

12

Zurück
25. Oktober 1943

Besprechung über Kleinanparaturergebnisse mit OHW
in Ludwigshafen am 25. Oktober 1943.

A. Gasphase:

Anwesende:	Dr. Krönig	OHW	Dr. Simon, I.G.	Ludwigshafen
"	Richter	"	"	Hupfer
"	Sinkel	"	"	Donath
			"	Peters
			"	Gräß
			"	Beck
			"	Günther
			"	Reitz
			"	Leonhardt
			D.Chem.	Trofing

B. Gasphase:

Peters: berichtet über den Stand unserer Versuche: Steinkohlenscheitelferschweröl aus oberschlesischer Kohle konnte störungsfrei bei 600 atm über Kontakt 3376 verarbeitet werden, jedoch war es notwendig, einmal pro Tag die Ausgangsleitung zu spülen, um das sich dort absetzende Geronen zu entfernen, außerdem wurde das Geronen abgeschleudert, sodaß ein wasserfreies Schweröl zurückgeführt wurde. Bei der Verarbeitung von Abstreiferschweröl wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Versuchsbedingungen:

Druck: 600 atm	Durchsatz: 0,6
Temperatur: 21,5-24,0 mV	Rückführung > 350°: 1-7
Spez. Gewicht/Anfall 20°: 0,950 - 0,956	% - 325°: 23-24
% - 325°: 23-24	% - 350°: 50-55
Anilinpunkt -350°: +42- +45°	Geronengehalt im Anfallprodukt: ca. 0,5.
Leistung -350°: 0,30-0,35	

Krönig: Wie wird die Mittelölleistung durch die Rückführung beeinflusst?

Peters: Durch Zurückführen der Anteile über 350° ist die Mittelölleistung von 0,35 auf 0,30 zurückgegangen. - Wir haben außerdem Abstreiferschweröl aus Scholven bei 250 atm und 22-23,5 mV über 3376 verarbeitet. Bei Durchsatz 0,5 wurde Mittelölleistung bis 350° von 0,22 bis 0,24 erhalten. Das Anfallprodukt mit Anilinpunkt +11 wurde über Kontakt 3376 vorhydriert. Im Anfallprodukt waren größere Mengen einer Komplexverbindung von Pyren + Perhydropyren enthalten. Die Aufhydrierung ging jedoch nur von Anilinpunkt +11 auf ca. +20, so daß sich dieses Produkt über 6434 nicht verarbeiten ließ. Ein Sammelprodukt bis 350° aus der 600 atm-Periode der Verarbeitung von Abstreiferschweröl aus schlesischer Kohle mit Anilinpunkt +40° ließ sich auch nach Waschen mit Schwefelsäure nicht über 6434 benzinieren.

Mit Kat. 8576 wurden bei der Schwerölverarbeitung wesentlich günstigere Ergebnisse erzielt als mit Kat. 5058. Der Kontakt 8576 ist gegen Betriebsstörungen unempfindlicher und der Ausbaubefund günstiger als bei 5058. Von Kat. 5058 wurden prozentual mehr Pillen gespalten als beim 8576.

Krönig: Bei welchen Bedingungen haben Sie Ihre Versuche angefahren?

Peters: Der Versuch wurde mit Gasöl angefahren, danach einige Tage mit Steinkohlenmittelöl bei gewöhnlichen Vorhydrierbedingungen bei 250 atm gefahren und dann auf Abstreiferschweröl umgestellt. Dadurch, daß vor Umstellen auf Abstreiferschweröl einige Tage mit Steinkohleverflüssigungs-Mittelöl gefahren wurde, gelang es, bei 8576 den Kontaktzerfall ganz zu beseitigen und diesen Kontakt für die Schwerölspaltung brauchbar zu machen. Beim Umstellen auf Schweröl wurde der Druck auf 600 atm erhöht und die Temperatur gestaffelt: Eingang 21,5 - 22,5 MV; Ausgang 23,5 - 24,5 MV. Der Kontakt verträgt diese hohen Temperaturen. Die Aktivität für Schwerölspaltung bleibt konstant, es wird nur beim Umstellen auf Steinkohleverflüssigungsmittelöl eine nachherigen Abnahme der Hydrieraktivität festgestellt.

Krönig: Kann durch eine stärkere Temperaturstaffelung einem eventuell eintretenden Kontaktabklingen vorgebeugt werden?

Peters: Eine stärkere Temperaturstaffelung ist nicht möglich, weil die Ofen zu klein sind, die Katalysatorschichtlänge beträgt ca. 1,00 m. Ein Abklingen des Kontaktes ist bei dieser hohen Temperatur nicht beobachtet worden.

Krönig: Ist eine direkte Verarbeitung des Abstreiferschweröles mit einem großen Risiko verbunden?

Peters: Wir empfehlen die Verarbeitung des Vakuumdestillates aus Abstreiferschweröl, weil wir die Verarbeitung des nicht destillierten Schweröles zur Zeit noch nicht übernehmen können.

Ursprünglich wurden für OHW folgende Angaben über Schwerölverarbeitung über Kat. 8576 mitgeteilt:

Vakuumdestillat:	90-91%
Gesamtdruck:	700 atm
Durchsatz:	0,7
Frischdurchsatz:	0,45
Ausbeute:	93 %
Konzentration -325°:	60 %

Wir haben 85%iges Vakuumdestillat verarbeitet, die Verarbeitung von 90%igem Destillat wird keine Schwierigkeiten bereiten.

In einem älteren schwächeren Versuch konnte das Vakuumdestillat mit Durchsatz 0,6 - 1,0 auf Dieselöl mit tiefem Stockpunkt ohne Kontaktabklingen verarbeitet werden. Bei Durchsatz 0,8 und 22,5 - 24,0 MV betrug die Neuleistung bis 330° ca. 0,50. Durch Rückführung der Anteile > 330° ging die Leistung ein wenig zurück. Erhöhung der Temperatur auf 23,5 bis 24,5 MV und des Durchsatzes auf 1,0 brachte noch Spaltungsverbesserung, jedoch war bei dieser Temperatur das Optimum der Hydrierung bereits überschritten, was sich auch in der beginnenden Ausscheidung von Coronen bemerkbar machte.

Krönig: Wie lang ist der längste Versuch, den Sie bisher gefahren haben?

Peters: Bei der Verarbeitung von Abstreiferschweröl aus Steinkohle und von Vakuumdestillat daraus über Kat. 8376 bei 600 atm wurden bisher keine benzinierbaren Mittelöle erhalten. Es wurden daher zwei Versuche angefahren:

- a) mit niedrigem Durchsatz, um festzustellen, ob ein genügend raffiniertes Mittelöl für die 6434-Stufe zu erhalten ist, und
- b) mit hohem Durchsatz, um festzustellen, wie sich die Verarbeitung in zwei Stufen - mit nachgeschalteter Vorhydrierung des Mittels - durchführen läßt, wobei in der ersten Stufe auf maximale Leistung gefahren wird.

Die beiden Versuche laufen bis jetzt 1 1/2 Monate und es ist keine Leistungsabnahme festzustellen.

Es wurden dabei folgende vorläufige Versuchsergebnisse erhalten:

Druck atm Durchsatz Temperatur mV Rückführung	600		
	0,5 22,5 - 23,5 3:1	1,0 23,0 - 24,0 ohne	1,0 23,0 - 24,0 9:
<u>Im Anfall:</u> % -350°	95	93	96
350	88	88	90
350	78	80	76
325	70	70	70
<u>Gesamtleistung:</u>			
-350°	0,44	0,88	1,25
325	0,35	0,70	1,25
<u>Anilinpunkt -350°</u>	50	56	57

Aus den bisherigen Versuchen ist zu entnehmen, daß Durchsatz 0,7 noch nicht an der Grenze der Leistungsfähigkeit des Kontaktes liegt, und daß ein Anfall mit 60 % bis 325° siedenden Anteilen leicht zu erhalten ist. Die Basenzahlen sagen aus, daß das Mittelöl bis 325° sich über 6434 nicht benzinieren lassen wird, jedoch zweifeln wir nicht daran, daß durch nachgeschaltete Vorhydrierung ein benzinierbares Produkt erhalten wird.

Bei den angeführten Versuchen haben wir kein Kontakt-abklingen beobachtet.

Krönig: Sind außer den Versuchen in 200-cm-Öfen Versuche in größeren Einheiten gefahren worden?

Donath: Versuche in 0,5- und 1,0-l-Öfen sind vorgesehen.

Peters: Bei der Vakuumdestillation muß das Produkt sehr sauber abgeschnitten werden, es darf keinen Siedeschwanz haben, sonst tritt Coronen auf.

- Ybri: Wir erhalten aus Frankreich eine Vakuumdestillationsanlage für Erdöl; ist eine solche Anlage für Vakuumdestillation des Schweröles ausreichend?
- Donath: Gewöhnlich werden an solche Anlagen, die für Schmieröldestillation gebraucht werden, hohe Anforderungen gestellt, sodaß sie für die Destillation des Abstreiferschweröls ausreichen müßten.
- Krönig: Wie sehen das Vakuumdestillat und die Anfallprodukte daraus aus?
- Peters: Das Vakuumdestillat ist zuerst hell, mit einer Stich ins Grüne, dunkelt nach. Die bei niedrigem Durchsatz erhaltenen Anfallprodukte sind farblos, bei Durchsatz 1,5 ist der Anfall gelblich.
- Krönig: Liegen Versuche über die Vorhydrierung des Anfalles vor?
- Peters: Nein.
- Krönig: Wie hoch sind die Basenzahlen des Mittelöles bis 325°?
- Peters: 20-40 mg NH₃/l. Ob eine Schwefelsäureraffination ausreichend ist, um benzinierbares Mittelöl zu erhalten, muß noch geprüft werden.
- Donath: Der hohe Anilinpunkt des Mittelöls -25° (56-60°) ist z.T. auf die hochliegende Siedekurve zurückzuführen. Die bei der Benzinierung eintretenden Schwierigkeiten können zum Teil darauf zurückgeführt werden, daß das Produkt hochsiedende Anteile enthält.
- Krönig: Welche Qualität wird das Benzin haben, wenn man das Mittelöl vorhydriert?
- Peters: Es ist noch nicht möglich, darüber eine Aussage zu machen.
- Krönig: äußert den Wunsch, einen Bericht über die jetzt laufenden Versuche zu machen.
- Donath: Wir haben bei 250 atm Abstreiferschweröl aus schlesischer Kohle über abklingenden Kontakt (Kaw. 7360) bei einer Cyclisdauer von 8-14 Tagen verarbeitet. Es wurden
- a) das gesamte Abstreiferschweröl,
 - b) 45 % Vorlauf
 - c) 45 % Mittellauf
- aus Abstreiferschweröl verarbeitet, wobei folgende Ergebnisse erzielt wurden:

Produkt	Gesamt.Abstr., - schweröl	45% Vorlauf -	45% Mittellauf
Temperatur mV	24,5	26,5	
Cyclisdauer in Stunden	275	350	200
Durchsatz	0,8	0,8	0,8
Mittelöl -325°:			
Neuleistung	0,35-0,40	0,45	0,35
V/V-Mi. %	-	8-12	25-50
Anilinpunkt	-	-15	-20
Phenole	-	0,01	0,05
Basenzahl	-	200	1000
1700 BenzinsMittelöl -325° im Anfall	-	20:80	25:75
Benzin -170°; sp.Gew.	-	0,785	
Anilinpunkt °C	-	+1	
Aromaten %	-	40	38,9

Die Regeneration des Kontaktes verursacht keine Schwierigkeiten.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hydrierversuche mit einem zinnhaltigen Flugstaub der
Hüttenwerke Kayser A.G. Berlin im Drehtautoklaven.

