Abänderung der in der Notiz vom 5.11. gemachten Angaben)

Es hat sich als unmöglich erwiesen, eine Konstantspannungsquelle von 6 oder auch von 5 Volt, die unseren messtechnischen Anforderungen genügt, zu beschaffen. Hingegen liegt die Beschaffung einer Konstantstromquelle im Rahmen der Möglichkeit.

Wird die Gegenspannung von einer Konstantstromquelle geliefert, so bleibt die Schaltung des einzelnen Meßkreises unverändert (Abb. 1), jedoch können die verschiedenen Meßkreise, die von der gleichen Gegenspannungsquelle gespeist werden, nun nicht mehr parallel geschaltet werden, sondern müssen in Reihe liegen (Abb. 2). Für den einzelnen Meßkreis gilt für die Anzeige U_A des Kleinreglers

$$U_A = \frac{U - J_0 \cdot R_m}{1 + \frac{R_m}{R_i}}$$

Bezeichnungen
siehe Abb. 1

Es ist beabsichtigt, mittels eines Meßstellenumschalters mehrere Heizkreise durch den gleichen Kleinregler zu bedienen. Die einzuregelnden Temperaturen werden im allgemeinen verschieden sein, während die Sollwerteneinstellung des Kleinreglers bei der Umschaltung von einem Thermo-Element auf das andere unverändert bleibt. Es muß sich also trotz unterschiedlicher Meßspannung

$$U = U_1, U_2, \dots, U_z$$

am Kleinregler der gleiche Ausschlag U_A einstellen. Dies wird bei konstantem Hilfsstrom J_0 erreicht durch passende Wahl der Widerstände

$$R_m = R_{m1}, R_{m2}, \dots, R_{mz}$$

und zwar muß sein

$$R_{mz} = \frac{R_i (U_z - U_A)}{U_A + J_0 R_i}$$

Es sei z.B. $J_0 = 1,25 \times 10^{-3}$ A. $R_i = 120$ Ohm; $U_A = 5 \times 10^{-3}$ V. (das heißt der Sollwertzeiger des Kleinreglers sei fest auf 5 mV eingestellt). Die einzuregelnden Thermospannungen sollen zwischen 22 und 26 mV liegen.

Bereich von R_m

$$R_{m1} = \frac{120(22-5) \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3} + 1,25 \cdot 120 \cdot 10^{-3}} = 13,15 \Omega$$

$$R_{m2} = \frac{120(26-5) \cdot 10^{-3}}{(5 + 1,25 \cdot 120) \cdot 10^{-3}} = 11,25 \Omega$$

$$13,15 \leq R_m \leq 11,25 \Omega$$

233

Die Abstufung von R_n ergibt sich aus der Forderung, daß man in der Lage sein soll, die Spannung in der Nähe von 25 mV auf 1/50 mV genau und in der Nähe von 22 mV auf 1/20 mV genau einzustellen. Es ist

$$\frac{dR_n}{dU} = \frac{R_n}{U_A + I_0 R_n} < i \quad \Delta R_n = \frac{R_n}{U_A + I_0 R_n} \cdot \Delta U$$

$$U = 22 \text{ mV} \quad U \approx 25 \text{ mV}$$

$$\Delta U = 5 \cdot 10^{-5} \text{ V} \quad \Delta U = 2 \cdot 10^{-5} \text{ V}$$

$$\Delta R_n = 0,0387 \Omega \quad \Delta R_n = 0,0155 \Omega$$

Die Änderung des Widerstandes R_n wird durch Parallelschalten eines veränderlichen Widerstandes R_v zu einem konstanten Widerstand R_N erzielt (Abb. 3). Es ist

$$R_n = \frac{R_N \cdot R_v}{R_N + R_v} = 13,15 \dots 11,25 \Omega \quad \text{oder}$$

$$R_v = \frac{R_n R_N}{R_N - R_n}$$

Mit den obigen Werten für R_n und mit $R_N = 20$ Ohm ergibt sich

$$\text{für } U_1 = 22 \text{ mV} \quad U_2 = 26 \text{ mV}$$

$$R_{v1} = \frac{13,15 \cdot 20}{20 - 13,15} = 38,4 \quad R_{v2} = \frac{11,25 \cdot 20}{20 - 11,25} = 86,7 \Omega$$

Regelbereich des Widerstandes R_v also

$$38,4 \leq R_v \leq 86,7 \Omega$$

Abstufung des Widerstandes R_v :

$$\text{Es ist } \Delta R_v = \frac{dR_v}{dR_n} \cdot \Delta R_n = \frac{(R_N - R_n) R_N + R_N R_n}{(R_N - R_n)^2} \cdot \Delta R_n = \frac{(R_N + R_v)^2}{R_N^2} \cdot \Delta R_n$$

$$U_1 = 22 \text{ mV} \quad U_2 = 26 \text{ mV}$$

$$\Delta R_v = \frac{(20 + 38,4)^2}{400} \cdot 0,0387 = 0,33 \Omega \quad \Delta R_v = \frac{(20 + 86,7)^2}{400} \cdot 0,0155 = 0,442$$

Man wird also für R_v eine Stufung von 1/10 Ohm vorsehen müssen. Der Aufbau des Widerstandes R_n wird also so sein, wie in Abb. 4 gezeigt ist.

Infolge von Verschmutzungen der Kontaktp^hahnen im Betrieb wird man von dem in Zehntel Ohm geteilten Widerstand keine große Genauigkeit erwarten dürfen. Verzichtet man ganz auf die 1/10 Ohm-Teilung und

begnügt sich mit 1 Ohm als kleinster R_v -Abstufung, so würde mit

$$\Delta R_m = \frac{R_N^2}{(R_N + R_v)^2} \Delta R_v$$

für $U_1 = 22 \text{ mV}$

$$\Delta R_{m1} = 0,117 \Omega$$

für $U_2 = 21 \text{ mV}$

$$\Delta R_{m2} = 1,0352 \Omega$$

Ergibt sich die Änderung der Ofentemperatur bei Änderung des Widerstandes R_v um 1 Ohm zu:

$$\Delta U_1 = 0,151 \text{ mV}$$

$$\Delta U_2 = 0,0753 \text{ mV}$$

Die gleiche Durchrechnung für

$$J_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ A}$$

$$U_0 = 7 \cdot 10^{-2} \text{ V}$$

ergibt folgende Werte:

für $U_1 = 22 \text{ mV}$

$$R_{m1} = 41,2 \Omega$$

$$R_{v1} = 41 \Omega$$

$$\Delta U = 0,05 \text{ mV}$$

$$\Delta R_{m1} = 0,0472 \Omega$$

$$\Delta R_{v1} = 0,512 \Omega$$

$$R_v = U_0 / I_0$$

für $U_2 = 21 \text{ mV}$

$$R_{m2} = 17,75 \Omega$$

$$R_{v2} = 175 \Omega$$

$$\Delta U = 0,02 \text{ mV}$$

$$\Delta R_{m2} = 0,0187 \Omega$$

$$\Delta R_{v2} = 1,795 \Omega$$

bei Verzicht auf die 10 Ohm-Teilung:

$$\Delta R_v = 1 \Omega$$

$$\Delta U_1 = 0,0587 \text{ mV}$$

$$\Delta R_v = 1 \Omega$$

$$\Delta U_2 = 0,0111 \text{ mV}$$

Dieser Fall ist also nicht nur bequemer (wegen $J_0 = 1 \times 10^{-3}$ statt $1,25 \times 10^{-3} \text{ A}$), sondern auch günstiger in Bezug auf Änderung der Ofentemperatur mit Veränderung des Widerstandes R_v .

Ablesung der Ofentemperatur: Weicht der Ist-Wert der Ofentemperatur vom Soll-Wert ab, so kann aus der Anzeige des Kleinreglers auch bei bekanntem Widerstand R_n nicht ohne weiteres der Ist-Wert der Thermospannung abgelesen werden. Die Thermospannung ist

$$U = U_A + J_0 \cdot R_n + \left[U_A \cdot \frac{R_n}{R_i} \right]$$

Das eingeklammerte Korrektionsglied kann nicht vernachlässigt werden, da der innere Widerstand des Instrumentes zu klein ist.

Beispiel:

Für $U = 25 \text{ mV}$, $U_A = 7 \text{ mV}$, $J_0 = 1 \text{ mA}$, $R_i = 120 \text{ Ohm}$
wird $R_n = 17 \text{ Ohm}$ für

Für U	=	20	21	22	23	24	25	26 mV
ist dann U_A	=	2,63	3,5	4,38	5,26	6,13	7,0	7,88 mV
Abweichung vom Sollwert für U		-5	-4	-3	-2	-1	0	+1 mV
" für U_A		-4,37	-3,5	-2,62	-1,74	-0,87	0	+0,88 mV

Sehr lästig ist, daß das Korrektionsglied beim Übergang von einem Kleinregler zum andern von 3 Variablen (U_A , R_n und R_i) abhängt, bei ein und demselben Kleinregler immer noch abhängig ist und von den jeweiligen Werten der Anzeige U_A und des Widerstandes R_n .

Die Ablesung wird erleichtert, wenn man eine zweite Skala anbringt, die ihren Nullpunkt bei $U_A = 7 \text{ mV}$ hat, und von dort nach rechts und nach links positiv bzw. negativ zählt. (siehe Abb. 5)

Wir müssen dann unterscheiden zwischen den Soll- und Ist-Werten:

	Sollwert	Istwert
Instrumentenanzeige	$U_A \text{ soll}$	U_A
Ofentemperatur	$U \text{ soll}$	U

Es ist $U_A = U_{A \text{ soll}} + u$

wenn u der von der Zusatzskala abgelesene Wert ist.
Hiermit wird die Ofentemperatur

$$U = U_{\text{soll}} + u \left(1 + \frac{U_{\text{soll}} - 7}{R_i + 7} \right)$$

Diese Beziehung läßt sich durch einen Gradenschar darstellen, die allerdings für jeden Kleinregler ein wenig anders wird (s. Abb. 6).

Handwritten signature 236

15. April 1943. Scha/Sa.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Besuchsbericht.

Besuch am 15. April 1943 bei Gelsenberg Benzin.

Anwesend: von Gelsenberg: Dir. Dr. Pross
" Hühfeld
" Jersch
" Klinkhardt
" Hermann
Ob. Ing. Bantner
" Egli
Dr. Rehnalter
von La: Dipl. I. Schnoppert

Thema: I. 5ter Ofen.

Es wurde versuchsweise eine 3fach Kammer mit und ohne Vorheisofen gefahren. Der Versuch ist, wenn er auch nur kurze Zeit dauerte, zufriedenstellend ausgefallen. Die wichtigsten Ergebnisse sind in das beiliegende Kurvenblatt eingetragen.

Herr Dr. Pross ist jedoch gegen den Einbau eines fünften Ofens und zwar mit folgender Begründung:

- 1) Die spezifische Leistung (kg Ölgewicht pro ltr. Reaktionsraum) gehe zurück. Auf diese Bezugsgrösse sei von jeher der grösste Wert gelegt worden.
- 2) Die für das Werk vorgeschriebene Leistung könne er auch einhalten, wenn er nicht gegen die neulich in Leuna aufgestellte Temperaturgrenze für das H 10-Material (520° innen) verstösse. Er brauche also den fünften Ofen nicht.
- 3) Er könne dem Aufsichtsrat der Gelsenberg Benzin A.G. nicht summen, nochmals 2 bis 3 Millionen Mark auszugeben, nachdem die Material-Angelegenheit ohnedies schon viel gekostet hätte und sie nach Ansicht des Aufsichtsrats als abgeschlossen zu betrachten sei.
- 4) Er würde den fünften Ofen einbauen, wenn die Kosten nicht von der Gelsenberg zu tragen seien.

II. Brei-Regeneration.

Es wurden verschiedene Möglichkeiten erörtert, die Brei-Regeneration durchzuführen.

In beiliegender Tabelle sind 4 Fälle durchgerechnet, wobei Fall 1, als die seitherige Fahrweise, die Bezugsgrössen darstellt.

21/18/43

In Fall 2 und 3 wird der vorhandene Gasregenerator als Breiregenerator gefahren (siehe auch unsere Aktennotiz Nr. 1192, dat. Ort. 1940, Gelsenberg eingeschickt wurde). Nächstens soll der Fall 3 gefahren werden, der vom Standpunkt der Breipressen keine Schwierigkeiten macht.