Wir erhielten über die Einkaufsabteilung eine Probe eines zinnhaltigen Flugstaubes, der bei den Hüttenwerken der Kayser A.G. Berlin anfällt und folgende Zusammensetzung aufweist:

Sn	:	16,5	%
Pb	:	16,0	%
Zn	:	39,8	%
Cu	:	1,5	%
Sb	:	0,26	%
As	:	0,1	%

Da dieser Flugstaub neben viel Zinn ebensoviel Blei und fast die doppelte Menge Zink enthält, erscheint er als Hydrierkontakt besonders für Scholven als Ersatz für das immer knapper werdende Zinnoxalat geeignet. Mit dem Flugstaub wurden Vergleichsversuche mit Scholvener Kohle und Zinn und Chlor ausgeführt, wobei 0,2 % Flugstaub mit 0,06 % Zinnoxalat (gleiche Zinnmengen) verglichen wurden. Die im Flugstaub enthaltenen Begleitmetalle sind hierbei nicht berücksichtigt. Da Scholven außerdem das Ammonchlorid durch eine stickstofffreie Chlorverbindung ersetzen soll, wurden die Versuche sowohl mit Ammonchlorid als auch mit Schwefelchlorür gemacht.

Aus den erhaltenen Ergebnissen, die in der Tabelle zusammengestellt sind, ergibt sich:

Mit Flugstaub wird etwas günstigerer Reinkohleabbau erhalten. Bei Ammonchloridzusatz liegen die Unterschiede zwischen Flugstaub und Zinnoxalat in Asphaltreduktion, Spaltung und Vergasung innerhalb der Bestimmungsfehler. Schwefelchlorür scheint beim Flugstaub in Asphaltreduktion etwas günstiger zu wirken als bei Zinnoxalat, was durch die Schwefelung der im Flugstaub außer Zinn enthaltenen Metalle erklärt werden kann. Würde man den Flugstaub in sulfidischer Form statt oxydisch anwenden, könnte man vermutlich mit weniger als 0,2 % auskommen, um gleiche Ergebnisse wie bei 0,06 % SnO₂ zu erzielen.

gez. Graßl

Gemeinsam mit

Dr. Rottet

Dr. Schiffmann

Dr. v. Fünser

2067/85

Hydrier versuche mit einem zinnhaltiger Flugstaub der Hüttenwerke
Kaysar Berlin

Versuchsbedingungen:

Anheizzeit: 3 Std.
 Reaktionszeit: 3 Std.
 Füllungsgrad: ca. 10 %
 Temperatur: 451° G (23,5 MV)
 Höchstdruck: ca. 340 atm
 Kohle: K 1216 v. 8.9.41 Zweckkohle v. Scholven
 Anreicherung: 1:1 mit P 1214 - P 1235 (9:1)

Katalysator	0,06 Snox +0,75% Chlor als NH ₄ Cl	0,2% Sn-halt. Flugstaub +0,75% Chlor als NH ₄ Cl	0,06% Sn x 0,2% Sn- 0,75% Chlor haltiger Flugstaub +0,75% Chlor als S ₂ Cl ₂	0,06% Sn x 0,2% Sn- 0,75% Chlor haltiger Flugstaub +0,75% Chlor als S ₂ Cl ₂	0,06% Sn x 0,2% Sn- 0,75% Chlor haltiger Flugstaub +0,75% Chlor als S ₂ Cl ₂
ADP	95,2	96,8	95,5	95,7	96,0
Spezifisches Gewicht vom Öl/20°C	1,042	1,054	1,046	1,046	1,028
% Asphalt im Öl	4,1	4,2	4,5	4,8	3,5
% Asphalt im Schweröl	6,1	6,6	6,4	7,3	5,7
% Neubildung -325°	81	91	73,7	83	80,5
% Vergasung auf Neubildung -325° + Vergasung	13,1	13,7	13,5	14,2	14
Spezifisches Gewicht vom Rückstand 325°	1,058	1,064	1,054	1,064	1,058
Temperatur (MV)	23,5	23,5	23,4	23,4 -23,5	23,5

Aktennotiz über das Auftreten „Kaviar“-artiger
Absetzungen im 1. Ofen bei Heizölgroßversuch
mit oberschlesischer Kohle.

Zusammenfassung.

Beim Ausbau des Ofen I K 804 nach Beendigung des Heizölgroßversuches wurden kaviarartige Absetzungen im Ofen beobachtet. Es handelt sich dabei um keinen normalen Kaviar aus CaCO_3 , sondern um Absetzungen, die im wesentlichen aus Aluminium, Eisen, Natrium, Kieselsäure, Schwefel und Chlor bestehen.

Beim Heizölgroßversuch mit oberschlesischer Kohle wurden nach Beendigung des Versuchsprogrammes die Ofen entschlammt. In der Entschlammung des ersten Ofens wurden ca. 20 kg abgeschliffener Körner von unterschiedlicher Größe (bis ca. 4 mm groß) festgestellt. Da eine am Ofen vorgenommene Durchgangsprüfung ein gutes Resultat gab, wurde angenommen, daß es sich bei dieser Erscheinung lediglich um eine kleine Menge von im Trichter des Ofens abgesetzter Körperchen handelt. Die inzwischen vorgenommene Öffnung des Ofens ergab jedoch das aus beigelegter Skizze (Anlage I) ersichtliche Bild. Der Trichter des Ofens, sowie der mittlere Ofenteil war bis 2 m von unten mit ziemlich locker liegenden Körnchen derselben Art, wie bei der Entschlammung gefunden, ausgefüllt. Darüber lag noch eine weiche Schicht (50 cm), in der dieselben Körnchen mit etwas mehr öligen Anteilen vermischt waren. Der obere Ofenteil war sauber. Die insgesamt abgesetzte Festmenge betrug ~ 330 kg von einer insgesamt durchgesetzten Menge an Froschkohle von ~ 1.500 to, das sind 0,025 % der eingebrachten Kohle. Auf mit der Kohle eingebrachte Asche bezogen beträgt das Abgesetzte 0,5 %.

Da die Körnchen abgerundete Oberflächen zeigten, lag der Gedanke an Kaviarbildung nahe. Allerdings sprach dagegen das Fehlen der Kugelform. Die Körnchen waren unregelmäßig (langlich) geformt.

Es wurden Schliffbilder in verschiedenen Achsenrichtungen verfertigt, die in Anlage II beigelegt sind. Eine ausgesprochene Schalenstruktur (Jahresringe) wie bei Braunkohle-Kaviar aus Leuna fehlt.

Die folgende Tabelle gibt die analytische Untersuchung der Absetzungen:

Ausbauprobe	Ofen unten	Ofen Mitte (weicher Teil)	Zum Vergleich Kohleasche (K 1242)
% Benzolfestes	87,0	82,6	
% Asche im Festen	96,1	90,3	
% Asphalt i. Öl	2,8	3,4	
Analyse der Asche:			
% SiO_2	16,72		32,55
" Fe_2O_3	21,80		10,36
" Al_2O_3	30,80		28,11
" CaO	4,23		9,47
" MgO	0,49		4,94
" Na_2O	9,43		1,71
" Cl	Spur		
" SO_4	13,70		9,59
Gesamtprodukt:			
% Sulfid S	4,93		3,92
" Gesamt S	3,72		
" Cl	3,56		

Zunächst ist daraus ersichtlich, daß es sich um Körperchen handelt, die praktisch ganz aus Asche bestehen. Die wesentlichen Aschebestandteile sind Aluminium, Eisen, Natrium, Kieselsäure, Schwefel und Chlor. Die Hauptmenge des Schwefels liegt in sulfidischer Form vor, das Chlor in flüchtiger Form.

Vor allem geht aus der Analyse hervor, daß es sich wegen des geringen CaO-Gehaltes um keinen Kaviar in der Art von Leuna (CaCO_3) handeln kann. Es sind Absetzungen anderer Art, welche im Vergleich mit Kohlenasche etwa denselben Al_2O_3 -Gehalt haben. Kieselsäure, Natrium, Schwefel und Chlor sind im Vergleich zur Kohlenasche angereichert und stammen offenbar aus den zusetzten Katalysatoren (FeSO_4 , Bayermasse, H_2S). Bemerkenswert ist der hohe Chlorgehalt von über 6%.

Gemeinsam mit Dr. Wittmann,
" " " Schiffmann

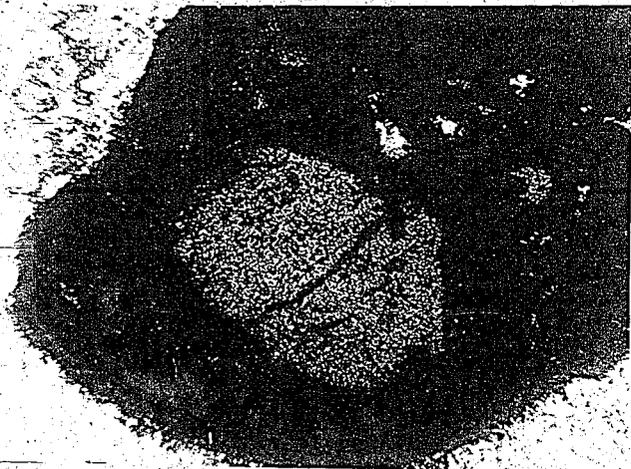
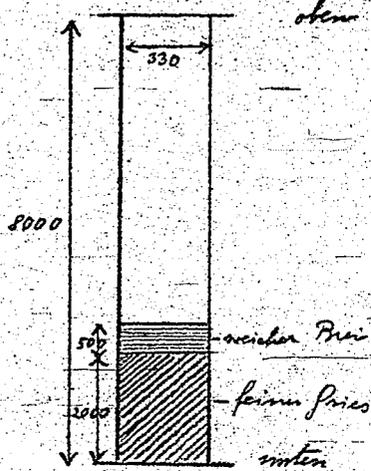
gez. Rank

3 Anlagen.

Anlage I

Anstalt Ofen I K 804 Heizölgrößenmisch 1944

Recht. Volumen 645 l

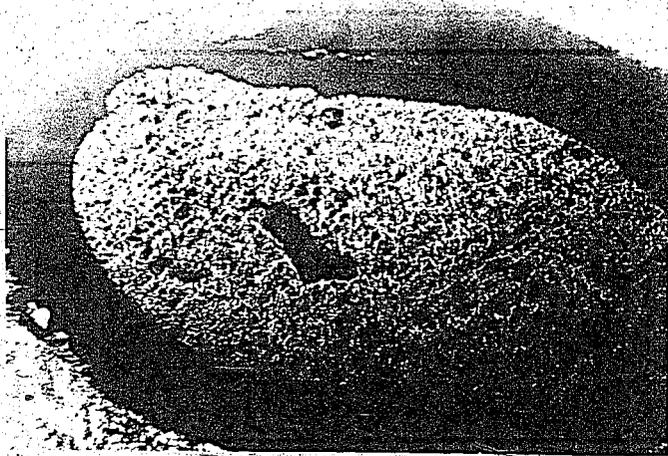


Vergrößerung 1 : 30

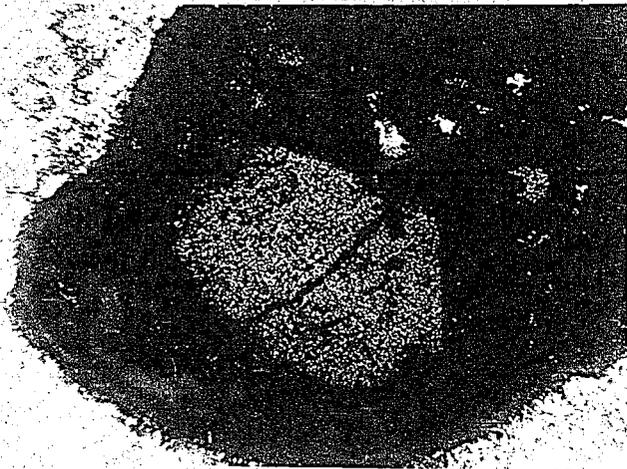
100
100
100

Anlage II.

Schliffbilder.



Vergrößerung 1 : 30



Vergrößerung 1 : 30

100
50
20

15

Oberschles. Hydrierwerke,
z. Hd. von Herrn Dr. Krönig.

P/Lu 558

17.3.1942. ch.

In der Anlage erhalten Sie einen neuen Verarbeitungsgang für die Sumpffasahydrierung, den wir auf Grund des hier durchgeführten Grossversuchs für die Gewinnung von Heizöl von der Qualität B in Ihrer Anlage OS I aufgestellt haben.

Ein Vergleich mit dem Verarbeitungsgang vom 6.5.41 für die Erzeugung von Heizöl der Qualität A zeigt, dass trotz der neuen Forderungen an die Heizölqualität die Schätzungen auf Grund der Kleinversuche mit den jetzigen Ergebnissen in den Hauptpunkten gut übereinstimmen. Insbesondere sind in der Ausbeute, dem Wasserstoffverbrauch und der Leistung der Anlage keine wesentlichen Abweichungen aufgetreten.

Was sich auf Grund der Kleinversuche nicht vorausschätzen liess sind die Fragen, die mit der Breiregeneration zusammenhängen. Bei dem Grossversuch hat es sich gezeigt, dass es zweckmässig ist, zunächst nicht über eine Konzentration von 42% Festem im Dünnbrei hinauszugehen. Wir haben diese Annahme unseren neuen Verarbeitungsgang zugrunde gelegt, obwohl Untersuchungen im Gange sind, durch sorgfältige Überwachung der Durchmischung die Feste-Konzentration im Dünnbrei noch zu steigern. Unser Herr Schappert wird sich in dieser Angelegenheit mit Herrn Wöhner in Verbindung setzen, und wir werden Ihnen in Kürze einen neuen Verarbeitungsgang übersenden, in dem gegebenenfalls dieser Punkt berücksichtigt ist und in dem ausserdem etwas günstigere Annahmen bezüglich Abbau der Feste-Konzentration im Anreiböl zugrunde gelegt sind als in dem jetzigen vorsichtig aufgestellten Verarbeitungsgang. Weiterhin soll hierbei die Anreibölmenge vermindert und die Kaltabschlammrückführung erhöht werden.

Die Abweichungen zwischen dem vorliegenden Verarbeitungsgang und dem vom 6.5.41 kommen in erster Linie im Breipressenbetrieb zum Ausdruck, wo statt 230 t/Std. 290 t/Std. Brei zu bewältigen sind. Eine erste Nachprüfung hat aber ergeben, dass die Reserven in den Breipressen so reichlich vorgesehen waren, dass diese für die grösseren Breimengen ausreichen.

8192

395

-/-

Hochdruckversuche

- 2 -

In der Schleuderei steigt der Durchsatz von 135 auf 195 stuto. Nach den bisher vorliegenden Unterlagen scheint hier eine Erweiterung nötig zu sein. Bei den oben erwähnten günstigeren Annahmen dürfte mit einem Durchsatz von etwa 160 stuto zu rechnen sein.-

HOCHDRUCKVERSUCHE LU

gez. Pier.

Anlage. 200421

386

Zurück an
Verlänger Dr. Dr. Fle

(16)

16. 10. 42

Versuchsbericht

Verarbeitung der Hydrierkohle Scholven
E 1101 vom 30.9.38

bei 250 atm mit Chlor in verschiedener Zugabeform
und SnO₂ auf Benzin und Mittelöl
im 10 Ltr-Ofen

(Ofen 411 vom 23.9. - 9.10.39)
und vom 25.10.40 - 13.1.41)

Dr. W. Krönig
Dr. G. v. Hartmann
Dr. H. Hupfer

10.10.1942 Hu/Pu

Verarbeitung der Hydrie-Kohle Scholven
K 1101 vom 30.9.38
bei 250 atm mit Chlor in verschiedener Zugabeform
und Snox auf Benzin und Mittelöl
im 10 Ltr-Ofen

Zusammenfassung.

Da Scholven erwog, anstelle des Ammonchlorids elementares Chlor in den Sumpfofen zu fahren, sollte die Wirksamkeit des Chlors in verschiedenen Zugabearten geprüft werden.

Die Kohle und die Zusammensetzung des Breies war in allen Versuchen dieselbe. Der Kohle wurden 0,06 % Snox zugegeben.

In einem älteren Versuch von Dr. Krönig war Ammonchlorid (1,15 % a.T.K.) zum Kohlebrei zugemischt worden. In den neueren Versuchen wurden die Chlorkontakte, um den technischen Verhältnissen näher zu kommen, durch einen Linsenanschluß in den Ofen gedrückt. Zeitweise wurde die normale Menge $\text{NH}_4 \text{Cl}$ verwendet, zeitweise die

hälfte des Ammonchlorids durch eine ihr annähernd äquivalente Menge elementaren Chlors ersetzt. Die Hauptergebnisse sind in den nachstehenden kleinen Tabellen enthalten:

Chlorkontakt: $\text{NH}_4 \text{Cl}$ zum Brei	%	1.15	0	0
" in den Ofen	%	0	1.15	0.6
Cl_2 " " "	%	0	0	0.45
Cl gesamt	%	0.76	0.76	0.85
Ofentemperatur	°C	459	462	462
Abbau	%	97,0	97,2	96,5
Erstickung	%	0,21	0,20	0,20
Vergasung	%	25,5	22,5	23,5
Asphalt a.R.K.	%	13,2	17,2	14,3
Bilanz Nr.		1-2	8-9	12-13

Deutlich kommt in diesen Zahlen die günstige Wirkung auf den Asphaltabbau zum Ausdruck, die das Chlor bereits im Vorheizer

entfaltet. Die Vergasung scheint hierbei trotz tieferer Ofen-
temperatur etwas höher zu liegen.

Der teilweise Ersatz des Ammonchlorids durch elementares Chlor
führte zu einer gewissen Verbesserung des Asphaltwertes, die von
einer entsprechenden leicht ansteigenden Vergasung begleitet war.
Es ist möglich, daß die Änderung der Ergebnisse durch die - an-
sich nicht beabsichtigte - Erhöhung der Chlorzugabe um 12 %
verursacht worden ist. Der gleiche Effekt konnte auch mit Ammon-
chlorid ohne elementares Chlor durch eine minimale Erhöhung der
Reaktionstemperatur erzielt werden.

Daß größere Unterschiede nicht auftreten, ist nicht allzu über-
raschend, da das elementare Chlor sich mit dem Öl des Kontakt-
kreises (Anreibedl) bereits in der dampfbeheizten Leitung voll-
ständig umgesetzt haben dürfte und durch frühere oder spätere
Abspaltung überwiegend als HCl im Ofen vorhanden sein müßte,
ebenso wie das Chlor des Ammonchlorids, welches bei den hier ein-
gestellten Reaktionsbedingungen praktisch vollständig in HCl und
NH₃ zerfällt. +)

Chlor in Form von Tetrachlorkohlenstoff, der sich im Ofen sehr
rasch in HCl + CH₄ umsetzen wird, und chloriertes Mittelöl wurden
in kurzen Versuchen geprüft. Auch diese Zahlen, die nur als rohe
Andeutungen zu werten sind, lassen keine besonderen Effekte
erkennen; der Versuch mit chloriertem Mittelöl weist darauf hin,
daß eine Verminderung der Chlorzugabe um ca. 30 % zu einem fühl-
baren Ansteigen des Asphaltspiegels führt.

Apparativ bedingt die Anwendung von Chlor in aggressiverer Form
als NH₄Cl besondere Schutzmaßnahmen. Ein störungsfreier Betrieb
erscheint bei Einfahren des Chlorkontaktes zusammen mit einer
ausreichenden Menge eines nicht zu Polymerisationen neigenden
Spüldöls durch ein mit Antimon geschütztes Einführungsrohr möglich.
Die Verwendung von reinem Chlor würde vermutlich die Benutzung
keramischen Materials nötig machen. Die hier verwendeten Porzellan-
rohre hielten den am Ofen auftretenden mechanischen Beanspruchungen
nicht stand.

Die Verwendung von Cl₂ anstelle des Ammonchlorids erscheint demnach
nicht ratsam.

Weiterhin wurde die zeitweilig in Scholven ausgeübte Rückstands-
aufarbeitung mit zweimaligem Schleudern des Abschlamms geprüft.
Die hierdurch eintretende Verschlechterung des Anreibedls läßt den
Asphaltspiegel derart ansteigen, daß die beabsichtigte Entlastung
der Schwelerei zum mindesten zum Teil wieder aufgehoben wird.
Außerdem steigt die Vergasung.

Die Versuche wurden ausgeführt von
Dr. Krönig bzw. Dr. v. Hartmann
gemeinsam mit
Dr. Hupfer
Dr. v. Müffling
Dr. Rank

gez. Hupfer

Rückstandsaufarbeitung: Dr. Gieg
Untersuchungen: Dr. Schiffmann Dr. Lemme
Dr. v. Finer Dr. Meier
Dr. Hirschberger Dr. Scheiner

+) Auch in Drehbombenversuchen (Zusammenstellung 176931 Gr. v. 19.11.40
mit verschiedener Chlorzugabe hatten sich recht gleichmäßige
Resultate ergeben.