In Fall 4 ist ein Gasregenerator zusätzlich eingebaut. Dieser Fall bringt einen grossen Wärmegewinn und eine starke Temperaturabsenkung der Haarnadeln. Da jedoch die Breipressenaufteilung schwierig ist, soll in Lu nochmals ein weiterer Fall durchgerechnet werden, in dem auf die Breiteilung verzichtet wird (siehe unser offizielles Schreiben).

gez. Schappert

Anlagen:

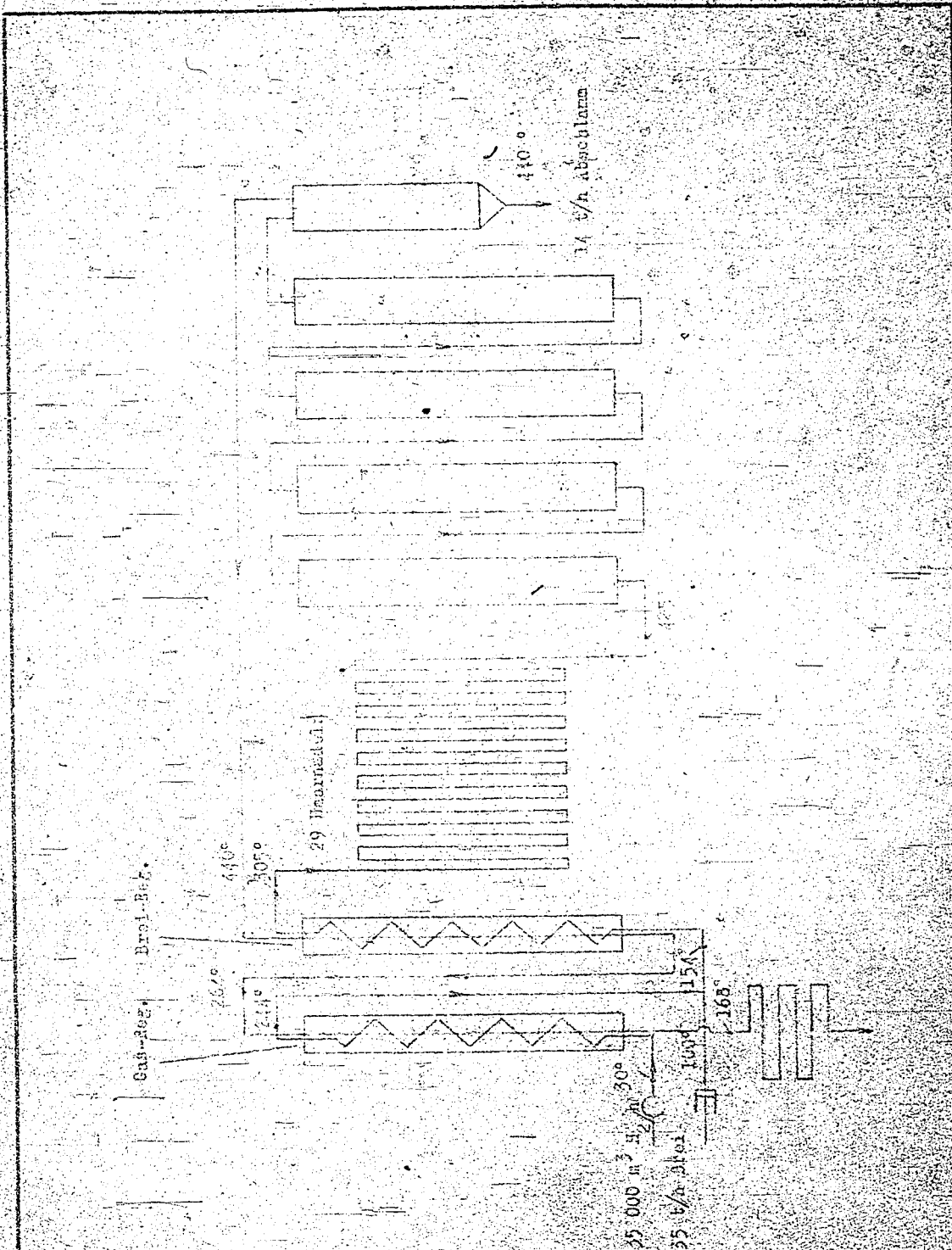
Ludwigshafen a. Rhein, den 12.4.1947/So.

Fahrweise	bisherige Fahrweise	1 Breireg. mit Breiteilung	1 Breireg. ohne Breiteilung	1 Gasreg. 1 Breireg. } mit Breiteilung				
Breit-Durchsatz Gesamt	35	35	35	35				
Gesamt-Eingangsgas	35 000	35 000	35 000	35 000				
Breit über Reg.	-	10	35	10				
" " Vorheizreg.	35	25 000	35 000	20 000				
Gas " Reg.	4 000	4 000	35 000	10 000				
" " Vorheizreg.	31 000	35 000	35 000	-				
" " Gashearn.	31 000	35 000	35 000	-				
Spez. Wärme								
Breit	Cal/°C, kg		1.85					
Gas	Cal/°C, m ³		0.33					
Wärmerwert								
Reg. Vorweg	Cal/°C, h	10 230	24 230	30 230				
Reg. Rückweg		27 000	27 000	27 000				
Vorh. Gashearn.		10 230	11 000	11 500				
" Breiteil.		20 570	6 140	30 100				
" Gemischtteil.		30 800	30 800	30 800				
Eingangstemp.			100					
Breit	°C		30					
Gas	°C							
Temperaturbild	°C	Gasreg. Breiteil	Mittl. G. Heize	G. Gashearn. Breireg. Gashearn. Breiteil	Mittl. G. Heize	G. Breireg. Gashearn. Gemischt. Heize	G. Gasreg. Breireg. Breiteil	Gemischt. G. Gas
		193-440 424-496	496-525 525-538 538-568	134-440 441-447 444-470	470-514 514-543 543-580	580-630 630-640 633-639	639-651 651-677 677-700	700-711 711-730 730-740 740-749 749-758 758-777 777-787
Temp. Differenz	°C	100 272 157	138 130 149	347 244 143	121 136 357	155 105 71	118 100 125	103
Aufgenommene Wärme	10 ³ Cal/h	3880 3500 1360	1540 480 4930	1285 1840 295	1320 5040 13	450 1000 89	369 122 150	148
Gesamt Wärmebedarf			9600		8100		7500	6000
d. Vorh. (= 70%)	10 ³ Cal/h							
Abstrahlung		100 170 120	120 50 100	60 68 150	150 150 100	10 140 100	100 100 103	124 130
Fläche	m ²	186 10x200 9x200	8 ¹ /2x150 2x200	188 2x200 4x200	15x200 8 ¹ /2x180	188 2x200 17x200	10x150 188 188 2x200 13x200	11x150
K-Wert	Cal/°C, h, m ²	200 6,5 4,9	8,8 9,2 205	9,2 6,5 4,9	8,8 4,9 205	9,2 4,9 215	187 6,5 4,9	6,8
Rohrwandtemperatur								
unverkrustet außen	°C		487 490			481 482		480 479
" innen	°C		471 451			467 456		452 465
verkrustet außen	°C		508 515			498 504		508 491
" innen	°C		490 494			483 487		480 482
l = 1,5	mm							

Vorzimmer Dr. Dr. Pler *Seidel*

(2)

[Faint, mostly illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page]



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen am Rhein
 19.4.1943 Name: Eicker

Maßstab

Übersichtszeichnung nach DIN 24

Tabelle.

Einsatz von Steinkohlenschwelteer + Schwelbenzin in den bestehenden
und in Bau befindlichen Hydrieranlagen.

Anlage	Derzeitiger Ausbau		Ausbau nach Göringplan v. 1941		Vorgeschlagener Ausbau durch Umstellung auf Steinkohlenschwelteer			Bemerkungen
	Produktion aus Kohle jato	Hy-Kohle Bedarf jato	Produktion aus Rohöl gemäss reduzier. Göringplan Stand v. 1.9.41 jato	Geldliche Aufwendungen für Göringplan in Mio R.	Produktion aus St.K.Schwelteer + Schwelbenzin jato	Erforderliche Rohstoffmenge jato	Geldliche Mehraufwendungen gegenüber Göringplan	
Pöhlitz	200 000 L-Benzin	440 000 St.K.	410 000 L-Bi	nicht besonders erfasst	350 000 L-Bi	500 000 Teer	0,5 Mio RM	Nur geringfügige Umschaltungen erforderlich
Rheinbraun	195 000 L-Benzin	560 000 TBK ₁₅	295 000 L-Bi	7,8 Mio RM	310 000 L-Bi	450 000 Teer	15-20 Mio RM	Erweiterung der Gasphase Energieerzeugung und -verteilung
Scholven I + II	215 000 L-Benzin	470 000 St.K.	0	0	50 000 L-Bi aus Teer 165 000 L-Bi aus St.K.	75 000 Teer 370 000 St.K.	2,5 Mio RM	Verarbeitung des Teeres bei 300 atm nur beschränkt möglich. 10% Fremdblanreibung. Geringfügiger Hygasausfall und damit Reduktion der Belieferung von Buna.
Gelsenberg	300 000 L-Benzin	650 000 St.K.	0	0	Wegen ganz besonderer Platzschwierigkeiten ist die Umstellung von Kohle auf Steinkohlenschwelteer auf die maximale Benzinerzeugung nicht durchführbar. Bei Umstellung von Kohle auf Teer ohne Produktionserhöhung, d.h. unter Beibehaltung der jetzigen Produktion, werden die Belieferungen von Buna, Hüls, mit Hygas und Scholven mit Butan für Alkylat, sowie die eigene Treibgasenerzeugung beeinträchtigt.			
Blechhammer I + II	323 000 L-Benzin 375 000 Heizöl	1 240 000 St.K. + 70 000 Heiss-teer	0	0	Umstellung von Kohle auf Schwelteerverarbeitung nicht durchführbar, da bei Teerverarbeitung Verschlechterung des Hochdruckheizöles eintritt. Entweder Stockpunkt zu hoch, oder spezifisches Gewicht zu niedrig (wegen Mittelölverdünnung). Ausserdem bei Blechhammer Rückgang der Gaslieferungen an Heydebreck bei gleicher Produktion.			
Gladbeck	175 000 L-Benzin 195 000 Heizöl	720 000 St.K.	0	0				
Zusammenfassung		Kohleeinsparung 540 000 St.K. 560 000 TBK ₁₅			Mehrproduktion gegenüber Kohle 265 000 jato	Erforderlicher Teereinsatz 1 025 000 jato	Vergrößerter Geldaufwand gegenüber Göringplan 18-23 Mio RM	

Untersuchung mit Herrn Dr. Krause in Berlin am 12./13.2.1942
Über den Grösseinsatz von Steinkohleschwelteinrichtungen.

Die Steinkohleschwelung soll in grösstem Umfange auch für die Deckung des Treibstoffbedarfs herangezogen werden.

Es soll eine Verordnung erlassen werden, wonach Steinkohlen mit mehr als 32 % flüchtigen Bestandteilen nicht verfeuert werden dürfen.

Der Steinkohleschwelteeer soll in einer Menge von 600 000 t für die Erzeugung von 400 000 t Marine-Heizöl eingesetzt werden. Darüberhinaus soll soviel Teer erzeugt werden, wie in den bestehenden und in Bau befindlichen Hydrieranlagen verarbeitet werden kann.

Die Untersuchung dieser Frage ergab, dass mit verhältnismässig geringen Mitteln und nur geringfügigen Umschaltungen in den Hydrierwerken über eine Million t/Jahr Steinkohleschwelteeer in Pöhlitz, Rheinbraun und Scholven verarbeitet werden können. Die Benzolproduktion in diesen Werken erhöht sich durch die Umstellung von Kohle auf Teer von 510 000 t/Jahr I-Benzin auf 375 000 t/Jahr, d. i. eine Mehrproduktion von 265 000 t/Jahr. Dem steht eine Einsparung an Hydrierkohlen von 540 000 t/Jahr Steinkohlen und 560 000 t/Jahr Teer gegenüber. Diese Umstellung lässt sich durchführen mit einem Geldaufwand von ca. 20 Millionen RM.

Es können somit folgende Mengen Steinkohleschwelteeer untergebracht werden:

für die Erzeugung von 400 000 t/Jahr Marineheizöl 600 000 t,
für die Umstellung von Hydrieranlagen von Kohle auf Teer 1 000 000 t
Sa. 1 600 000 t.

Die Planung sieht die Verschwelung von 20 Millionen t Kohle in 3 Grossschwelanlagen vor:

2 Schwelanlagen in Oberschlesien, t Teer/Jahr = à 500 000
1 Schwelanlage in Lothringen, t " / " = à 1 000 000
Sa. t Teer/Jahr = 2 000 000

Anlage:

1 Tabelle mit den Produktionsangaben der Hydrierwerke bei Umstellung von Kohle auf Teer.

gez. Becker.

gez. Oetinger

gez. Hübner

(4)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Fies

Anmerkung.