Versuchsordnung

Normaler 10 Ltr-Ofen 1)

<u>Breischlange</u>	gelitert zu 1100ccm	Anfahrttag	23. 9.39
"	" 990 "	"	25.10.40
"	" 950 "	"	1.11.40
"	" 1200 "	"	21.11.40

Ofen Ab 25.10.40 mit Kontaktzuführung unten durch einen Linsenanschluß. Das zuerst gewählte Kontaktzuleitungsrohr 3 x 5, V₂ A schloß mit der inneren Ofenwandung ab und steckte zentral in einer 10er Leitung, die mit Mittelöl gespült wurde. Von außen wurde mit Luft gekühlt. Spätere Anordnung s. Versuchsverlauf vom 30.10.40 und 16.11.40.

Geliterter Reaktionsraum des Ofens	Ofenrührer
23.9.-9.10.39	7.80 Ltr 38 V/Min.
25.10.40	8.45 " 38 "

Chlorpresse

Schema siehe anliegende Skizze. Aus der Bombe wird das Chlor unter Eigendruck in ein Tiefkühlgefäß entspannt, in dem es in flüssigem Zustand bleibt. Beim ersten Anfahren wird gleichzeitig die Leitung zur Kontaktpresse entlüftet. Nach Schließen der Bank wird das Tiefkühlgefäß unter 150-200 atm N₂ gestellt und der obere Zylinder der Chlorpresse entlüftet, wodurch der sich der untere Pressenzylinder mit Cl₂ füllt. Die Anwendung des hohen N₂-Druckes zum Füllen hat den Vorteil, daß die Böschpumpe der Presse rascher den Ofendruck erreicht, und daß sich damit die Unterbrechung der Chloreinfahrt in den Ofen verkürzt.

Neutralisationsbirne zwischen Ofen und Abscheider, 58/120/475, V₂ A, gelitert zu 690 ccm, mit elektrischer Mantel- und Bodenheizung.

Abscheider im Bleibad stehend, mit Förderschnecke.

Ofen 411	vom 23. 9.	- 9.10.39
"	" " 25.10.40	- 13. 1.41

1) vergl. z.B. Zusammenstellung 202441 Hu vom 9.3.42. (K1197 auf Bi+M1)

Versuchsverlauf

- 23.9.39 Ofen angeheizt.
Unter 250 atm, 5000 ltr Mullgas über Dach entspannt
- 24.9. Ausgeschaltet und entspannt wegen Reparatur am Luftbadpropeller.
Der Propeller hatte die Stromzuleitung zum Luftbad erfaßt und aufgewickelt.
Wieder angeheizt und unter Druck gestellt wie zuvor.
Ab 12 MV mit Einlauf von 5 kg Startöl: P 1214 (Ribarnianreibeöl von Rütgers + P 1360 (Mischung verschiedener Ruhrteere) 3:1; einmaliger Einsatz 700 kg.
- 25.9. Umgestellt auf Kohlebrei:
K 1101 vom 30.9.38 geschrotet, getrocknet und gemahlen.
+ 0,06 % auf T.K. Kontakt 5146 (Zinnoxalat) + 1,5 % 5976 (Ammonchlorid), beide kolloidal in Abstreiferschweröl vom Ofen 411 aus K 1060 gemahlen.
+ Anreibeöl (Startöl) 1:1
+ Abschlammrückführung 1:0,1
Abweichend von Scholven wird hier Abschlammrückführung benutzt, während in Scholven dünner angerieben wird. Beides dürfte dieselben Wirkungen haben.
Kohledurchsatz 3,5 kg/Std, Gasmenge 3 cbm/kg Kohle.
Der Ofen war so zu fahren, daß 95 - 105 % Schlamm anfielen. Dabei waren folgende Höchsttemperaturen einzuhalten: Schlange 23,5 MV¹⁾, Ofen 24,0 MV, Abscheider 0,7-MV tiefer als Ofen. 1,3 % Kontakt 2182 (Soda) kolloidal in Abstreiferschweröl in die Birne.
Aufarbeitung: Neuabschlamm mit Schweröl über 325° verdünnt und geschleudert. Schleuderrückstand geschwelt. Schwelöl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Benzin - 135° Mittelöl 135 - 325° und Schweröl. Schleuderöl = Rücklauföl.
Abschlammrückführung vor auf. 1:0,3
Die starken Ausschläge der Druckwaage deuteten auf erhebliche Quellung der Kohle in der Vorheizung hin.
Kat. 2182 vor auf. 1,5 %
Das Aussehen des Abwassers läßt auf starke Korrosion schließen.

1) Klemmentemperatur 40°

- 27.9.39 Mit eigenem Rücklauföl
MP 4 (Birne) ausgefallen, wurde mehrmals repariert.
Überdruck an MP 4, der mit der HP nicht durchgerissen werden konnte.
- 28.9. Kaltgefahren zur Reparatur der Sodabreileitung. 3 x abgeschlammt, ging gut. Den Mengen nach war der Ofen sauber.
- 29.9. Der in die Birne gehende Stutzen war in dem nach der Pumpe zu liegenden Teile mit einer sehr harten kohligten Masse verstopft, ebenso die Zuleitung und der Krümmer vor dem Stutzen. Da die Menge der Krusten gering war, wurde die Birne als sauber angenommen. Die Leitungen wurden gereinigt.
Als Grund für die Verstopfung wurde die Verwendung unfiltrierten Schweröls für den Sodabrei angesehen, dessen Schmutzstoffe sich bei Versagen der HP bei der hohen Temperatur absetzten.
Angefahren.
- 30.9. Defekt an der Innenheizung des Luftbades, wurde repariert.
Bei 22 MV umgestellt auf Kohlebrei und Bedingungen wie zuvor. Sodabrei in eigenem filtriertem Abstreifer-schweröl. Mehrmals Druckdifferenzen bis zu 70 at in Gas-Ausgang hinter dem 10 Ltr-Gefäß.
Deshalb Wasserspülung vor von 100 auf 150 g/Std.
Erneute Druckdifferenz von 20 atm an der gleichen Stelle; sie wurde durch einmaliges Eindrücken von 300 g Wasser und stärkere Beheizung der Ausgangsleitung beseitigt.
Ursache der Störungen waren offenbar Ammonsalze.
- 1.10. Schluß an der Innenheizung des Luftbades. Da eine Reparatur während des Betriebs nicht möglich war, wurde, um Zeit zu sparen, ohne die Innenheizung weitergefahren.
Filter an der drucklosen Wage ausgewechselt.
Durch das verstärkte Heizen der Gasausgangsleitung war Wasser in das Filter gelangt.
Kohledurchsatz vor auf 3.7 kg/Std.
Bei 240 MV Ofentemperatur fiel zu wenig Abschlag an.
- 2.10. Gasvorwärmer vor von max 9 auf max 11 MV, Gaseingang vor von 1-6 auf 1-8 MV.
Infolge des Ausfallens der Innenheizung war die Temperaturverteilung im Luftbad schlechter geworden. Das Bad war oben 1 MV kälter als unten. Durch stärkere Vorwärmung des Eingangsgases sollte die Badheizung etwas entlastet werden.
- 3.10. abc Bilanz 1
- 5.10. Standstörung am 10 Ltr-Gefäß, durch verstärktes Spülen und Entleeren auf Gas beseitigt.
Möglicherweise war infolge einer Verstopfung der Mischdüse durch schlammiges Wasser die Beheizung zu schlecht gewesen.

7.10. abc Bilanz 2

8.10. Kat. 2182 zurück auf 1,2 %.

In früheren Versuchen hatte ein größerer Überschuss an Soda zur vollständigen Neutralisation angewendet werden müssen. Die Verwendung des mehr Soda enthaltenden Rücklauföls schädigte möglicherweise die Vorheizung. Die hier verwendete größere Birne erhöhte die Verweilzeit berechnet für Gase und Dämpfe auf 2 Sek. und erlaubte wie erwartet eine Verringerung der Sodazugabe.

9.10. Kaltgefahren.

Ursprünglich waren Versuche mit Bleikontakten beabsichtigt gewesen, die jedoch wegen anderer dringender Versuche zurückgestellt werden mußten.

3 x abgeschlammt, ging gut. Den Mengen nach war der Ofen sauber.

Analysen	% Festes	% Asche i.F.	% s-Asphalt im Öl
Ofensschlamm I	13,1	53,3	9,9
Kaltfahröl	7,6	18,0	10,0

10.10. Der Ausbau der Innenheizung ergab, daß die Stromzuführungsdrähte für den Heizkörper an der Durchführung durch die Blechzylinder abgebrochen und deutlich verschmort waren.

Augenscheinlich war dort die Isolierung durch das Rütteln des Bades defekt geworden.

Die Schlange wurde ausgebaut und zu 1025 cem gelitert. Sie hatte demnach nach einer Fahrzeit von 14 Tagen nur 6,8 % ihres Anfangsvolumens verloren.

25.10.40 Ofen angeheizt

Unter 250 atm, 5000 Ltr. Nullgas über Dach entspannt.

26.10. Ab 10,5 MV mit Einlauf: P 1214 getoppt bis 325°. Einmaliger Startöleinsatz 700 kg.

Bei 22,5 MV umgestellt auf Kohlebrei: K 1101 vom 30.9.38 getrocknet und gemahlen, + 0,06 % auf T.E. Kontakt 5146 (Zinnoxalat) kolloidal 50%ig, zunächst in P 1214 getoppt, + Anreibeöl (Startöl) 1:1, + Abschlammrückführung 1:0,3.

Da der Versuch eilig durchgeführt werden sollte, wurde die hier greifbare und nicht die jetzt von Scholven gefahrens schlechtere Zweckelkohle verwendet. Um eine unmittelbare Vergleichsmöglichkeit mit dem früheren Versuch zu haben, wurde nur mit Snox und nicht wie z.Bt. in Scholven mit Snox + Bleiazetat

gearbeitet. Auch die übrigen Bedingungen waren, abgesehen vom Chlorkontakt, im wesentlichen die des früheren Versuches.

Kohledurchsatz 4,0 kg/Std, Gasmenge 3 cbm/kg Kohle.

Mit 0,7 % = 26 g/Std Tetrachlorkohlenstoff verdünnt mit Mittelöl (zunächst aus P 1415 vom Ofen 411) auf 200 g/Std in den Linsenanschluß.

Schulven erwog, elementares Chlor anstelle des bis jetzt verwendeten Ammonchlorids in den Ofen zu fahren. Hier wurde CCl_4 als Chlorträger gewählt, da es in seiner Wirkung dem elementaren Chlor vermutlich nahekommt und sich in Mischung mit Mittelöl besser pumpen und dosieren läßt.

100 g/Std Mittelöl in den Linsenanschluß außen (siehe Versuchsanordnung)

Abschlammprozent und Temperaturen wie beim früheren Versuch.

Rechnerisch ergibt sich aus diesen Bedingungen ein übermäßiger Rücklaufüberschuß. Dieser sollte zur Erhaltung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse in Kauf genommen werden.

Aufarbeitung des Anfalls wie zuerst, nur wurde das Benzol bei 203° abgeschnitten.

1,5 % Nat. 2182 (Soda) verdünnt mit Anreibeöl auf 300 g/Std. in die Neutralisationsbirne.

29.10. Mit eigenem Rücklauföl und eigenem Mittelöl und Schweröl für Kontaktmischung und Spülungen.

abc Bilanz 3

Es wurden nur Proben des Anfalls ohne Gasanalysen zur Untersuchung gegeben. Ursprünglich war beabsichtigt gewesen, am 30.10. eine normale Bilanz zu nehmen.

30.10. Der Ofen wurde am Linsenanschluß undicht und entspannte sich völlig. Alles ausgeschaltet, umgestellt auf Anreibeöl und kaltgefahren.

Wie der Aushau zeigte, war das Chlorzuleitungsrohr (V_2A) in einer Länge von 100 mm vom Ofen an aufgelöst und verschwunden. Auch der Linsenanschluß und die Linse selbst waren vor allem nach oben hin angefressen. Der Anschluß enthielt koksartige Ansätze, die vermutlich aus eingedrücktem und durch das Chlor polymerisiertem Kohlebrenn entstanden sind. Sie hatten folgende Zusammensetzung:

Benzol festes	86,0 %
Asche im Festen	48,3 %

Das Benzolfeste war körnig bis pulverig und enthielt steinharte Brocken von schwarzer bis graubrauner Farbe. Der Mikrobefund zeigte ein Pulver von koksartigem Charakter, durchsetzt mit Quarzkörnchen. Der Ofenrührer war nicht angegriffen.

Der Linsenanschluß wurde erneuert und das V₂A-Chlorzuleitungsrohr durch ein weiteres Porzellanrohr ersetzt, das eng in das Rohr des Linsenanschlusses eingepaßt wurde. Auf die Umspülung mit Mittelöl wurde verzichtet.

Die Schlange wurde ausgebaut und zu 765-cm gelitert. Sie hatte also nach einer Fahrzeit von nur 5 Tagen infolge des anormalen Abstellens 23 % ihres Volumens verloren und wurde daher ausgewechselt.

In dem nächsten Versuch sollten weitgehend die Fahrbedingungen von Scholven eingestellt werden.

1.11. Angefahren wie zuvor.

2.11. Ab 11 MV mit Einlauf: Rücklauföl aus K 1101 vom bisherigen Versuch.

Ab 14.5 MV umgestellt auf P 1214 get.

Um die Vergleichbarkeit mit dem vorhergehenden Versuch zu erhalten, wurde dasselbe Startöl verwendet. Einmaliger Einsatz wiederum 500 kg.

Bei 22,5 MV umgestellt auf Kohlebrei wie am 26.10.

Mit 1.15 % 5976 (NH₄ Cl) kolloidal in Abstreiferschweröl verdünnt auf 300 g/Std. in den Linsenanschluß.

Sämtliche übrigen Bedingungen wie am 26.10.

3.11. 5 Stunden lang Reparatur an MP 5 (Linsenanschluß). Solange wurde Abstreiferschweröl ohne Kontakt eingedrückt.

4.11. Kontaktbrei 5976 in Anreibeöl anstelle von Abstreiferschweröl.

Das Absitzen des Kontaktes sollte durch Verwendung des schwereren Anreibeöls verhindert werden.

Störung an MP 5 (Linsenanschluß). In der Pumpe wurden geringe Mengen von Ansatz gefunden, die 76 % Festes enthielten. Das Feste war zu 98,44 % wasserlöslich.

Wahrscheinlich war der Kontakt ungenügend gemahlen.

5.11. Mit eigenem Rücklauföl.

Die Sodabreileitung zur Birne verstopfte sich und war auch mit der H.P. nicht freizudrücken.

Um eine Analyse nehmen zu können, wurde noch einen Tag lang ohne Neutralisation weitergefahren.

abc Bilanz 4

6.11. Mehrfach Druckdifferenzen bis zu 60 atm in der Gasausgangsleitung hinter dem 10 Ltr-Gefäß, die sich durch Erhitzen mit Mischwasser von 60° nicht, wohl aber durch Wasserspülung, zunächst beseitigen liessen.

Die Ursache der Störungen sind sicher durch das Fehlen der Chlorneutralisation verstärkte Ammonsalzauflagerungen, zu deren Verhinderung die normale Wasserspülung nicht ausreicht.

ab Bilanz 5

Analysen vorzeitig abgehängt und umgestellt auf Anreibeöl, da die Druckdifferenz schließlich auf 100 atm anstieg. MP 5 (Linsenanschluß) ohne Kontakt. Ofen kaltgefahren.

MP 1 (Ofen unten) und MP 5 umgestellt auf Abstreifer-schweröl.

7.11. Ungeschlossen auf 230 atm und 3 x abgeschlammt, ging gut. Den Mengen und Analysen nach war der Ofen sauber.

Mengen in g	I	II	III
Ofen	9200	10000	10000
Abscheider	1200	2750	1500

Analysen	% Festes	% Asche i.P.	% s-Asphalt
Ofenabschlamm I	14,1	50,8	7,9
" II	5,3	19,0	8,7
Kaltfahröl	8,0	29,0	8,5

Die Kontaktleitung zur Birne wurde ausgebaut. Sowohl sie wie der Kontakteingangsstutzen der Birne waren verstopft. Sie wurden ausgebohrt. Der Ansatz bestand zu 82,8 % aus Benzolfestem mit 54,8 % Asche. Von dieser waren 81,6 % wasserlöslich und enthielten der qualitativen Prüfung nach Na_2CO_3 und Chloride.

Offenbar hatte die Soda auch zum Absitzen des Anreibeölfestens geführt. Die Mahlfeinheit des Kontaktbreies 2182 wurde geprüft, da ungenügende Mahlung an dem Zugehen der Birnenleitung schuld sein konnte. Die Sieb-Analyse (siehe Tabelle 16) läßt jedoch erkennen, daß hierin nicht die einzige Ursache der Störungen zu suchen ist, wenn auch die Mahlung hätte besser sein können.

Die Gasausgangsleitung hinter dem 10 Ltr-Gefäß wurde erneuert.

An den Linsenanschluß wurden angeschlossen:

- a) MP 5 zum Eindrücken von NH_4Cl -Brei
- b) eine Chlorpresse
- c) MP 6 als Reserve für chloriertes Mittelöl

Parallel zu den beiden bisherigen Versuchen sollte nun in genau der gleichen Anfahrweise die Wirkung von elementarem Chlor oder, falls die Chlorzuführung Schwierigkeiten machen würde, von chloriertem Mittelöl als Zusatz zum Ammonchloridbrei untersucht werden. Da das elementar zugeführte Chlor/auch in organisch gebundener Form in den Ofen gelangen wird, ist von beiden Zuführungswegen praktisch die gleiche Wirkung zu erwarten.

/Z.T.

Angefahren wie am 25.10. mit P 1214 getoppt.

- 8.11. Bei 22.5 MV umgestellt auf Kohlebrei wie am 26.10.
0,6 % 5976 verdünnt mit Anreibeöl auf 300 g/Std. und 100 g/Std. chloriertes Mittelöl 1) in den Linsenanschluß (MP 6)

Die Chlorpresse war noch nicht in Ordnung.

Sonstige Bedingungen wie zuvor.

MP 6 umgestellt auf 20 g P 35 (O Cl_4) verdünnt mit Mittelöl auf 100 g/Std.

Das mit Chlor gesättigte Mittelöl entwickelte Dämpfe, die ein einwandfreies Pumpen unmöglich machten.

- 9.11. MP 6 umgestellt auf 200g/Std. chloriertes Mittelöl + unbehandeltes Mittelöl 1:1.

Diese Mischung ließ sich einwandfrei fördern.

- 10.11. Leichte Produktstandstörung, durch mehrfaches Hochziehen behoben. Möglicherweise waren Ammonsalzablagerungen die Ursache.

Zeitweise Überdruck an MP 5 und 6.

Infolge einer Beschädigung der Dampfleitung war die Druckleitung zum Ofen zu kalt geworden.

- 11.11. Mit eigenem Rücklauföl.

ab Bilanz 6-

Anschließend 15 g/Std. Cl_2 mit der Chlorpresse in den Linsenanschluß und ohne chloriertes Mittelöl (MP 6)

- 12.11. 100 atm Überdruck an MP 5 (Linsenanschluß), durch Spülen mit der HP durchgerissen.

- 13.11. Zeitweilig mit chloriertem Mittelöl wie am 9.11. anstelle von Chlor. Die Chlorpresse hatte sich nicht füllen lassen, da sie mit festem Dreck verstopft war. Dieser enthielt in der Ursubstanz 4,89% NH_3 und 19,6% Cl sowie 61,7 %

Wasserunlösliches. Der wasserunlösliche Rückstand gab 2,5 % Asche. Offensichtlich war die Verstopfung durch

- 1) Das Mittelöl war bei Zimmertemperatur mit Chlor gesättigt worden. Es enthielt folgende Chlormengen: Probe v. 7.11.40 5,13% - 11 -
Probe v. 9.11.40 3,83%

5976-Brei entstanden, der beim Anhängen der Chlorleitung zurückgedrückt worden war. Um solche Störungen zu vermeiden, wurde von nun an die Leitung vor Öffnen des Ventils zum Ofen mit einer HP auf den nötigen Druck gebracht.

Beim Eindrücken des elementaren Chlors stieg die Dichte des Ausgangsgases von 6,4 auf 7,9 % N_2 , um beim Abstellen des Chlors wieder abzusinken.

Vielleicht hatten sich in dem flüssigen unter 200 atm N_2 eingefüllten Chlor erhebliche Mengen Stickstoff gelöst.

14.11. Verstopfung der Sodabreileitung zur Birne. MP 4 abgestellt. Die Störung vom 5.11. hatte sich also wiederholt. Vielleicht haben gelegentliche Pumpenstörungen zu dem Absitzen geführt. Möglicherweise wurde aber auch durch die diesmal neu eingeführte Bodenheizung der Birne der seitlich eingehende Sodabreistutzen zu heiß und dadurch das Öl des Kontaktbreies zu dünn.

2 x Ausfall der KBP II, durch Spülen behoben.

150 atm Überdruck an MP 5 (Linsenanschluß), wurde mit der HP durchgerissen.

ab

Bilanz 7

Anschließend Kat. 5976 vor auf 1,15 %; Chlorpresse abgestellt.

Unter Verzicht auf die Neutralisation sollte der Unterschied zu dem Zusatz des elementaren Chlors noch einmal erfaßt werden.

15.11. Erneut Überdruck an MP 5 (Linsenanschluß). Daher umgestellt auf Rücklauföl und kaltgefahren.

Das erste Abschlammen ging anfangs gut. Plötzlich fing der Ofenrührer an, aufzustößen, sodaß er abgeschaltet werden mußte. Nach Ausbau des Ofenabschlammventils 4, das sich verstopft hatte, und nach mehrmaligem Eindrücken von Öl mit der HP konnte 3 x abgeschlammt werden.

Mengen	I	II	III
Ofen	17 800	7 950	9 500
Abscheider	1 950	1 150	1 700

Analysen	% Festes	% Asche i.F.	% s-Asphalt in Öl
Ofenabschlamm I	8,4	50,2	7,0
Kaltfahröl	6,1	13,7	14,3 (?)