Im nachfolgenden ist zu einem Vorschlag des Herrn Dr. Herrmann, Gelsenberg-Benzin A.G., Stellung genommen, bei der 700 at-Kohlkammer durch Mischung von heissem H_2 ($\sim 500^\circ C$) und mäßig vorgeheistem Brei ($\sim 530^\circ C$) die Ofeneintrittstemperatur von $410^\circ C$ zu erzielen. Dadurch soll die Krustenbildung vermieden und so der Vollaufsatz während der ganzen Betriebszeit gesichert sein.

Es wurden die von Herrn Dr. Herrmann gewünschten Durchsätze an Brei und Gas, sowie die einzelnen Aufheiztemperaturen beibehalten. Da die wahren spezifischen Wärmen sowohl des Kohlebreis als auch des Gases höher liegen als von Herrn Dr. Herrmann eingesetzt, so wurden sie auch hier beibehalten, da sie das Resultat nicht ändern.

Berechnung des Temperaturbildes für $K = 10$ für Gashaarnadeln

Durchsatz	$\frac{G}{h}$ $\frac{m^3}{h}$	1.000	3.000	5.000
Wärnewert	$\frac{Cal}{^\circ C}$	1.020	22.600	51.000
Temp. Bild	$^\circ C$	435	443	445
Temp. Diff.	$^\circ C$	50	337	335
A-Wert	$\frac{kcal}{^\circ C, h, m^2}$	171	223	223
Ausg. Wärme	$10^3 \frac{cal}{h}$	344	4.600	10.200
Fläche	m^2	200	17 x 200	11 x 2 x 200
Rohrwandtemp.	$^\circ C$	225	225	225
λ	$\frac{kcal}{^\circ C, h, m^2}$	1.540	300	1.540
Rohrwand aussen	$^\circ C$		405	309
" innen	$^\circ C$		389	337
Viako. $\lambda = 1,5$			$\sigma = 5$	1 x 1
Rohrwand aussen	$^\circ C$		412	443
" innen	$^\circ C$		407	407
			518	432

Es bleibt jedoch folgendes zu bemerken:

- 1.) Es darf für die Gashaarnadeln nicht mit einem K -Wert von 12 gerechnet werden. Dieser Wert wird nur kurzzeitig bei neuen Haarnadeln erreicht. Nach einiger Betriebszeit fällt er auf 10. Der Abfall ist durch Schwefeleisenkrusten bedingt. Es ist jedoch als sicher anzunehmen, dass bei der nach dem Vorschlag erfolgenden höheren Aufheizung des H_2 auf $500^\circ C$ statt bisher auf nur $450^\circ C$ die Schwefeleisenbildung stark zunimmt, sodass in gewisser Zeit auch nicht mehr mit dem K -Wert von 10 gerechnet werden darf. Da der Vorordner ganzes obiges Anstellungsverfahren schon ausgeführt ist, so ist bei Rückgang des K -Wertes der Gashaarnadeln unter 10 noch die Zurücknahme der Breimenge über.

2.) Es widerspricht dem Sinne der Abmachungen, die Kammern von vornherein mit einer Wandtemperatur von 520°C zu belasten, ganz abgesehen davon, dass die nach dem vorliegenden Vorschlag erst zu erwartende Belastung des Material stärker gefährdet, weil der E_2 -Partialdruck grösser ist als bei der früheren Fahrweise und weil eine inneweilig schützende Schicht in den Gasraum nicht fehlt.

Es ist zudem nicht anzunehmen, bereits in der Vorberechnung als mittlere Wandtemperatur die Grenztemperatur von 520° anzunehmen zu legen. Dann nach der Erfahrung wird die mittlere errechnete Wandtemperatur schon zu Beginn des Anfahrens bei den einen oder anderen Element überschritten. Es muss also ein Sicherheitsabstand von z.B. 20° vorgesehen werden. Nach der bisherigen Regel, was es doch auch nicht so, dass der Vorheizergasgehalt vor dem Eintritt, wenn die mittlere Wandtemperatur 520° übersteigt, sondern wenn ein Element 520° wesentlich überschritt, selbst wenn die übrigen Elemente weit unter 520° liegen. Darüber, wie bereits gesagt, der Vorheizer vollständig ausgeglichen ist, kann die Mischtemperatur mit dem z.B. selbst 500° (Rohrwandtemperatur etwa 510°) heissen Gas nicht mehr erreicht erhalten werden.

3.) Bei der bisherigen Fahrweise wirkt der Vorheizer besonders bei Schwankungen des Eingangs-gases, die immer wieder auftreten, stark ausgleichend. Diese ausgleichende Wirkung fällt jetzt fort, d.h. die Temperaturschwankungen beim Eintritt sind grösser als früher. Eine ausgleichende Wirkung des Vorheizers wäre bei der vorgeschlagenen Fahrweise sogar kuppelnd gefährlich, denn sollte z.B. ein Gasfall von 10% durch höhere Temperatur ausgeglichen werden, so würde jene Grenztemperatur von 520° weit überschritten werden müssen.

4.) Nach der bisherigen Fahrweise, jedoch bei Anwendung der Regeneration, wie sie jetzt in Gelsenberg mit einem Gasregenerator + 1 Erdregenerator ausgeführt wird, werden rd. $6 \cdot 10^6$ kcal/h und Kammern an Wärme eingespart.

5.) Dabei liegen bei der Fahrweise mit Regeneration die Rohrwandtemperaturen so niedrig, dass man in der Wälgaseintrittstemperatur genügend Reserve zur Verfügung hat, um den Vollaussatz auch noch dann erreichen zu erhalten, wenn die Rohrwandtemperatur stark verfrachtet sind.

6.) Es ist anzunehmen, dass die erhöhte Gasmenge eine Erhöhung der Eintrittstemperatur in den Ofen I nach unseren bisherigen Erfahrungen notwendig macht, da die Erhöhung der Geschwindigkeit den Füllungsgrad und damit die Wärmenutzung im Ofen I verringert; diese verschiebt sich mehr nach hinten. Damit werden die Rechnungsgrundlagen wieder ungünstiger. Die Erhöhung des E_2 -Partialdruckes dürfte diesen Effekt nicht ausgleichen können.

Es kann keine Stellung dazu genommen werden, ob der Mischvorgang sich in einer so kurzen Zeit vollständig vollziehen kann und wenn, ob die Kohle, die schlagartig auf die Reaktions-temperatur gebracht wird, im Ablauf der Reaktion beeinträchtigt wird gegenüber der bisherigen Fahrweise.

Es soll nun Schluss gemacht werden, dass in dem jetzigen gemeinsamen Aufheizen von Luft + Gas mit ein Fortschritt erblickt wurde gegenüber der früher ausgeführten getrennten Aufheizung, wobei allerdings damals die Aufheizung des Gases in einem elektrischen Innerbügel erfolgte. Dafür müsste schon vor in der gemeinsamen Aufheizung ein Mittel zur Richtschnur zu nehmen, während jedes Mischverhältnis bestimmte Temperaturen für die eine Komponente erwecken muss. Wenn wir selbst von einigen Jahren zunächst für Scholven und Galsberg eine oder zwei Gasbrennadeln vorschlagen, so hätten diese den Zweck, den K-Wert-Abfall der Regeneration auszugleichen und die Temperaturspitze des Wärmegases abzubauen bei nicht allzuhohem Rohwassertemperatur eine Aufgabe, welche die Gasbrennadeln auch erfüllen.

Bohrdruckversuche
Lu 558

21. Mai 1941 v.Htm/PS.

(5)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

V e r s u c h s b e r i c h t

W. Krönig, G.B. von Hartmann und H. Bupfer

Verarbeitung von schlesischer Kohle "K 1160"

"Preußengrube" auf Benzol und Mittelöl bei

600 atm im 10 Liter-Ofen (451)

3.1. - 27.1.40

248

187090

W. Krönig, G.B. von Hartmann und H. Hupfer:

Schlesische Kohle K 1160

vom 12.12.39

Fuskkohle Nr. 1 der Preußengrube A.G., Mochtal O/S.
in Lu nach Lessing mit CaCl_2 entascht
im 10 Itr.-Ofen bei 600 atm auf Benzin + Mittelöl verarbeitet.

Zusammenfassung.

Die Kohle der „Preußengrube“, die ebenfalls für das Werk Blechhammer in Betracht gezogen wurde, ähnelt in Elementaranalyse, Chlorgehalt, Bitumengehalt und Zusammensetzung der Asche außerordentlich der auf ihr Hydrierverhalten geprüften Kohle der Gruben „Castellengo“ und „Abwehr“ K 1174 (siehe dort). Nur der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen und die Urteerausbeute sind bei dieser Kohle höher. Dementsprechend war zu erwarten, daß diese Kohle sich zwar mit besserer Leistung und Vergasung verarbeiten lassen würde als die Kohle der Gruben „Castellengo“ und „Abwehr“, aber immer noch deutlich schlechter sein würde als Gelsenbergkohle.

In der nachfolgenden Tabelle sind die wichtigsten Ergebnisse dieses Versuchs denen der Verarbeitung der K 1174 und der Gelsenbergkohle (K 1090) gegenübergestellt.

	K 1160 Oberschlesien „Preußengrube“	K 1174 Oberschlesien „Castellengo - Abwehr“	K 1090 Ruhr „Gelsenberg“
% C in Reinkohle	83,3	83,5	83,9
Kontakt	Eisensulfat, Bayermasse, Sulfigran	Eisensulfat, Bayermasse, Sulfigran	Eisensulfat, Bayermasse, Sulfigran
% Festes im Anraubaöl	5,3	8,5	5,0
Temperatur im Ofen °C	472	470	468
Abbau	95,4	95,7	96,1
theor. Ölgewinn	68,0	65,0	70,0
Leistung (Prakt. Ölgewinn)	0,30	0,28	0,27
Vergasung (Prakt. Ölgew. + Vergasung)	26,2	30,4	24,7
s-Asphalt % der Reinkohle	5,9	8,4	7,4
" " " feste- freien Rücklauföls	5,4	6,8	6,0

Dieses Ergebnis entspricht durchaus den Erwartungen, die auf Grund der Untersuchung der Kohle gestellt werden konnten. Beim Vergleich mit der Gelsenbergkohle muß in Betracht gezogen werden, daß die K 1160 bei etwas höherer Temperatur verarbeitet worden ist, so daß der Unterschied in der Hydrierbarkeit dieser Kohle gegenüber der Gelsenbergkohle noch etwas höher ist, als der direkte Vergleich der Zahlen anzeigt. Außerdem handelt es sich um eine relativ kurze Versuchsdauer bei gleichbleibenden Bedingungen, also eher etwas zu günstige Werte.

Die Kohle verhält sich in der Vorheizung einwandfrei und bereitet fahrtechnisch keinerlei Schwierigkeiten. Bei diesem Versuch zeigte sich durchaus deutlich die große Temperaturempfindlichkeit der Reaktion, wie sie auch schon bei anderen schlesischen Kohlen beobachtet wurde, besonders hinsichtlich des Asphaltabbaus. Während die Kohle sich bei 470°C nur mit schlechter Leistung (geringem Durchsatz) verarbeiten ließ, genügte eine Temperaturerhöhung von 20, um durchaus befriedigende Ergebnisse zu erhalten. Dieser in seinem Ausmaß über-

raschende Temperatureffekt läßt es nachträglich für möglich halten, daß auch mit der Kohle 1174 durch geringe Steigerung der Reaktionstemperatur bessere Ergebnisse sich hätten erzielen lassen. Ebenso gute Resultate sind mit K 1174 allerdings nicht zu erwarten, da sie rd. 4 % weniger flüchtige Bestandteile und etwas mehr Sauerstoff enthält.

Um festzustellen, ob nicht wieder wie bei K 1118 (Gräfin Johanna) eine besonders günstige Zufallsendung verarbeitet worden ist, wurden 11 aus den verschiedenen Flözen der Preußengrube gewonnene Proben hinsichtlich ihrer Analysendaten miteinander verglichen (s. Tabelle II). Hierbei zeigt es sich, daß die gefahrene Kohle von allen Proben den höchsten C-Gehalt und den niedrigsten H-Gehalt aufweist. Im Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, der sich bei den einzelnen Proben nicht sehr unterscheidet, wird sie von den meisten übertroffen. Hinsichtlich Urteerausbeute, disponiblen Wasserstoff und Schwefelgehalt liegen ihre Werte in der Mitte der übrigen. Von den entaschten Kohlen weist nur eine (Flöz Jacob Sonnenblume), die mit besonders starkem Aschegehalt angeliefert war, höhere Alkalität und höheren Calciumgehalt auf. Alle diese Kennzahlen lassen vermuten, daß sich andere Sendungen der Preußengrube eher noch leichter hydrieren lassen als die untersuchte Kohle, wenn auch der durchweg höhere Sauerstoffgehalt der anderen Proben einen im Durchschnitt etwas schlechteren Asphaltabbau möglich erscheinen läßt. Die Ergebnisse von Versuchen im Drehautoklaven deuten gleichfalls darauf hin und lassen entsprechend dem niedrigen C-Gehalt auf einen besseren Kohleabbau und höhere Leistung schließen. Es ist auch anzunehmen, daß die nicht unerheblichen Unterschiede in der Zusammensetzung der Kohlen der einzelnen Flöze - der C-Gehalt schwankt von 81,55 bis 83,29 - sich bei Großlieferungen weitgehend ausgleichen würden.

Das Sumpfbenzin - 155° hat die Oktanzahl 70 Res. Die höheren Fraktionen sind nach den Anilinpunkten, dem spezifischen Gewicht und den Klopfferten zu schließen etwas naphthen- und aromatenreicher als die aus K 1174.

Das Mittelöl enthält ebensoviel Phenole wie das aus K 1090. Die entphenolierten Fraktionen - 230° liegen im Anilinpunkt und spezifischen Gewicht in der Mitte zwischen K 1090, die aromatischere Produkte liefert, und K 1174. Benzin und Mittelöl sind stickstoffärmer als die aus Gelsenbergkohle gewonnenen Produkte

Gegenüber den Ölen aus K 1174 unterscheiden sie sich durch höheren C- und niedrigeren O-Gehalt. Die Vakuumfraktionen des Gesamtschweröls sind spezifisch schwerer als die aus K 1174, was bei der höheren Ofentemperatur zu erwarten war.

Anschließend an die Prüfung der Hydrierbarkeit dieser Kohle wurde ein Kontaktversuch mit Titanzusatz durchgeführt. Bei der Verarbeitung von Steinkohleteeren hatte ein Titanzusatz zum Grude-Eisen-Kontakt eine deutliche Verbesserung gebracht. Es sollte nun festgestellt werden, ob sich ein ähnlicher Effekt bei der Verarbeitung von Kohle zeigt. Zunächst wurde ein kurzer Versuch mit Grude-Eisen-Titan (Teerkontakt) statt geschwefelter Bayermasse durchgeführt und anschließend wurde die Kohle zusätzlich mit 0,2% technischen Tantalylsulfat getränkt und wie üblich mit Bayermasse und Sulfigran verarbeitet. Bei der Kürze der Versuche ist eine sichere Aussage über die Kontaktwirkung nicht möglich, zumal sich nicht abgrenzen läßt, wieviel von der eingetretenen Verschlechterung auf die Kontaktwirkung und wieviel auf die Dauer der Versuchsperiode zurückzuführen ist¹⁾. Sicher ist, daß der Titanzusatz keine Verbesserung bringt und in Form des Teer-Kontaktes Grude-Eisen-Titan - für die Verarbeitung der Kohle nicht günstig ist.

¹⁾ Es hat sich wiederholt gezeigt, daß nach einer Versuchsperiode von ca. 14 Tagen noch eine gewisse Verschlechterung eintritt.

5 -
Versuchsordnung.

- Gasvorwärmer: Abwärtsschlange 6 x 13 x 5000, N 8 (150 ccm) im elektrisch beheizten Luftbad.
- Gas- und Brei-
aufheizung: Auf- und Abwärts-Breischlange 10 x 23 x 12800, N 8, 975 ccm gelitert, im elektrisch beheizten Luftbad mit Luftanwälzung. Von hier durch elektrisch beheizte 10er Leitung aufwärts zum Ofen.
- Ofen: 70 x 140 x 3500, N 8, elektrisch beheizt, mit auf- und abgehendem Ringscheibenrührer, Strömung aufwärts, geliteter Reaktionsraum 7,96 Ltr. Von Ofen durch elektrisch beheizte 10er Leitung abwärts zum Abscheider.
- Abscheider: 70 x 140 x 2700, N 8, elektrisch beheizt, ohne Förderschnecke, Strömung aufwärts, mit drehendem Schwertzührer, Standmessung mit Standschauglas.
Abschlamm abwärts durch BK-Ventile.
Gas und Produkt durch 10er Leitung abwärts zum Kühler.
- Kühler: Abwärtsschlange 10 x 23 x 6000, V₂A.
Weiter abwärts und aufwärts zum Abstreifer.
- Abstreifer: 85 x 182 x 1570, Strömung aufwärts, Standhaltung mit Standschauglas.
- Gasabgang: Zum Rasenigturm (680 ccm) mit Glasringfüllung, weiter zum kleinen Wasserabstreifer (3000 ccm), dann über Dach entspannt.

Ofen 451 vom 3.1. - 27.1.40.

Versuchsverlauf.

3.1.40 In Beendigung des vorhergehenden Versuches (K 1160 gefahren auf Schwerölüberschuß) umgestellt auf Schleuderöl über 325° mit Schweröldestillat aus K 1090 (Gaisenbergkohle) von Ofen 411 (Einsatz 450 kg).

Dieses Rücklauföl aus Steinkohle soll als Startöl benutzt werden, um das Anfahren mit Steinkohlenteeröl zu ersparen.

Eingestellt auf Kohlebrei: K 1160 vom 12.12.39, technisch entascht, getränkt mit 1,2 % 1181 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq}$), getrocknet und gemahlen, + 1,5 % 6531 (Bayermasse geschwefelt) + 0,3 % 6709 (Na_2S , Sulfigran), beide 50%ig kolloidal im Abstreiferschweröl aus K 1160 gemahlen zum Brei gegeben, (Kontaktmengen auf Trockenkohle berechnet), + Startöl als Anreibeöl 1 : 1. Rückführung Kohle : Abschlamm = 1 : 0,1.

Kohledurchsatz 3,7 kg/Std., Eingangsgasmenge 5 cbm/kg Kohle. Die Temperatur wird so gefahren, daß der Anfall an Neuabschlamm 85 - 95 % berechnet auf die eingehende Kohlemenge ausmacht, jedoch wurden folgende Höchsttemperaturen eingehalten: Vorheizung 240 mV¹⁾, Ofen 24,6 mV, Abschlamm 23,9 mV.

Damit werden die gleichen Bedingungen eingestellt wie beim Fahren der Kohle 1174 (Castellengo - Abwehr) am 6.12.39, mit der die Kohle 1160 vor allem verglichen werden soll.

Aufarbeitung: Neuabschlamm verdünnt mit Schweröl über 325° aus Abstreifer + Schweröl und geschleudert, Schleuderöl = Anreibeöl, Schleuderrückstand geschwelt, Schweröl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Benzin - 135°, Mittelöl 135-325° und Schweröl über 325°.

1) Klemmenspannung 40°C.

4.1.40 Unverändert.

5.1.40 Mit eigenem Anreibeöl.

6.1.40 Wegen ungenügender Beheizung der Leitungen und Gefäße infolge unzureichenden Dampfdrucks zeitweilig auf Öl umgestellt und Temperatur auf 22,5 MV zurückgenommen.

Kohledurchsatz zurück auf 3,4 kg/Std., da die Abschlammprozente an der oberen Grenze liegen.

7.1.40 Unverändert.

Bilanz Nr. 1

8.1.40 Die Stopfbüchse am drucklosen Abschlammrührgefäß ist undicht und kann während der Analysenzeit nur notdürftig repariert werden, so daß Abschlammgas ungemessen entweicht. Der Abschlammgasanfall wird für die Bilanz entsprechend der Vorragsmenge auf 150 Ltr./Std. geschätzt.

9.1.40 Abschlammprozente zurück auf 80-90, da zuviel Anreibeöl anfällt. Um diese halten zu können, Kohledurchsatz zurück auf 3,1 und dann auf 2,8 kg/Std.

10.1.40 Durchsatz weiter zurück auf 2,5 kg/Std. zwecks Einhaltung der Abschlammprozente.

Aus der Notwendigkeit, den Durchsatz ständig weiter zu verringern, zeigt sich, daß der Ofen am Tage der 1. Bilanz (8.1.40) noch nicht im Gleichgewicht war, d.h. daß sich die Verschlechterung durch das eigene Rückführöl gegenüber dem aus K 1090 noch nicht voll ausgewirkt hatte.

11.1.40 Ofenhöchsttemperatur auf 25,0 MV festgesetzt.

Da selbst bei dem niedrigen Durchsatz von 2,5 kg/Std. die Abschlammprozente kaum eingehalten werden können, erscheint es unmöglich, mit der normalen Reaktions-temperatur von 24,6 MV auszukommen.

Kohledurchsatz vor auf 3,0, dann auf 3,5 kg/Std.

Bereits eine geringfügige Steigerung der Temperatur von 0,1 - 0,2 MV bringt eine wesentliche Senkung des Abschlammanfalls, sodaß der Durchsatz dem normalen Maß angeglichen werden kann.

12.1.40 Durchsatz weiter vor auf 3,7 kg/Std., da die Abschlammprozente dies erlauben.

Damit ist der normale Durchsatz erreicht.

13.1.40 Unverändert.

14.1.40 Unverändert.

Bilanz Nr. 2

15.1.40 Zeitweilig starke Verunreinigung des Eingangsgases mit CO. Kurzzeitig geringe Druckschwankungen in der Frischgasleitung zwischen Kompressor und Ofen, vermutlich durch Vereisung.

16.1.40 Umgestellt auf 1,5 % Kontakt 7509 Ch. 12 (Grude Ch. 12 neutralisiert 7 % FeSO_4 + 5 % TiOSO_4) 30 %ig kolloidal im eigenen Abstreiferschweröl gemahlen anstelle des bisher verwendeten Kontaktes 6531.

Beim Fahren der Kohle auf Schweröl ist mit aufgetränkter Titanschwefelsäure der Bilanz nach (Ofen 451 von 2.1.40) eine etwas niedrigere Vergasung und ein etwas besserer Asphaltabbau erhalten worden. Es wird diesmal das Titan in der Form zugesetzt, wie es sich beim Fahren von Hochtemperaturteer in der Sumpphase (Ofen 411 mit P 1094) bewährt hat.

17.1.40 Unverändert.

18.1.40 Abschlammprozente vor auf 85-95 wegen ungentügenden Anreibebilanfalls.

19.1.40 Unverändert.

20.1.40 Vorübergehend Druckabfall in der 600 atm-Frischgasleitung bis auf 300 atm, vermutlich infolge Vereisung. Während dieser Zeit wird die Temperatur zurückgenommen.

Es ist anzunehmen, daß der Ofen nicht geschädigt worden ist.

Bilanz Nr. 3

21.1.40 Unverändert.

22.1.40 Neue Kontaktkombination: 0,2 % 7512-Lauge (techn. Titanylsulfat) zusammen mit 1,2 % 1181 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ aq}$) auf die Kohle aufgetränkt, dann getrocknet und gemahlen, 1,5 % 6531 (geschwefelte Bayermasse) + 0,3 % 6709 (Na_2S), beide kolloidal 50%ig in eigenem Abstreiferschweröl gemahlen zum Brei gegeben.

Nachdem den Ofenbuchdaten nach der Kontakt-7509 keine besonders günstige Wirkung gezeigt hat, soll Titan noch einmal in Form der Auftränkung auf die Kohle erprobt werden, obwohl in dem Versuch am 2.1.40. (K 1160 gefahren auf Schweröl) mit Auftränkung von Titansulfat kein sehr großer Effekt erzielt worden ist. Gegenüber diesem Versuch wird die Kontaktmenge verdoppelt und außerdem die normale Menge Eisensulfat aufgetränkt. Das Titanylsulfat wird diesmal nicht chemisch rein, sondern als technische eisensulfathaltige Lauge benutzt, die auch großtechnisch verwendet werden könnte.

40 kg Startöl (s. 3.1.40) ergänzt, da die Destillation am 19.1. wegen Zufrierens der Kraftgasleitung außer Betrieb war.

23.1.40 Standstörung am Abscheider, durch verstärktes Spülen des Standschauglases und des Druckausgleichs, sowie Entleeren des Abscheiders (Abschlämmer auf Gas) behoben.

24.1.40 Vorübergehender Druckabfall im ganzen Hochdrucksystem auf 520 atm aus unbekanntem Grunde.

25.1.40 Unverändert.

Bilanz Nr. 4

- 25.1.40 Unverändert.
- 27.1.40 Umgestellt auf neuen Versuch.

Versuchsergebnisse.

Bilanz Nr. 1.

Mit Eisenkontakten wird bei der für das Fahren auf Benzin und Mittelöl normalen Temperatur von 470° die mäßige Leistung von 0,273 erhalten. Der Abbau ist mit 97,0 % gut, dagegen wie bei allen bisher untersuchten schlesischen Kohlen die Vergasung mit 26,9 % sehr hoch und auch der Asphaltspiegel und der Schleudereffekt etwas schlechter als bei Gelsenbergkohle.

Bilanz Nr. 2.