16.-20.11. Der Ausbau zeigt folgendes:

Das in den Linsenanschluß eingekittete Porzellanrohr war abgebrochen und zwar wohl schon seit einiger Zeit, da das Außenrohr etwas korrodiert war. Möglicherweise ist dies beim Durchreißen einer der häufigen Verstopfungen der Kontaktleitung geschehen. Das abgebrochene Stück ist beim Abschlammen - vielleicht infolge des hinter ihm stehenden Überdrucks - in den Ofen gefallen und von dem Rührer zerkleinert worden. Die zerbrochenen Stücke fanden sich am Boden des Ofens eingebrocken in einem harten Rückstand (130g), der 49,3 % Asche enthielt.

Der Rührer war infolge des Aufstoßens in Höhe von 50 cm oberhalb der Krone und unterhalb des Verdrängerkörpers gestaucht. Die Zackenkrone war an einer Stelle abgebrochen. Der Rührer (V₂A) zeigte auch diesmal wie am 30.10. keine erkennbaren Korrosionsschäden.

Dagegen war die druckfeste Hülse am obersten Ende, das unnötigerweise rund 100 mm in den toten Gasraum hineinragte, stark korrodiert. Daraufhin wurde beim nächsten Versuch eine um 200 mm kürzere Hülse eingebaut.

Beim Reinigen des Druckrohres vom Ofen fielen 480 g Krusten (85,9 % Festes; 83,9 % Asche im Ganzen) an, d.h. etwa die vierfache Menge des Normalen; möglicherweise war zeitweilig mehr Chlor als vorgesehen in den Ofen gelangt.

Die Leitung zum Birnenstutzen wurde ausgebohrt. Die Untersuchung der Ansätze aus dem Bogen vor der Birne und aus der Reduzierlinse vor der Birne, dem härtesten Teil der Verstopfung, ließ erkennen, daß zunächst abgesetzte Soda die Leitung hat zugehen lassen und daß dann Festes aus dem Ofeninhalt allmählich in den Stutzen gespült worden und dort angebacken ist.

		Ansatz aus dem Bogen vor der Birne	Ansatz aus der Reduzierlinse vor der Birne
Festes	%	68,1	73,3
Asche in Festem	%	85,3	74,4
Wasserunlöslich v.F.	%	2,2	55,5
Asche v. Wasserunlöslichem	%	45,0	69,1
in dieser Asche		-, -	Fe ₂ O ₃
In Wasserlöslichen	Na	sehr viel	sehr viel
	CO ₂	viel	viel
	Cl	wenig	wenig
	BR ₃	kein	wenig

Zur Vermeidung dieser Ansätze wurde der Birnenstutzen mit Luftführung versehen und die Bodenheizung nicht mehr eingeschaltet. Der Ofen wurde mit einem neuen Linsenanschluß versehen, der ein Porzellanrohr eingebettet in Antimonmetall enthielt, und wieder eingebaut. Das gegen H₂O praktisch unempfindliche Antimon würde auch bei einer Zerstörung des Porzellanrohres jede Korrosion des Anschlusses verhindern.

Die Breischlange wurde ausgewechselt.

21.11. Mit Rücklauföl angefahren.

22.11. Bei 22,5 MV umgestellt auf Kohlebrei wie vor dem Abstellen am 15.11. Alle Bedingungen unverändert.

Da größere Feuchtigkeitsmengen das Anbacken der Soda begünstigen könnten, wurden Proben untersucht, die indessen nur geringe Wassermengen erkennen ließen.

Anreibeöl	Spuren H ₂ O
Sodabrei	0,6%
Abstreiferschweröl	0,1%

23.11. Ofenhöchsttemperatur vor auf 24,2 MV

Zur Einhaltung der Abschlammprocente

Mit Kat. 2132 im Anreibeöl gemahlen.

Bisher war die Soda in reinem Abstreiferschweröl gemahlen worden, was nicht nötig ist, da der Kontaktbrei vor dem Pumpen mit Anreibeöl verdünnt wurde.

24.11. Überdruck an HP 4 (Birne); die Verstopfung war mit der HP nicht durchzureißen. Daher umgestellt auf Rücklauföl und kaltgefahren. 3 x abgeschlammt, ging gut. Den Mengen nach war der Ofen, wie zu erwarten, sauber.

Mengen	I	II	III
Ofen	8 840	8 560	10 500
Abscheider	1 000	1 110	1 800

Analysen	% Festes	% Asche i.P.	% s-Asphalt i.Öl
Ofenabschlamm I	11,4	52,7	8,5
Kaltfahröl	7,3	15,5	11,9

25.11. Die Leitung zur Birne war, wie der Ausbau ergab, im Bogen vor dem Birneneingang bis zur Reduzierlinse hin verstopft. Die Leitung vom Bogen zur Birne war frei. Offenbar war die Strömungsgeschwindigkeit in dem vor dem Bogen befindlichen 1 m langen vertikalen 6er Rohr, in dem der Sodabrei abwärts strömte, zu gering für die Sodakonzentration von 20 %, sodaß Absitzen im Bogen erfolgte.

Zur Ausschaltung dieser Störungsquelle wurde von nun an die Konzentration des Sodabreies auf unter 15 % vermindert durch Verdünnen mit Anreibeöl auf 500 g/Std. Außerdem wurde die Sodabreileitung nicht mehr mit Dampf, sondern mit Mischwasser beheizt, um das Öl dicker und damit tragfähiger zu halten.

Ofen angefahren.

26.11. Umgestellt auf Kohlebrei und Bedingungen wie vor dem Abstellen, Sodaeinspritzung wie zum 25.11. angegeben.

Zeitweilig Überdruck an MP 4 (Birne) infolge ungenügender Beheizung der Druckleitung. Die Mischdüse war verstopft; sie wurde mittels Durchblasen von H_2 freigemacht.

27.11. Sämtliche Hydros nachgeeicht.

Die Hydroanzeige des Ölmeßgefäßes wich um rund 10 % von der des Anreibeölvorratsgefäßes ab. Möglicherweise sind die Mischungen für die bisherigen Versuche nicht ganz einwandfrei gewesen.

Abschlammprozent vor auf 105 - 115

Infolge des verstärkten Einpumpens von Anreibeöl in die Birne mußte mehr Schlamm anfallen.

28.11. Ofenhöchsttemperatur vor auf 24,5 MV.

Um die Schlammprozent einhalten zu können. Die größere Anreibeölspülung in die Birne führte offenbar zu verstärkter Kondensation.

Kohledurchsatz zurück auf 3,7 kg/Std., Ofenhöchsttemperatur zurück auf 24,2 MV.

Bei ausgefahrener Temperatur war die Gasdichtedifferenz zu hoch angestiegen.

29.11. Kohledurchsatz weiter zurück auf 3,4 kg/Std.

Es war zuviel Schlamm angefallen.

30.11.
ab

Bilanz 8

Anschließend Verdünnung des Sodabreies auf 400 g/Std. verringert.

Es sollte versucht werden, mit etwas geringerem Ölkreislauf auszukommen (s. 28.11.)

2.12. Kohledurchsatz weiter zurück auf 3,1 kg/Std.

Der Schlammfall war noch zu groß gewesen.

3.12. Umgestellt auf Rücklauföl, Temperatur zurück auf 22 MV, Öldurchsatz zweitweise 15 kg/Std.

Die dauernde Verschlechterung der Ofenleistung ließ es möglich erscheinen, daß durch die Zugabe des Chlorkontaktes in dem Ofen Polymerisationen stattfinden, deren Produkte sich im Ofen ansammeln und zur Verringerung des Reaktionsraumes führen. Daher wurde versucht, den Ofen durch Spülen zu reinigen.

Wieder-umgestellt auf Kohlebrei und Bedingungen wie zuvor.
Kohledurchsatz vor auf 4,0 kg/Std.

Es wurde erhofft, daß der gereinigte Ofen nun eine höhere Leistung gibt. Tatsächlich liegen nun auch die Abschlampprocente wieder in der Höhe der früheren Versuche.

Die Kontaktbreie wurden auf ihre Beschaffenheit hin untersucht. Es ergaben sich folgende Werte:

Kontakt Nr.		2182	5146	5976
Festes	%	46,4	52,0	64,3
Wasserlöslich v.F.	%	91,75	-	95,5
Asche in Wasserunlöslichem	%	25,5	-	26,4

Die Konzentration des Ammonchloridbreies war also etwas zu hoch.

4.12. Kohledurchsatz zurück auf 3,5 kg/Std.

Es sollte nun im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen ohne Temperaturerhöhung auf normalen, d.h. niedrigeren Anreibeölüberschuß gefahren werden.

5.12. Mit Kat. 5146 30%ig in Anreibeöl gemahlen.

In dem Abstreiferschweröl hatte es zu sehr zum Absitzen geneigt.

6.12.
ab

Bilanz 9

7.12.

Neue Rückstandsaufarbeitung: Verdünnungsöl = Abstreifer-schweröl über 325° + Schwelöl + Schleuderöl II

- 1) Schlamm verdünnt mit Verdünnungsöl auf 16 % Festes und geschleudert. Schleuderöl I zum Anreibeöl.
- 2) Schleuderrückstand I verdünnt 1:1 mit Verdünnungsöl und geschleudert. Schleuderöl II zum Verdünnungsöl.
- 3) Schleuderrückstand II geschwelt, Schwelöl zum Verdünnungsöl.

Anreibeöl = Schleuderöl I + Überschuß an Verdünnungsöl

Abstreifer ohne Schwelöl destilliert wie bisher.

Dies entspricht der seinerzeit in Scholven geübten Aufarbeitung mit dem Unterschied, daß dort der Schleuderrückstand I mit Mittelöl 1:0,5 verdünnt wurde, da der höheren Festekonzentration im Schlamm wegen das gesamt verfügbare Schweröl als Verdünnungsöl in die 1. Schleuderstufe ging.

9.12. Mit dem neuen Rücklauföl.

11.12.
ab

Bilanz 10

Anschließend Kat. 5976 zurück auf 0,6 % und mit 15 g/Std. Chlor in den Linsenanschluß.

Der Versuch, 5976 teilweise durch elementares Chlor zu ersetzen, sollte mit der neuen Rückstandsaufarbeitung wiederholt werden, da Dr. Urban es für möglich hielt, daß in der Anfangszeit der Ofen so günstig lag, daß ein Chloreffekt nicht erkennbar werden konnte.

Chlorpresse an der Stopfbüchse sehr stark undicht, abgestellt und repariert.

12.12. Kat. 5976 vor auf 1.15 %

Bis zum Wiederanfahren der Chlorpresse.

Bei dem Versuch, die Chlorpresse wieder einzuhängen, zeigte sich eine Verstopfung des Ventils vor der Vereinigung der Chlorleitung mit der Kontaktbreileitung.

Bei dem plötzlichen Undichtwerden und Abblasen der Chlorpresse am 11.12. war etwas Kontakt in das Ventil und die Chlorleitung gedrückt worden.