Die geringfügige Steigerung der Reaktionstemperatur um 2° hat die Ergebnisse entscheidend verbessert. Hierbei hat offensichtlich die Verbesserung des Anreibens durch das zeitweise Fahren mit besonders niedrigem Durchsatz beigetragen. Die Leistung hat sich auf 0,318 gehoben, da die erhöhte Temperatur eine Durchsatzsteigerung erlaubte, die Vergasung ist auf 25,4 % gesunken. Doch sind diese Zahlen auf Grund der hohen Rohausbeute als etwas zu günstig zu betrachten. Der Asphaltabbau und damit auch der Schleudereffekt scheint eher besser als bei Gelsenbergkohle.

Bilanz Nr. 3.

Mit Grude-Eisen-Titan anstelle der geschwefelten Bayermasse wird trotz erhöhter Temperatur (474°) eine etwas niedrigere Leistung von 0,280 und eine empfindliche Verschlechterung des Asphaltabbaues erhalten. Dazu hat sich die Vergasung auf 26,9 % erhöht, der Abbau auf 94,3 % gesenkt. Dieser Titankontakt ist also für die Hydrierung der Kohle unbrauchbar.

Bilanz Nr. 4.

Dieser Versuch wurde mit den anfänglich verwendeten Eisenkontakten und 0,2 % zusätzlich auf die aufgetränktem technischen Titanylsulfat ausgeführt. Die Leistung ist trotz 40° höherer Reaktionstemperatur niedriger als bei Versuch 2 ohne Titan. Gegenüber Bilanz 3 zeigt sich eine geringfügige Verbesserung der Vergasung und der Asphaltreduktion. Auch der Abbau hat wieder (auf 95,8%) zugenommen. Auch die Auftränkung von Titan wirkt sich also eher ungünstig aus.

gez. Hupfer

" v. Hartmann

Die Versuche wurden ausgeführt
von Dr. Krönig

gemeinsam mit

- Dr. v. Hartmann
- " Scheiner
- " Hupfer
- " Gieg
- " Schiffmann
- " Meier.

Tabellenverzeichnis:

Tabelle I	Bilanzen
II	Eigenschaften der Kohle
III	Benzinuntersuchung
IV	Mittelöluntersuchung
V	Schweröluntersuchung
VI	Elementaranalysen
VII	Phenolzerlegung
VIII	Gasanalysen und Verteilung des als KW vergasteten C
IX	Isobutangehalt
X	Organisch gebundener Schwefel in Abgasen
XI	Gelöste Stoffe im Abwasser.

Tabelle I.

Bilanzen 1)

vom Fahren der schlesischen Kohle 1160 (Preußengrube) vom 12.12.39
technisch entascht auf Bensen und Mittelöl bei 600 atm.

Bilanz-Nr.	1	2	3	4
Tag 1940	8,1	15,1	21,1	26,1
Schicht	abc	abc	abc	abc
Betriebsstunden	132	300	444	564
Kohle	Aschegehalt der Trockenkohle 2)			
	3,6	3,8	3,7	4,0
	Vorbehandlung technisch entascht, geschrotet			
Kontakt (auf Trockenkohle berechnet)	Auf Kohle aufgetränkt, dann Kohle getrocknet und gemahlen			
	1,2% 1181 ³⁾	1,2% 1181	1,2% 1181	1,2% 1181 0,2% 7512- Lasse
	kolloidal in eigenem Abstreifer schweröl gemahlen zum Brei gegeben			
	1,5% 6531 ⁴⁾ (50%ig)	1,5% 6531 (50%ig)	1,5% 7509 ⁶⁾ Ch.12(30%ig) (50%ig)	1,5% 6531 (50%ig)
	0,3% 6709 ⁵⁾ (50%ig)	0,3% 6703 (50%ig)	0,3% 6709 (50%ig)	0,3% 6709 (50%ig)
Anreicherung	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Art des Anreibeöls	Schleuderöl. aus mit Schweröl über 325° vom Abstreifer + Schweröl verdünnter Abschläm			
spez. Gewicht/50°	1,074	1,062	1,070	1,072
Festes %	7,1	5,3	6,9	7,2
Asche im Festen %	25,3	19,6	17,4	19,0
im Öl % - 325°	13,9	14,0	13,6	12,8
% s-Asphalt	8,2	6,7	7,4	7,6
Rückführung Kohle:Abschläm	1 : 0,1	1 : 0,1	1 : 0,1	1 : 0,1
Fahrbedingungen				
Temperatur °C	Breischlang-Ofen Abscheider			
	436	437	439	434
	470	472	474	476
	458	461	462	464
Durchsatz kg Reinkohle/Ltr. Ofenvol./Std.	0,426	0,448	0,442	0,452
Eingangsgas cbm/kg Reinkohle	4,01	4,12	4,01	3,95
Umdrehungszahl/Min. des Ofenrührers	36	36	36	36

- 1) gerechnet auf butanfreies Benzin
- 2) mit aufgetränktem Kontakt
- 3) FeSO₄ · 7 aqu
- 4) geschwefelte Bayernmasse

- 5) Na₂S (Sulfigran)
- 6) Grube natr. Ch.12 + 7% FeSO₄ + 5% TiOSO₄
- 7) Titansulfat techn.

Tabelle Ia.

K 1160

Bilanzen (Fortsetzung) 1)

Ergebnisse

Bilanz-Nr.	1	2	3	4
Rohbilanz	98,6	101,4 ²⁾	99,8	101,3 ²⁾
prakt./theoret. Verflüssigung	94,6	104,0	99,2	102,5
Abbau %	97,0	95,4	94,3	95,8
Theoret. Ölgewinn, % a. Feinkohle	75,2	73,5	73,3	73,6
Hochdruckölgewinn % a. Feinkohle	65,5	72,2	67,4	70,9
darin % - 135°	12,9	12,4	10,4	9,0
% 135-325°	84,8	86,1	83,4	85,6
% s-Asphalt	-1,2	-1,0	+ 1,3	+ 0,5
Prakt. (Bi+Mi)-Ölgewinn - Leistung kg/Ltr. Ofen Vol/Std.	0,273	0,318 ²⁾	0,280	0,303 ²⁾
im prakt. Ölgewinn % - 135°	13,2	12,6	11,1	5,5
im Gesamtbenzin % Gasbenzin	20,8	22,6	19,5	20,2
Anreibeüberschuß praktisch	- 2,6	- 4,8	+ 3,1	+ 0,1
" gerechnet	+ 2,3	+ 1,6	+ 6,2	+ 5,5
Vergasung	25,9	25,4 ²⁾	26,9	26,6 ²⁾
Vergastes G a. Feinkohle	20,2	20,8	20,0	20,9
davon % als CO	3,6	4,5	4,0	4,1
" % " CO ₂	1,2	1,2	0,5	0,7
Abwasser, neugebildet % a. Feinkohle	10,2	7,8	8,0	9,3
Neuabschlamm % a. Feinkohle	92,7	87,9	98,4	94,1
darin s-Asphalt % a. Feinkohle	7,2	5,9	8,2	7,8
" " " % a. festfreies Rücklauföl	6,7	5,4	7,5	7,2
Aschebilanz aus/ein	101,6	113,5	116,8	107,1

1) gerechnet auf butanfreies Benzin

2) Die Bilanzen 2 - 4 müssen im Hinblick auf die hohe Rohausbeute hinsichtlich Leistung u. Vergasung als etwas zu günstig betrachtet werden.

Tabelle I b.

K 1160

Bilanzen (Fortsetzung).Analysen des Anfalls

Bilanz-Nr.	1	2	3	4
Abstreifer + Schwefel				
spez. Gewicht/20°	0,976	0,972	0,980	0,986
% - 135°	6,2	5,7	5,2	4,5
% 135 - 325°	54,0	53,5	54,6	56,5
Abschlamm				
spez. Gewicht/50°	1,080	1,082	1,106	1,096
% Festes	17,5	19,3	20,1	19,6
% Asche im Festen	46,6	45,8	35,9	43,2
% - 325°	16,9	17,2	16,0	16,3
% s-Asphalt	9,5	8,3	10,4	10,3
Viskosität in Cst	2590/400	2000/300	1900/400	2020/400

Tabelle II.

Eigenschaften der Kohle der Preußengrube.

Flöz	Nußkohle Nr.1		Pochhammer		Mischg. von Pochhammer u. Heinitz		Pochhammer		Schuckmann		Schuckmann		Georg		Einsiedel		Sonnenblume		Zum Vergleich	
	22.12.39		22.5.39		2mm		Förderkohle		Förderkohle		Förderkohle		Förderkohle		Förderkohle		Förderkohle		Castellengo Abwehr	
Art der Kohle	ent-		ent-		ent-		ent-		ent-		ent-		ent-		ent-		ent-		ent-	
Eingangsdatum	ascht		ascht		ascht		ascht		ascht		ascht		ascht		ascht		ascht		ascht	
% C	83,29	83,47	81,74	82,52	82,05	82,41	82,88	82,06	81,74	83,12	83,59	82,61	81,48	81,78	80,99	81,55	81,22	83,48	83,49	
% H	5,06	5,13	5,24	5,16	5,24	5,15	5,04	4,97	5,21	4,81	5,04	4,95	5,23	5,01	5,44	5,02	5,43	5,19	5,53	
% O	9,37	9,37	11,42	10,22	10,76	10,38	10,18	10,78	10,50	10,00	9,09	10,38	10,97	10,55	11,70	11,04	11,75	9,85	6,98	
% N	1,85	1,66	1,46	1,75	1,44	1,59	1,63	1,68	2,32	1,75	2,09	1,65	2,10	1,73	1,35	1,83	1,40	1,03	2,30	
% S flüchtig	0,36	0,32	0,09	0,28	0,46	0,45	0,24	0,49	0,20	0,29	0,12	0,39	0,19	0,91	0,52	0,52	0,20	0,45	1,12	
% S gesamt	0,62	0,40	0,50	0,30	0,66	0,53	0,92	0,73	0,32	0,47	0,30	0,50	0,33	1,08	0,72	0,84	0,43	0,58	1,20	
% H disp.	4,17	4,29	4,28	4,22	4,23	4,21	4,11	3,93	4,15	3,81	4,11	3,44	4,08	4,01	4,15	3,94	4,10	4,44	4,87	
% Cl	0,054	0,049	0,05	0,07	0,05	0,024	0,029	0,018	0,04	0,026	0,06	0,019	0,033	0,020	0,025	0,04	0,04	0,061	0,12	
Flüchtiges	39,95	37,09	40,58	39,49	38,12	38,83	39,27	37,43	37,25	36,64	36,58	35,46	36,47	37,21	--	39,04	--	32,12	37,92	
% Urteer	13,14	12,96	14,07	14,10	12,91	13,02	14,1	10,84	11,61	10,45	11,99	10,32	10,83	9,99	11,45	11,25	12,84	12,69	14,97	
% Bitumen (Benzol a. Kohlkohle)	0,50	0,43	0,59	0,72	0,52	0,57	--	0,38	0,23	0,41	0,25	0,30	0,23	0,30	0,36	0,36	--	0,44	--	
% " (Benzol - Alkohol)	6,27	5,89	6,3	6,4	5,7	6,52	5,32	4,78	--	4,51	--	4,92	--	4,12	--	5,37	--	--	--	
% Asche i. Trockenk.	6,76	5,88	5,53	5,18	7,06	4,58	4,81	7,39	2,61	7,68	2,55	10,06	5,16	13,82	4,88	14,16	4,97	4,8	3,2	
Alkalität % H ₂ SO ₄ /kg	30,5	15,5	60,0	48,6	33,45	36,6	39,9	46,74	10,63	45,75	13,61	33,6	14,6	26,20	8,32	45,1	17,48	10,9	4,6	
Ascheanalyse % a.RK.																				
SiO ₂	1,96	1,12	0,46	0,35	1,95	0,54	0,37	1,40	0,38	1,81	0,37	3,86	1,78	5,83	1,70	4,57	0,63	1,63	1,17	
Fe ₂ O ₃	0,78	0,48	0,82	0,81	0,73	0,78	1,16	1,08	0,39	0,96	0,22	0,75	0,39	1,14	0,30	1,16	0,39	0,69	0,92	
Al ₂ O ₃	1,50	1,03	0,69	0,66	1,58	0,64	0,42	1,26	0,73	1,43	0,79	2,64	1,79	3,92	1,64	3,54	2,10	1,19	0,83	
CaO	0,91	0,44	1,98	1,48	1,02	1,96	1,31	1,45	0,39	1,48	0,42	0,95	0,48	0,82	0,58	1,80	0,92	0,54	0,06	
MgO	0,51	0,19	0,95	0,90	0,58	0,55	0,69	0,77	0,14	0,82	0,21	0,52	0,21	0,48	0,09	0,77	0,27	0,25	0,04	
TiO ₂	0,09	0,04	0,01	0,01	0,05	0,05	0,03	0,08	0,04	0,11	0,03	0,17	0,06	0,19	0,08	0,28	0,04	0,04	0,03	
K ₂ O	0,08	0,05	0,07	0,07	0,10	0,06	Spurer	0,07	0,15	0,12	0,08	0,20	0,09	0,34	0,12	0,34	0,14	0,08	0,07	
Na ₂ O	0,09	0,05					0,07	0,07	0,15	0,12	0,08	0,20	0,09	0,34	0,12	0,34	0,14	0,08	0,07	
SO ₃	0,86	0,46	0,55	0,88	0,94	0,89	0,90	1,20	0,33	0,90	0,40	0,85	0,32	1,43	0,31	1,12	0,38	0,31	0,04	
P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,003	0,04	0,02	0,007	0,00	0,05	0,06	0,03	0,03	0,08	0,05	0,06	0,05	0,55	0,17	0,04	0,01	
Kenn-Nr.	1160	1160	1160	1160	1160	1196	1192	1190	1190	1191	1191	1193	1193	1194	1194	1195	1195	1174	1090	

Tabelle III.

K 1160

Benzinuntersuchung

zu Bilanz Nr. 2

Benzin - 135 aus Abstreifer + Pentan + Butan (247 : 75 : 17)

Rohbenzin spez. Gewicht 0,728/20°
Anilinpunkt + 36°
Phenole 0,9 %

Raffination Entphenoliert, mit 5 % Dr.-Lösung und Schwefel be-
handelt. 2 x mit 1% 96%iger Schwefelsäure raffiniert,
mit NaOH nachgewaschen und mit Dampf über NaOH rede-
stilliert.

Raffinationsverlust 3,1 Vol. %
Waschverlust 0,8 Vol. %
Redestillationsverlust 2,5 Gew. %

Raffiniertes Benzin

spez. Gewicht 0,726/20°
Anilinpunkt I + 39,0°
" Ia + 39,0°
" II + 32,0°
Dampfdruck 0,734
Cu-Streifen korrodiert
Cu-Schale 9 mg regenbogenfarbig
Porzellanschale 5 mg Belag
Dr.-Test negativ
H₂SO₄-Test unter 2

Fraktion	spez. Gewicht	Anilinpunkt
80 - 100°	0,732 / 20°	+ 37,0
100 - 140°	0,767 / 20°	+ 29,5°

265

Tabelle IIIa

Benzinuntersuchung (Fortsetzung).

K 1160

ASTM-Siedekurve

°C	%
40-50	3,0
60	10,0
70	22,0
80	39,0
90	57,0
100	73,0
10	82,5
20	88,0
30	91,0
135	92,0
40	93,0
50	94,0
60	95,0
170	96,0
Rückstand	96,5

Zusammensetzung

Paraffine	34,5 %
Naphthene	51,0 %
Aromaten	12,0 %
Ungesättigte KW	2,5 %
Klopffwert	70,0 Res.

Fractionen des raffinierten Benzins - 180° aus Abstreifer + Pentan + Butan 247 : 73 : 17

Fraktion	I	II	III	IV	V
Siedetemperatur	-58°	58-95°	85-106°	106-135°	über 135°
Gewichts %	20,0	19,6	20,0	19,6	20,6
spez. Gewicht	0,630/20°	0,706/20°	0,748/20°	0,773/20°	0,812/20°
Anilinpunkt I	—	+ 42,4°	+ 32,5°	+ 27,5°	+ 22,5°
II	—	+ 50,5°	+ 47,5°	+ 53,4°	+ 59,0°
Ungesättigte KW	—	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%
Klopffwerte Res.	84,5	73,5	71,0	64,0	58,0
Motor	87,0	72,5	67,0	61,5	56,0
Motor + Pb	—	87,0	83,8	78,5	67,0

Tabelle IV.

Mittelöluntersuchung

Mittelöl 135 - 325° Ausbeute aus Abstreifer über 135° + Schwelöl
(92,2 - 7,8) 55,8 %

Rohes Mittelöl

spez. Gewicht	0,925/20°
Phenole	19,7 %
Gew. Engler-Kurve	°C Gew. %
130-180	2,0
- 200	7,6
-225	28,1
-250	36,5
-275	56,6
-300	75,2
-325	85,3
-355	98,3
Rückstand	99,9

Entschlammtes Öl

spez. Gewicht	0,932/20°
Anilinpunkt berechn.	- 14,5°
ungesättigte KW	11,0 %

Fraktion	spez. Gewicht	Anilinpunkt berechn.
180 - 210°	0,860/20°	- 3,5°
210 - 230°	0,835/20°	- 9,5°
240 - 270°	0,920/20°	-16,5°
280 - 310°	0,950/20°	-19,5°

Tabelle V.

K 1160

Schweröluntersuchung.

Ausbeute an Schweröl >325° aus Abstreifer 135° + Schweröl
(92,2 : 7,8) 44,1 %

spez. Gewicht 1,035/50°

Gesamtschweröl aus Abstreifer und Schweröl + Abschlammsöl
(39,6 : 60,4)

spez. Gewicht 1,055/100°

Vakuumkurve (18 mm)

Fraktion	Gew. %	Aussehen	spez. Gewicht
125-225°	39,4	gelb, flüssig	1,008/40°
-275°	62,7	gelb, fest	1,042/60°
-325°	74,2	rötlich gelb, fest	1,068/90°
Rückstand	99,8	schwarzbraun, fest	---

Tabelle VI.

K 1160

Elementaranalysen
zu Bilanz Nr. 2

	Benzin - 135°	Mittelbl 135 - 325°
% C	85,74	86,43
% H	13,89	10,07
% O	0,17	2,12
% N	0,27	0,65
% S gesamt	0,02	0,03

Tabelle VII.

K 1160

Phenolzerlegung

zu Bilanz Nr. 2

Phenole - 246° im Mittel 181 155 - 325° : 10,1 %

darin

Karbonsäure	14,87 %
o - Kresol	9,05 %
p- u. m - Kresol	25,48 %
Xylenole	17,10 %
höhere Xylenole	16,20 %

270

Tabelle VIII.

Gasanalysen

K 1160

und Verteilung des als KW vergastem O.

Bilanz-Nr.	Vol. %						Verteilung des als KW vergast O	
	2	2	2	3	3	3	2	3
Gasart	Ofengas	Produkt- gas	Abschlamm- gas	Ofen- gas	Produkt- gas	Abschlamm- gas	%	%
CO ₂	0	4,40	0,27	0	0,15	0,07		
H ₂ S	0	0,72	0,02	0	0,07	0,02		
HCN	0	0,05	1,12	0	1,12	1,15		
CO	0,60	0,48	0,98	0,60	0,79	0,79		
H ₂	89,98	4,60	76,57	0,70	47,35	6,20		
H ₂	3,00	1,37	3,39	2,47	2,44	2,60		
CH ₄	3,50	6,46	6,64	3,34	6,37	6,78	25,2	24,7
C ₂ H ₆	1,15	9,90	3,74	1,10	9,76	4,23	22,0	21,2
C ₂ H ₄	0,03	0,19	0,05	0,03	0,20	Spuren	0,5	0,5
C ₂ H ₂	0,85	15,64	3,74	0,85	15,24	4,29	30,0	28,7
C ₃ H ₆	0,02	0,55	0,05	0,02	0,45	0,05	0,6	0,7
C ₄ H ₁₀	0,35	10,09	1,82	0,45	10,96	2,95	20,6	23,2
C ₄ H ₈	0,01	0,62	0,05	0,02	0,50	0,05	0,5	1,0
C ₅ H ₁₂	0,50	3,48	0,64	0,20	3,39	1,24		
C ₅ H ₁₀	0,01	0,24	Spuren	0,01	0,20	0,05		
höhere Paraffine	0	0,95	0,64	0,20	0,96	0,55		
höhere Un- gesättigte	0	0,10	Spuren	0,01	0,05	Spuren		
	100	100	100	100	100	100	100,0	100,0

211

Tabelle IX.

Isobutangehalt

3 1160

zu Bilanz Nr. 3

	<u>% vom Gesamtbutan</u>
in Ofengas	—
" Produktgas	3,3
" Abschlammgas	15,0
" Abstreifer gelöst	21,2

272

Tabelle X.

K 1160

Organisch gebundener Schwefel im Abgas
zu Bilanz Nr. 2

	mg S/cbm
im Ofengas	3,02
im Produktgas	13,98
im Abblauggas	4,04

213

Über die chemische Zusammensetzung der Vorheizerverkrustungen.

(Referat auf der Erfahrungsaustauschbesprechung am 22. III. 1943
in Ludwigshafen)

An den Verkrustungen der Vorheizerröhre ließ sich eine deutliche Schichtenstruktur unterscheiden, wobei die verschiedenen Schichten aus verschiedenen Fahrperioden stammen mögen. Die Gelsenberg-Kruste wurde in 3 Schichten unterteilt, wobei mit äußerer Schicht die der Rohrwand direkt benachbarte gemeint ist.

Beschreibung des Befundes:

- 1) Äußere Schicht: 1 mm starke schwärzlich graue Masse vom spez. Gewicht 5,2 (Eisenerz bzw. FeS hexagonal spez. Gewicht 4,8), praktisch homogen
- 2) Mittlere Schicht: 3,5 mm starke graue, sehr harte Masse, die mit wohlausgebildeten, messingfarbenen Kristallen durchsetzt war. Spez. Gewicht 4,8.
- 3) Innenschicht: 8 mm starke schwarze inhomogene Masse, weniger hart wie die anderen beiden Schichten. Gemisch von Koks mit kristallinen Bestandteilen. Spez. Gewicht 3,9 weist auf Gemisch mit Koksanteilen hin.

Die Metallwand erwies sich in $\frac{1}{2}$ - 1 mm Dicke als brüchig und macht einen stark korrodierten Eindruck.

Die chemische Analyse der Schichten der Gelsenbergkruste (siehe Tabelle) zeigt, daß der Hauptteil der Krusten Fe und S ist, welche Stoffe im Falle der mittleren und inneren Schicht etwa im Gewichtsverhältnis der Verbindung FeS auftreten.

Eine auffallende Erscheinung ist ein Gehalt der Krusten an W, Mo, V, Cr, welche Metalle aus dem Rohrmaterial stammen. Ihre Menge nimmt von außen nach innen ab.

Im Gegensatz dazu nehmen die aus der Kohle und den Katalysatoren stammenden Bestandteile Ti, Al, Ca und natürlich C von außen nach innen zu. Die Anwesenheit der Metalle W, Mo, V, Cr weist darauf hin, daß von der angegriffenen Metalloberfläche her vielleicht eine Diffusion in fester Phase stattgefunden hat.

Die Untersuchung der Kruste Pölitz neben FeS zeigt im Gegensatz dazu nur Spuren der genannten Metalle, sodaß hier etwas andere Verhältnisse vorzuliegen scheinen. Auch der Titangehalt ist bei Pölitz wesentlich kleiner als bei Gelsenberg. Herr Dr. Wissel weist darauf hin, daß bei einer Schichtunterteilung der Pölitzer Kruste die bei Gelsenberg gefundenen Verhältnisse bezüglich Auftreten der genannten Metalle nicht gefunden wurden.

Für die Klärung der Frage, ob das Eisen der Kruste aus dem Rohrmaterial, der Kohle oder den Katalysatoren stammt, scheidet infolge der geringeren Wandstärkenabnahme das Rohrwandmaterial von vornherein als wesentlich aus. Das Verhältnis von Fe zu Titan in der Kruste

Über die chemische Zusammensetzung der Vorheizerverkrustungen.

(Referat auf der Erfahrungsaustauschbesprechung am 22. III. 1945
in Ludwigshafen)

An den Verkrustungen der Vorheizerrohre ließ sich eine deutliche Schichtenstruktur unterscheiden, wobei die verschiedenen Schichten aus verschiedenen Fahrperioden stammen mögen. Die Gelsenberg-Kruste wurde in 3 Schichten unterteilt, wobei mit äußerer Schicht die der Rohrwand direkt benachbarte gemeint ist.

Beschreibung des Befundes:

- 1) Äußere Schicht: 1 mm starke schwärzlich graue Masse vom spez. Gewicht 5,2 (Eisekies bzw. FeS hexagonal spez. Gewicht 4,8); praktisch homogen
- 2) Mittlere Schicht: 3,5 mm starke graue, sehr harte Masse, die mit wohlausgebildeten, messingfarbenen Kristallen durchsetzt war. Spez. Gewicht 4,8.
- 3) Innenschicht: 8 mm starke schwarze inhomogene Masse, weniger hart wie die anderen beiden Schichten. Gemisch von Koks mit kristallinen Bestandteilen. Spez. Gewicht 5,9 weist auf Gemisch mit Koksanteilen hin.