13.12. Chlorleitung und Ventil wurden freigemacht.

0,4 % = 15 g/Std. Cl₂ in den Linsenanschluß.

14.12. Kat. 5976 zurück auf 0,6 %

Druckleitungen mit Mitteldruckdampf beheizt.

Infolge der kalten Außentemperatur waren die Druckleitungen bisher nicht genügend beheizt worden, sodaß die Druckwage sehr breit geschrieben hätte. Die Wage schrieb jetzt wieder normal.

15.12. Mehrfach Überdruck an MP 5 (Linsenanschluß), durch Spülen mit der HP durchgedrückt.

16.12. Überdruck am Linsenanschluß, der nicht zu beheben war. Daher Chlorpresse und MP 5 abgestellt. Umgestellt auf Öl und kaltgefahren. Ofen 2 x abgeschlammt, ging anfangs etwas schwierig, da die Abschlammentile 3 und 4 verstopft waren. Sie wurden durch Eindrücken von Öl mit der HP freigemacht. Der Menge an Ofenschlamm II nach war der Ofen sauber. Vom Ofenschlamm I waren 3 - 4 kg verloren gegangen.

Mengen	I	II
Ofen	3 860	9 800
Abscheider	2 080	1 320

Analysen	% Festes	% Asche i.P.	% s-Asphalt i.Öl
Ofenabschlamm I	13,8	33,5	11,4
Kaltfahröl	13,0	32,7	10,7

Der Linsenanschluß war in einer Länge von rund 100 mm vom Ofen her verstopft. Eine zweite Verstopfung fand sich in der Kontaktleitung vom Rückschlagventil an aufwärts und in diesem selbst.

Analysen		Ansatz aus dem Linsenanschluß	Ansatz aus dem Rückschlagventil
Pestus	%	80,0	62,0
Asche i.F.	%	12,0	11,5

Das NH_4Cl war in Anreibeöl suspendiert worden. Da das Anreibeölfeste der letzten Fahrzeit mehr Asche enthielt (rund 20 - 30%), ist der Beweis erbracht, daß Polymerisationen durch das Chlor die Verstopfungen verursacht haben. Da das Feste der Ansätze an beiden Stellen die gleiche Zusammensetzung hat, ist die Vermutung ausgeschlossen, daß etwa in den Linsenanschluß gelangter Ofeninhalt das Zogehen des Rohres bewirkt haben könnte.

Der Linsenanschluß wurde ausgebohrt und die Kontaktleitung erneuert.

20.12. Angefahren.

21.12. Bei 22,5 MV umgestellt auf Kohlebrei und Bedingungen wie zuvor.

Absperrventil der Chlorleitung zur Kontaktbreileitung verstopft. Die Verstopfung ließ sich nicht mit der HP durchdrücken. Daher umgestellt auf Öl und kaltgefahren. Ofen 2 x abgeschlaamt, ging gut.

Die Kontaktleitung war vom Absperrventil bis zum T-Stück vor dem Rückschlagventil verstopft. Sie wurde erneuert.

Ursache der Störung waren offenbar Chlorpolymerisationen.

22.12. Ofen mit Anreibeöl angefahren.

Chlorpresse war beim Anfahren stark undicht, obwohl sie vorher neu verpackt worden war. Sie wurde abgestellt und repariert.

23.12. Chlorpresse wieder undicht; sie wurde ausgebart.

Ofen kaltgefahren.

24.12. Der Ausbau der Chlorpresse ergab, daß der Plunger angefressen war. Er wurde ausgewechselt.

25.12. Ofen angefahren.

Chlorpresse angefahren, war wieder stark undicht und mußte abgestellt werden.

Früher hatte die Chlorpresse einwandfrei gearbeitet. Möglicherweise hat damals die Gegenwart eines Restes von Mittelöl aus der Zeit vor dem Anfahren der Presse einen längeren Betrieb ermöglicht.

Druck erhöht auf 600 atm.

Da während der Feiertage die Reparatur der Chlorpresse nicht möglich war, sollte nun ein für später vorgesehener Versuch mit Snok und Ammonchlorid bei 600 atm. durchgeführt werden.

Umgestellt auf Kohlebrei wie zuvor, Durchsatz und Bedingungen unverändert. 1.15 % 5976 in den Linsenanschluß.

Zeitweilig umgestellt auf Öl wegen Ausfallen des Kompressors.

26.12. Ofenhöchsttemperatur vor auf 25,0 MW, Kohledurchsatz vor auf 4,0 kg/Std.

Dem höheren Druck entsprechend.

Ofen hoch auf 29,5 MW infolge einer Störung des Thermostaten.

Umgestellt auf Öl und Druck zurück auf 230 atm.

Da die Reparatur der Chlorpresse rascher als ursprünglich vorausgesehen beendet sein sollte, wurde auf die Vorwegnahme des 600 atm-Versuchs verzichtet.

27.12. Druck erhöht auf 250 atm

Chlorpresse angefahren wie bisher.

Die Packung war nun auf beiden Seiten mit Asphalt- ringen versehen. Außerdem wurden einige cm Mittelöl in der Presse belassen. (s. 25.12.)

Bei 22,5 MW umgestellt auf Kohlebrei und Bedingungen wie vor dem 25.12.

31.12.40

ab Bilanz 11

2.1.41

Rückstandsaufarbeitung mit 1 x Schleudern (vgl. 26.12.40)

Das zweimalige Schleudern hatte zu einer stetigen Verschlechterung des Anreibeöls geführt.

3.1.

ab Bilanz 12

5.1.

abc Bilanz 13

Die Analysen mußten vorzeitig abgehängt werden, da an der Chlorpresse und an MP 5 (Linsenanschluß) Überdruck auftrat, der nicht mit der HP durchgedrückt werden konnte.

Umgestellt auf Öl und kaltgefahren. Die Chlorpresse wurde abgehängt, entspannt und mit Mittelöl gespült und voll gestellt.

Wieder dürfte es sich um Zusetzen der Leitung durch Chlorpolymerisationen gehandelt haben. Diesmal ist die Störung am 8. Tage nach dem Anfahren mit Chlor eingetreten, während sie am 16.12.40 5 Tage nach dem Beginn des Chlorfahrens stattfand.

6.1. Ofen 3 x abgeschlammt, ging gut. Die Mengen waren in Ordnung.

Mengen	I	II	III
Ofen	9 600	6 580 ¹⁾	9 800
Abscheider	1 250	850	850

1) rund 2 kg gingen verloren.

Analysen	% Festes	% Asche i.F.	% s-Asphalt i.Öl
Ofenabschlamm I	14,4	42,4	12,0
Waltfahröl	14,2	46,0	11,8

Die Kontaktleitung zum Linsenanschluß hatte folgenden Inhalt:

- 1) Vom Linsenanschluß bis zur Hälfte des Weges zum 1. Bogen trockener Ansatz, der ausgebohrt wurde.
- 2) Von dort bis vor den 3. Bogen (vom Ofen aus gesehen) mit halbfestem Dreck, der sich mit der HP bei 8-900 atm wurstförmig herauspressen ließ.

Der Ansatz aus dem 1. Bogen erwies sich unter dem Mikroskop als mit Fasern durchsetztes schwarzes Pulver von ausgesprochenem Kokscharakter. Der Ausbaubefund zeigt wieder, daß sich elementares Chlor auch bei tiefen Temperaturen (-100°C) nicht mit Anreiböl in derselben Leitung fahren läßt.

Die Kontaktleitung wurde wieder zusammengebaut und gespült. Ofen angefahren.

7.1. Umgestellt auf Kohlebrei wie zuvor

Mit 1,15% 5976 in den Linsenanschluß. Ohne Chlor.

Der Versuch mit elementarem Chlor war abgeschlossen. Es wurde nun noch einmal ein Gegenversuch mit Ammonchlorid allein angestellt, um den Unterschied der beiden Fahrweisen zu erhärten.

12.1. ab

Bilanz 14

Anschließend zur Beendigung des Versuches umgestellt auf Öl und kaltgefahren.

13.1. 3 x abgeschlammt, ging gut. Die Mengen waren in Ordnung.

Mengen	I	II	III
Ofen	8 760	8 480	9 450
Abscheider	1 150	1 250	1 750

Analysen	% Festes	% Asche i.F.	% s-Asphalt i.Öl
Ofenabschlamm I	13,9	37,1	10,6
Kaltfahröl	21,8	17,7	9,3

Die Breischlange wurde ausgebaut und zu 925 ccm gelitert. Sie hatte somit nach einer Fahrzeit von 43 Tagen mit Kohlebrei und einer Gesamtfahrzeit von 50 Tagen 25 % ihres Anfangsvolumens verloren. Die Verkrustung war also normal. Der Ofen wurde ausgebaut und geöffnet. Er war sauber und zeigt keine besonderen Korrosionsspuren. Das Porzellanrohr im Linsenanschluß war etwa in der Mitte in 2 Stücke gerissen, wahrscheinlich durch die Überladung des Stützens beim Anheizen. Abscheider und Förderschnecke waren sauber. Das T-Stück für die Wasserspülung in den Abscheiderausgang wurde ausgebaut; es erwies sich als nicht angegriffen. Der Schlangenkühler wurde zu 640 ccm gelitert. Der Berechnung nach müßte er rund 471 ccm fassen ($10 \times 23 \times 6000, \sqrt{2}A$). Danach hatte die Wandstärke im Laufe jahrelanger Versuche um rund 0,6 mm abgenommen. Ein Ersatz war noch nicht notwendig.

Versuchsergebnisse

Die Versuche hatten den Zweck, die Wirkung des Chlors in verschiedener Zugabeform und -Art bis 250 atm zu prüfen. Daher hatte der Kohlebrei in allen Versuchen dieselbe Zusammensetzung:

Kohle: Rücklauföl 1 : 1
Kohle: Rückführabschlamm 1 : 0,3

In allen Fällen wurden der Kohle 0,06 % Zinnoxalat zugegeben.