Die Metallwand erwies sich in $\frac{1}{2}$ - 1 mm Dicke als brüchig und macht einen stark korrodierten Eindruck.

Die chemische Analyse der Schichten der Gelsenbergkruste (siehe Tabelle) zeigt, daß der Hauptteil der Krusten Fe und S ist, welche Stoffe im Falle der mittleren und inneren Schicht etwa im Gewichtsverhältnis der Verbindung FeS auftreten.

Eine auffallende Erscheinung ist ein Gehalt der Krusten an W, Mo, V, Cr, welche Metalle aus dem Rohrmaterial stammen. Ihre Menge nimmt von außen nach innen ab.

Im Gegensatz dazu nehmen die aus der Kohle und den Katalysatoren stammenden Bestandteile Ti, Al, Ca und natürlich C von außen nach innen zu. Die Anwesenheit der Metalle W, Mo, V, Cr weist darauf hin, daß von der angegriffenen Metalloberfläche her vielleicht eine Diffusion in fester Phase stattgefunden hat.

Die Untersuchung der Kruste Pölitze neben FeS zeigt im Gegensatz dazu nur Spuren der genannten Metalle, sodaß hier etwas andere Verhältnisse vorzuliegen scheinen. Auch der Titangehalt ist bei Pölitze wesentlich kleiner als bei Gelsenberg. Herr Dr. Wissel weist darauf hin, daß bei einer Schichtunterteilung der Pölitzer Kruste die bei Gelsenberg gefundenen Verhältnisse bezüglich Auftreten der genannten Metalle nicht gefunden wurden.

Für die Klärung der Frage, ob das Eisen der Kruste aus dem Rohrmaterial, der Kohle oder den Katalysatoren stammt, scheidet infolge zu geringer Wandstärkenabnahme das Rohrwandmaterial von vornherein als wesentlich aus. Das Verhältnis von Fe zu Titan in der Kruste

und der einzelnen eisenhaltigen Substanzen könnte unter Umständen einen Hinweis geben.

	Fe	Ti
Ruhrkohlenasche	51	1
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	90	1
Bayermasse	8,1	1

Bei Annahme von 4 % Asche in der Kohle und Zusatz von 1,2 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 1,5 % Bayermasse verhalten sich in der genannten

Reihenfolge die eingebrachten Eisenmengen wie 0,61 : 0,23 : 0,42.

Falls es sich um Absätzen und nachheriges Sulfidieren der Bayermasse handeln würde, müßte ein verhältnismäßig hoher Ti-Gehalt in der Kruste auftreten. Jedoch weist die innere Schicht der Gelsenbergkruste das Fe:Ti-Verhältnis von 50:1 auf. Nach der Meinung des Referierenden stammt deshalb das FeS der Kruste am wahrscheinlichsten aus dem Eisensulfid oder der Kohle, deren Fe:Ti-Verhältnis dem Fe:Ti-Verhältnis der Kruste sehr nahe kommt. Da bei 300 atm-Stellkohlenhydratierung (Snax und Chlor) in Scholven solche Absetzungen nicht auftreten, andererseits weder in Leuna noch in Messelung Absetzungen bei Rösseneisenerz bzw. Bayermasse als Katalysator beobachtet wurden und außerdem beim Extraktionsversuch Lu mit $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ allein ähnliche Absetzungen auftraten, besteht die Möglichkeit, das FeSO_4 als Ursache anzusprechen.

Pöhlitz hat bereits bei Ölaufschlammung des Katalysatorgemisches FeS-Bildung beobachtet.

gez. Rank

Verkrüftung	Goldschneid			Pöhlitz	Vergl. H 10 Material
	Äußere Schicht	Mittlere Schicht	Innere Schicht		
% Ges. Schwefel	-	-	-	33,8	0,011
" Sulfid S	11,2	31,0	22,8	53,8	-
" Fe	73,8	60,2	44,5	59,4	-
" "	0,01	0,001	0	0	0,40
" Mn	0,02	0,02	0,13	0,01	0,4
" V	0,97	0,01	0,01	0,01	0,71
" Ti	0,15	0,16	0,07	0,05	-
" Cr	4,36	0,40	0,11	0,004	2,70
" Al	0,19	0,30	0,07	0,33	-
" Ca	0,06	0,17	0,06	0,27	-
" Mg	-	-	-	0,08	-
" Na ₂ SO ₄ + K ₂ SO ₄	-	-	4,6	0,54	-
" Gesamt C	0,87	0,61	5,12	3,49	0,18
" SiO ₂	1,70	0,46	1,53	0,36	0,43
" CO ₂	-	-	-	0,30	-

216

22. März 1943. 10

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Bericht

Über die Besprechung am 22. März 1943 in La 558.

Anwesend: von Blechhammer: Dir. Josephans, Dr. Kimmeler, O. I. Wöhner,
* Gelsenberg: Dr. Klinkhardt
* Pölitz: Dir. Dr. Wissel, Dr. Penke
* Rheinbein: Dir. Dr. Feukert,
* Ruhröl: Dr. Schirrmacher
* Scholven: Dir. Dr. Urban,
* Teuna: Dr. Becker,
" EA. La: OI. Banger, OI. Hoch, Dr. Claß,
III. Schappert.
* Hochdruck-
versuche La: Dir. Dr. Pier und Mitarbeiter

Betr.: Entlastung der Summphase-Vorheizer

Zusammenfassung:

Die 700 at-Gasvorheizer der Steinkohle-Anlagen sind größtenteils mit B 10-Maarmädeln bestückt. Zur Erhöhung ihrer Lebensdauer und Betriebssicherheit werden folgende Massnahmen vorgeschlagen, die gleichzeitig auch eine wesentliche Heizgassparung mit sich bringen:

- 1.) Einbau eines fünften Ofens in jede 4-fach Kammer, in welchen die Temperaturspitze des Vorheizers verlegt wird.
- 2.) Einbau eines Gasregenerators, der die im Destillatgasgemisch noch enthaltene Wärme weitgehender ausnützt.
- 3.) Die Kaltkrei-Fahrweise.
- 4.) einige andere Massnahmen, deren Auswirkungen jedoch geringer sind.

Selbstverständlich tritt ebenso eine starke Entlastung ein, wenn eine Anlage von der Gasregeneration auf Dreiregeneration übergeht, z.B. die Regeneration von Binnerei, die sich bewährt hat.

Es wurden auch chemische Massnahmen erörtert, besonders solche, welche auf die Hintanhaltung der Verkrustung abzielen.

2/844

1. Wärmetechnische Maßnahmen

An Hand der Tabelle I (Anlage I) werden die Aufheizverhältnisse in den Schmelzkammern der einzelnen Werke erläutert:

Man kann nach der Art der Regeneration 4 Gruppen unterscheiden: Danach steigt die in der Regeneration übertragene Wärme von 35 % der Gruppe I (Gasregeneration Gelsenberg) auf 84 % der Gruppe IV Lenna, wo ausser der Gesamtregeneration noch eine Abschlags-Regeneration vorhanden ist.

In Blechhammer, wo ähnlich wie in Pöhlitz die Dünndampf-Regeneration vorgesehen wird, beträgt dieser Prozentsatz 32 % und es muss daher hier bei dem überaus hohen Durchsatz von 70 t/h die grosse Wärmemenge von 12.000.000 kcal/h effektiv, bei einem Wirkungsgrad von 70 % des Vorheizers, zugeführt werden. Diese Wärmemenge stellt die Verbrennungswärme von 1 t 401 dar, wobei die anfallende Wärmeverlustung mit 12.000.000 kcal/h die gleiche Grössenordnung hat (440 kcal/1 t abgebauter Reinkohle).

Die aufgetretenen Schwierigkeiten beim T 10 Material machen es notwendig, den Wandtemperaturen der Hochofens eine erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken. In der heisssten Hochofenkammer der Steinkohle-Vorheizer 700 t/h beträgt die Wandtemperatur im neuen Zustand innen etwa 470°
und aussen " 435°

In Blechhammer dagegen liegen diese Temperaturen wegen der erforderlichen hohen Wülgaseintrittstemperatur von 600° auch beim neuen Vorheizer um etwa 40° höher, sodass gegenüber der neuerdings festgelegten Temperaturgrenze für T 10 Material von höchstens 520° (innen) keine Sicherheit mehr vorhanden ist.

Bei den in Gelsenberg und Pöhlitz beobachteten Verkrustungen von etwa 20 mm in heissen Teil des Vorheizers steigen die Wandtemperaturen um etwa 30-50° gegenüber dem un-erkrusteten Zustand an. Diese Werte wurden mit Thermoelementen festgestellt und stimmen auch mit den Rechnungen ziemlich gut überein, wobei für die Kruste eine Wärmeleitzahl von 1,5 kcal/°C, m, h zugrunde gelegt ist.

Soweit nun in einem Vorheizer noch Reserven liegen, also jene Temperaturgrenze von 520° noch nicht erreicht ist, kann man bei auftretender Verkrustung die Wülgastemperatur entsprechend steigern, wobei natürlich auf die Schlüsseltemperatur Rücksicht zu nehmen ist.

Gelsenberg hat nun ausserdem die Eintrittstemperatur in den Ofen I sehr stark zurückgenommen und zwar von 425° auf 390° und somit eine starke Entlastung des Vorheizers erreicht. Erst wenn auch dieses Mittel erschöpft ist, muss der Durchsatz gesenkt werden; eine Wirtschaftlichkeitsrechnung zeigt jedoch, dass eine Abstellung der Kammer und Reinigen des Vorheizers zweckmässiger ist.

Nach Altem ist es dringend notwendig, eine Entlastung des Vorheizers, besonders des Blechhammer-Vorheizers, durchzuführen. Es ergaben sich zunächst folgende Wege, dieses Ziel zu erreichen, was schliesslich am Blechhammer-Vorheizer überschlägig dargelegt werden soll:

Man versteht die Regenerationsleistung

aus dem Anfall eines Gasregenerators man kann das gesamte Gasgas auf 200° aufheizen, wobei die Gasbestrahlung auf Wegfall kommt. Wärmegewinn $3.000.000 \text{ kcal/h}$ oder 150.000 kW/h und kann, sodass der ausstrahlende Regenerat in kürzerer Zeit als 1 Jahr amortisiert ist.

2. Erhöhung der Konzentrationen von Eisen und Dioxid, wo durch bei gleichem Kohlendioxid die Dioxidmenge zu rückt. Herr Dr. Wessel glaubt, dass es auf Grund der Politzer Erfahrung möglich ist, die Eisen Dioxid zu erhöhen gegen das Fahren von Dioxid mit 57% Konzentration werden keine Einwände gemacht.

3. Man müsste vorziehen, auch für 700 als eine Abschläm-Regeneration einzuführen, wie sie seit Jahren in Roubaix (200 atm) im Betrieb ist, wo im Doppelschlange ein Teil des Eingangs-gases gegen den Abschläm regeneriert wird. Da die Abschläm-Regeneration insbesondere Einzel gegen Abschläm (Vorstellung Rosenhaus) noch nicht technisch entwickelt ist, sollte man zunächst die im Destillatgasgemisch enthaltene Wärme soweit als möglich ausnutzen.

Der im Blechhammer für die Kühlung des Abschläms bereits vorgesehene Wasserpumpkühler stellt eine Umgehung des vorläufig technisch noch nicht gelöstem Problems dar. Da in einem solchen Kühler $3.000.000 \text{ kcal/h}$ in Form von Dampf gewonnen werden, so wird tatsächlich jener Wirkungsgrad für den Blechhammer Vorholzer von 32% auf 66% erhöht.

II. Man baut einen fünften Ofen in die Kammer ein.

Bei den Welsenberg-Kammern zeigte es sich, dass die Vorleiter-anzugstrittstemperatur, die bisher meist bei 425°C gehalten wurde, auf 390° gesenkt werden kann, ohne dass die Reaktion „ausgelöscht“ wird. Dabei wird durch die im Ofen sich ausbildende Rückstrahlung des am Ende des Ofens bereits an 425°C heisseren Produktes das Erreichen der Reaktionstemperatur ausserordentlich beschleunigt. Es zeigte sich in Welsenberg und Politz, dass von der Gesamtproduktion etwa 50% - 60% entsprechend rd. $3.000.000 \text{ kcal/h}$ im ersten Ofen austreten und dass die max. Reaktionstemperatur von 425°C durchweg bis zum Ende des ersten Ofens erreicht wird. Man wird jedoch aus Sicherheitsgründen die Ofenintrittstemperatur nicht auf 390° sondern auf 400° legen. Für den Vogelsauer bringt diese Wegnahme der Temperaturspitze von 400° - 425° natürlich eine bedeutende Entlastung. Bei gleicher Maschzahl lässt sich die Wälzgassintrittstemperatur z.B. im Falle Blechhammer von 390° auf 540° heruntersetzen, wobei die Rohrwanntemperaturen entsprechend gesenkt werden.

Auch rein wärmenässig betrachtet bringt der fünfte Ofen einen Gewinn.

1. In Welsenberg (Gasregeneration).

Hier wirkt sich die geringere Kaltgasmenge, die durch die niedrigere Ofenanzugstrittstemperatur benötigt wird auf die Gasregeneration kaum aus, sodass die der 2. roturdifferenz von 25° entsprechende Wärmemenge von der

Faint, illegible text covering the upper two-thirds of the page, appearing to be a dense paragraph or several lines of a letter.

En Folge ihrer... (shorter paragraph)

Die... (shorter paragraph)

Es... (shorter paragraph)

Es soll zusammen mit Bleichstein eine genaue Analyse durchgeführt werden, welche die geologischen Verhältnisse des Berges betrifft.

Die Untersuchung hat ergeben, dass im Laufe der Jahre die Kruste der Gesteine (Kalkstein, Gips, etc.) durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert wurde. Die Kruste der Gesteine ist durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert worden. Die Kruste der Gesteine ist durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert worden.

Die Kruste der Gesteine

In weiteren Verlauf wurden chemische Analysen durchgeführt, welche die Kruste der Gesteine betreffen. Die Kruste der Gesteine ist durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert worden. Die Kruste der Gesteine ist durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert worden. Die Kruste der Gesteine ist durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert worden.

Möglichst ist Eisen, Mangan, Kupfer, etc. in den Gesteinen nachzuweisen. Die Kruste der Gesteine ist durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert worden. Die Kruste der Gesteine ist durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert worden. Die Kruste der Gesteine ist durch die Wirkung von Wasser und Luft verändert worden.

Eine andere Ursache der Verklebung zu erklären, wird die Reaktion der Gasmenge in der Vorheizung durchgeschaltet wurde. Die Extraktionsverhältnisse hinsichtlich der Gasmenge sind auf 0,55 m³/kg Gas gesetzt. Es pröbiert wäre wie weitgehend eine Reaktion der Gasmenge ohne Beschleunigung der ersten Tage der Ofen war für Reaktionskatalysator möglich ist. Von 0,5 und auf die Art ein Teil des Gases (aus einer Reihe der Vorheizung) gegeben werden könnte. Von dieser Festsetzung wird darauf hingewiesen, dass bei Veranlassung der Gasmenge die Reaktionskatalysator nicht werden müsse. Die Veranlassung der Gasmenge verursacht bei gleicher Reaktionskatalysator eine Verschlechterung des Destillationswerts.

Die Reaktion der Vorheizungs-temperatur wäre dann möglich, wenn Stoffe mit starker Filmbildung bis zu 100°C und 1 Liter durchgeführt werden könnten. Es können 1 kg 0,5 und 0,5 m³ und veranlasst werden. In der Vorheizung, wie dies soll werden die Aufbringung der Stoffmenge in Frage, wenn man nicht gleichzeitig die katalytische Wirkung des antikatalytischen Stoffes durch Stoffe durchbricht.

Eine Durchrechnung als Maßnahme zur Aufklärung des Problems bringe in chemischer Hinsicht Katalysator mit einer für eine Temperaturerhöhung von 30°C wird eine Beschleunigung von etwa 2,5 gesichert. Folgende Auswertung (Aufschlüsselung des katalytischen) würde bessere Ergebnisse bedeuten. Die am stärksten Druck beitragen zur Hälfte der Kosten.

	Wärmepumpe Druckseite	Kammer Zugseite
Sachsenberg	700 atm	570 atm
Polize	650 atm	630 atm
Vollgas	700 atm	580 atm

1. Materialtechnisches

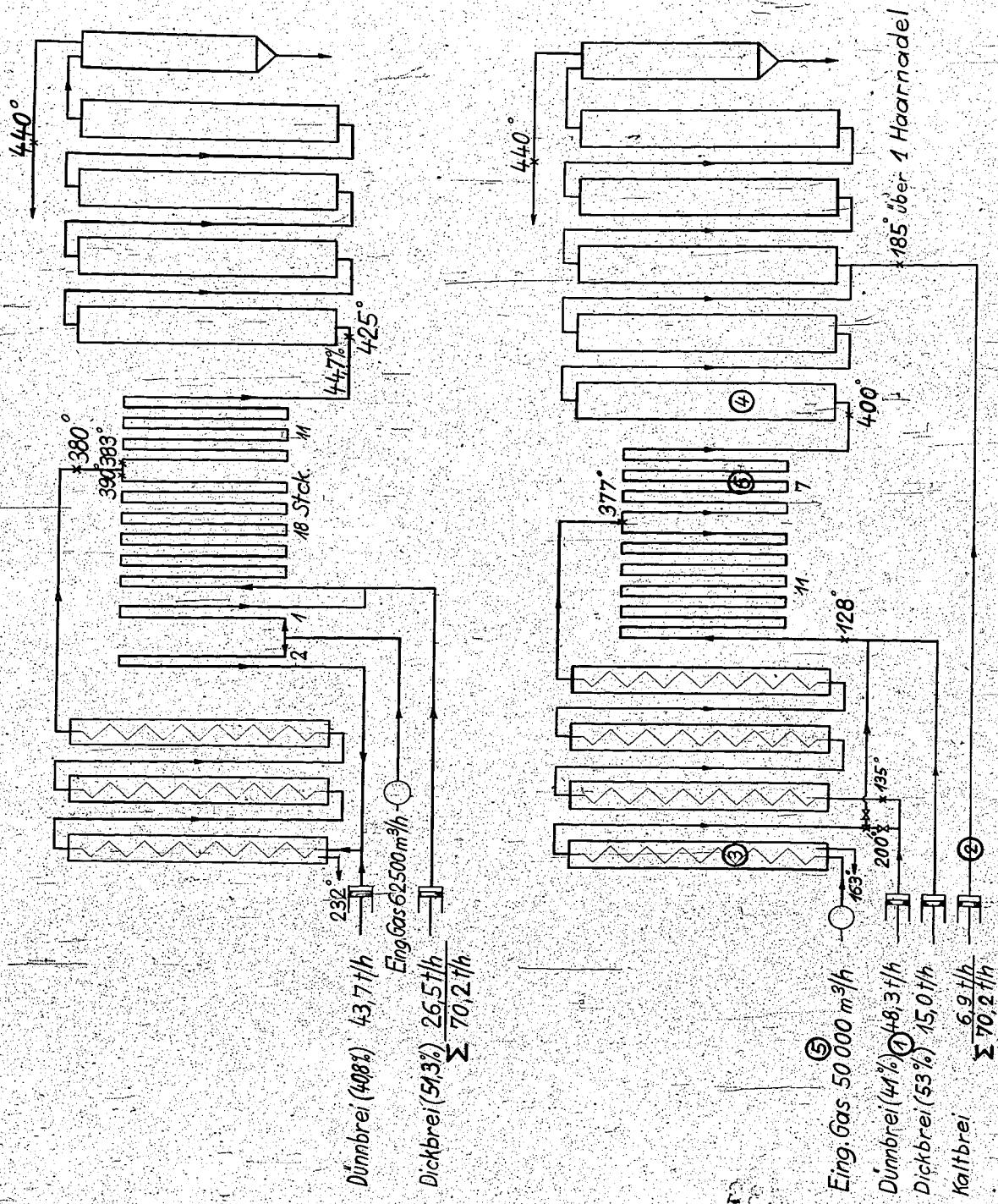
von Schadensfälle im Hydrierwerk Sachsenberg, wo Katalysator aus 10 Werkstoff nach etwa 2-jährigen Betrieb gemessen sind, haben Befürchtungen hinsichtlich der verlässlichen Sicherheit dieser Katalysatorverfahren hervorgebracht.

Schadensfälle an 10 Teilen sind in den vergangenen Jahren mehrfach aufgetreten, sie konnten bisher immer in Zusammenhang gebracht werden mit Mängeln des Materials hinsichtlich der Zusammensetzung des Gefüges oder den durch die Vergütung bestimmten Festigkeitsdaten. Die notwendigen Teile waren:

Gruppe und Identifikationsnummer	Profil	Temp.	Einheit	Werte	Werte	Werte	Werte
I. Gas-Regenerations Belastung	700	400	3000	3.7	100	10	20
	700	400	3000	0.8	300	10	30
	700	400	3000	3.7	300	10	30
II. Gas-Regenerations Belastung	650	400	3000	0.8	300	10	20
	650	400	3000	3.7	300	10	30
III. Gas-Regenerations Belastung	600	400	3000	0.8	300	10	20
	600	400	3000	3.7	300	10	30
IV. Gas-Regenerations Belastung	550	400	3000	0.8	300	10	20
	550	400	3000	3.7	300	10	30

284

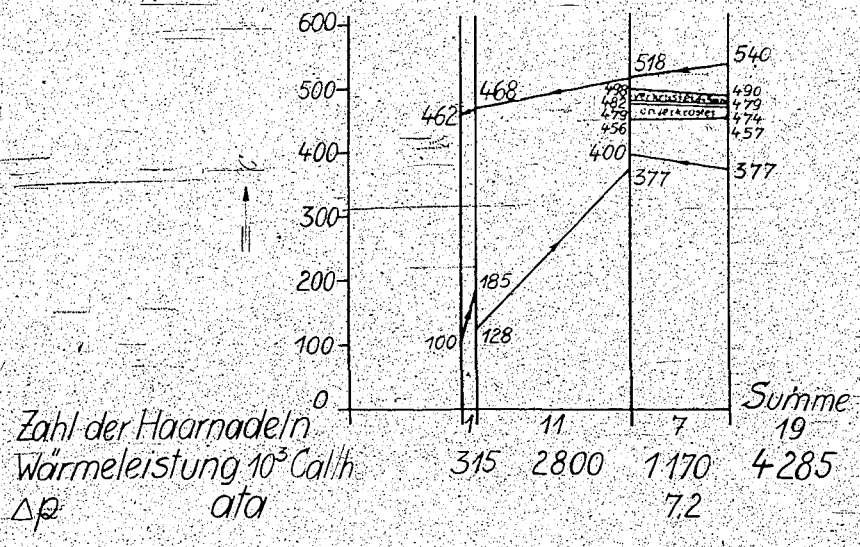
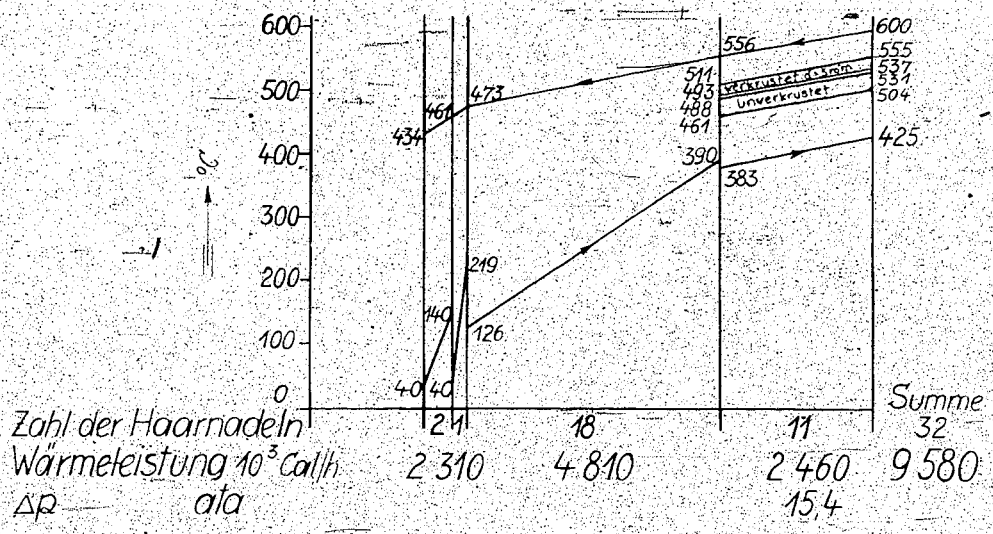
Anlage II



Dünnbrei (40,8%) 43,7 t/h
 Eing. Gas 62,500 m³/h
 Dickbrei (51,3%) 26,5 t/h
 Σ 70,2 t/h

Eing. Gas 50,000 m³/h
 Dünnbrei (41%) 48,3 t/h
 Dickbrei (53%) 15,0 t/h
 Kaltbrei 6,9 t/h
 Σ 70,2 t/h

185 über 1 Haarnadel



280

Table IV

Category	Calculated			Observed	Standard Error
	Value	Value	Value		
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...
...