I. Versuche mit 1,15 % Ammonchlorid.

In einem kurzen Versuch (Bilanz 1-2) im Jahre 1939 wurde das Ammonchlorid kolloidal zum Kohlebrei gegeben. Trotz des mit 0,43 hohen Reinkohledurchsatzes wurde bei 459° Ofentemperatur ein guter Abbau (rund 97 %) erzielt. Die Leistung betrug nur 0,21¹⁾, da ein zu hoher Anreibeölüberschuß anfiel. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle denen des späteren Versuchs gegenübergestellt:

Bilanz Nr.	1-2	4-5	8-9	10 ²⁾	14
Ammonchlorid	zum Brei gegeben	durch Linsen- a schluß in den Ofen	=	=	=
R.K. Durchsatz	0,43	0,44	0,39	0,38	0,39
Ofentemperatur °C	459	460	462	462	463
Abbau	97,0	94,6	97,2	96,9	97,0
Leistung	0,21	0,22	0,20	0,20	0,20
Vergasung	25,5 ?	22,4	22,5	23,7	23,1
Asphalt a.R.K.	13,2	9,5	17,2	21,1	13,9
" i. festfr. Rü'öl	9,5	6,5	11,7	14,5	9,4
" i. Anreibeöl	9,0	8,3	10,8	12,4	8,0
Anreibeölüberschuß	29,6	28,4	32,5	30,3	31,0

Der unmittelbare Parallelversuch mit Einführung des Ammonchlorids in den Ofen unter sonst gleichbleibenden Bedingungen (Bilanz 4-5) ist insofern nur beschränkt vergleichbar, als die Werte nach zu kurzer Fahrzeit erhalten worden sind. Die mittlere Betriebsstundenzahl betrug 85 gegen 214 bei den Bilanzen 1-2. Daraus erklärt sich die an sich nicht zu erwartende niedrige Lage der Asphaltzahlen. Das Sinken des Abbaues und die Tatsache, daß in den weiteren Versuchen trotz niedrigerem Durchsatz und höherer Ofentemperatur keine besseren Ergebnisse erhalten wurden als die der Bilanzen 1 und 2, läßt deutlich erkennen, daß die Gegenwart des Chlors in der Vorheizung für die Kohleverflüssigung von erheblichem Vorteil ist. In der gleichen Richtung wie die Änderung des Ortes der Kontaktzugabe wirkt die Anoxydierung der Kohle, die, wie aus den Elementaranalysen zu schließen ist, durch das Lagern zwischen den Versuchsperioden in geringem Umfang eingetreten ist, und die nach früheren

- 1) Wert der Bilanz 2; Bilanz 1 war noch zu weit vom Gleichgewicht entfernt.
2) Aufarbeitung mit 2maligem Schleudern.

Erfahrungen an sich schon ein wenig ungünstigere Resultate erwarten lassen muß.

In den weiteren Versuchen dieser Fahrweise wurde zur Verhütung eines weiteren Ansteigens des Anreibeölüberschusses der Durchsatz vermindert und die Temperatur auf 462° (Bilanz 8-9) erhöht. Durch diese Maßnahmen hob sich der Abbau auf 97%. Der Anstieg des Asphaltspiegels konnte durch sie nicht völlig aufgehalten werden. Die Vergasung änderte sich anscheinend nur geringfügig.

Bei praktisch gleichbleibenden Bedingungen wurde eine Rückstandsaufarbeitung mit zweimaligen Schleudern des Abschlamms eingeführt, ähnlich der, die seinerzeit in Scholven versucht worden war (s. Versuchsverlauf 7.12.40), um die Schwelerei zu entlasten. Da hierdurch dem Ofen mehr unverdauliche Asphalte zugeführt wurde, stieg der Asphaltspiegel stark an und das Rücklauföl verschlechterte sich im Festgehalt. Auch die Vergasung scheint durch diese Art der Rückstandsaufarbeitung, die danach wieder aufgegeben wurde, ungünstig beeinflusst zu werden.

Durch eine geringe Erhöhung der Reaktionstemperatur um rund 1° (Bilanz 14) ließ sich der Asphaltabbau wesentlich verbessern, ohne daß die Vergasung allzu viel zunahm. Auf die Ölsplattung und den Abbau war die Temperaturerhöhung ohne merklichen Einfluß.

II. Mit elementarem Chlor und Ammonchlorid.

In diesen Versuchen wurde elementares Chlor zusammen mit 0,6 % koll. Ammonchlorid in Öl durch den Linsenanschluß in den Ofen gedrückt. Die Gesamtchlormenge war ungefähr dieselbe wie in der Versuchsreihe I. Folgende Resultate wurden erhalten:

Bilanz Nr.	7	11 ¹⁾	12-13
R.K. Durchsatz	0,45	0,38	0,38
Ofentemperatur	461	462	462
Abbau	97,5	95,6	96,5
Leistung	0,23	0,23	0,20
Vergasung	22,6	22,8	23,5
Asphalt a.R.K.	10,2	13,9	14,3
" i. festefr. Rü'öl	7,0	9,9	9,0
" i. Anreibeöl	7,0	9,3	9,1
Anreibeölüberschuß	31,5	18,9	32,2

1) Abschamm 2 x geschleudert.

Bilanz 7 ist nach nur 148 Std. Fahrzeit genommen worden, d.h. der Ofen war noch nicht im Gleichgewicht, aber dem Endzustand doch schon etwas näher als während der Bilanzen 1-5 (35 Std.). Verglichen mit diesen, die bei ein wenig niedrigerer Temperatur erhalten worden waren, liegen die Ergebnisse etwa gleich mit Ausnahme des Abbaus, der aber möglicherweise etwas zu hoch bestimmt worden ist. Die Wirkung des elementaren Chlors ist offenbar der des Ammonchlorids so ähnlich, daß der Effekt durch andere Einflüsse leicht verwischt wird. Infolge der kurzen Fahrzeit wurden aromatischere Anfallprodukte als bei Bilanz 2 erhalten; das Startöl war also noch nicht völlig durch Kohlerücklauföl ersetzt.

Bei der sinngemäß folgenden Bilanz 11, die bei verringertem Durchsatz und ein wenig höherer Temperatur genommen wurde und deren Anreibeöl durch zweimaliges Schleudern gewonnen worden war, kann eine Erklärung für die überraschend hohe Ölspaltung nicht aus den Versuchsbedingungen gefunden werden. Es ist nur zu vermuten, daß das Anreibeöl durch das mehrfache Kaltfahren und Ergänzen mit Schwelöl und Steinkohlenteeröl sowie durch das kurzzeitige Fahren bei 500 atm vor der Bilanz zu stark verbessert worden war.

Dagegen lassen die weiteren Bilanzen 12-13, verglichen mit den Bilanzwerten 8-9, die Wirkung des elementaren Chlors klar erkennen. Sie äußert sich vorteilhaft in einer wenn auch nicht allzu starken Verbesserung der Asphaltreduktion, die von einem geringen Ansteigen der Vergasung begleitet wird. Die Gegenüberstellung mit den Bilanzwerten 14 läßt erkennen, daß der gleiche Effekt auch durch eine geringfügige Erhöhung der Ofentemperatur erzielt werden kann. Die Wirkung, die man dem elementaren Chlor zuschreiben kann, wird noch abgeschwächt durch den Umstand, daß in den Versuchen 11-13 insgesamt rund 12 % Cl mehr in den Ofen gingen als mit NH_4Cl allein.

Die erhaltenen Öle zeigen denen der Bilanz 2 gegenüber nun keine charakteristischen Unterschiede mehr. Verglichen mit der Anfahrbilanz 7 weist das nun weniger aromatisch gewordene Schweröl einen höheren Stockpunkt und eine höhere Viskosität auf.

III. Mit Tetrachlorkohlenstoff und mit chloriertem Mittelöl.

78 Stunden nach dem Neuanfahren mit Steinkohlenteeröl wurden Bilanzen genommen, bei denen das Chlor einmal als C Cl_4 und dann in Form von chloriertem Mittelöl durch den Linsenanschluß in den Ofen gepumpt wurde. Die auf diese Weise eingebrachte Chlormenge war etwas geringer als normal. Die Ergebnisse, denen infolge der Kürze der Betriebszeit keine allzu große Sicherheit zugemessen werden kann, sind nachstehend aufgeführt:

Kontakt		C-Cl_4	Mi chloriert	$\text{NH}_4 \text{Cl}$
darin Cl_2	a.K. %	0,65	0,52	0,76
R.K. Durchsatz		0,44	0,44	0,44
Temperaturen	$^{\circ} \text{C}$	460	461	460
Bilanz Nr.		3	6	4
Abbau		96,9	97,7	95,3
Leistung		0,21	0,21	0,22
Asphalt a.R.K.		10,0	12,8	10,2
"	i. festfr. RÜ'öl	7,0	8,4	7,0
"	i. Anreibeöl	8,6	8,1	8,2

Aus den Zahlen läßt sich kein deutlicher Unterschied der Wirkungen der verschiedenen Zugabeformen erkennen, sodaß angenommen werden kann, daß diese Unterschiede kaum größer sein werden als die zwischen Ammonchlorid und Cl_2 . Derart kleine Effekte können aber nur in längeren 10-ltr-Ofen-Versuchen erfaßt werden. Bilanz 6 deutet an, daß eine Verminderung der Chlormenge um rund 30 % in einer Verschlechterung der Asphaltlage merklich fühlbar wird.

IV. Apparatives.

Apparativ bringt die Anwendung von Chlor in aggressiverer Form als $\text{NH}_4 \text{Cl}$ ~~xxxxxxx~~ Schwierigkeiten mit sich.

Wird elementares Chlor zusammen mit relativ viel Öl eingefahren, so ist bei nicht vollständigem Feuchtigkeitsausschluß mit Korrosion durch den sich bildenden Chlorwasserstoff bereits in der Zuleitung zu rechnen. Durch Antimonüberzug vor allem des Einführungsrohres könnte diese Gefahr weitgehend beseitigt werden. Das hier geübte Zusammenfahren von Cl_2 mit Anreibeöl läßt keinen Dauerbetrieb zu, da die Leitung häufig durch Polymerisationen verstopft wurde. Dagegen erscheint mit Mittelöl und vielleicht auch mit Abstreifer-schweröl ein störungsfreies Eindringen möglich.

Die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff + Mittelöl ließ hier wie in einem früheren Versuch¹⁾ erkennen, daß noch bei einer Verdünnung von 13:87 die H Cl -Konzentration an der Eintrittsstelle zu groß wird. Bereits nach wenigen Tagen wurde der Ofen undicht. Es wäre daher nötig, abgesehen vom Schutz des Einführungsrohres, die Verdünnung zu erhöhen oder die Umgebung der Eintrittsstelle zu schützen oder das Einführungsrohr in den Ofen hineinragen zu lassen.

1) Zusammenstellung 202891 Hu vom 8.5.42
(P 1416 auf Schwerölüberschuß)

Mit noch stärkerem Angriff in der Umgebung der Eintrittsstelle wäre bei reinem Cl_2 oder CCl_4 zu rechnen. Da bei Ofentemperatur zum mindesten das Chlor Antimon und auch Eisen unmittelbar angreift, müßte mit keramischem Material gearbeitet werden. Mit diesem wurden hier keine günstigen Erfahrungen gemacht. Porzellanrohre, die in den Linsenanschluß eingekittet oder mit Antimon eingegossen worden waren, hielten den durch das Anheizen auftretenden Spannungen nicht stand und zerbrachen.

gez. Hupfer

Tabellenverzeichnis

K 1101

Tabelle

1 a-c	Bilanzen
2	Eigenschaften der Kohle
3 a-b	Benzinuntersuchungen
4	Untersuchung von Benzinfractionen
5	Mittelöluntersuchungen
6	Schweröl- und Anreibeöl-Untersuchungen
7	Heizöluntersuchungen
8	Elementaranalysen, Heizwert und Ascheschmelzpunkt
9 a-b	Elementarbilanzen
10	Verteilung des als KW vergastem C
11	Isobutangehalt
12	Abwasseruntersuchungen
13	Schwelausbeuten
14	Asphaltzerlegungen
15	Phenolzerlegungen
16	Sieb-analysen von Kontaktbreien

Bilanzen

Tabelle Ia

vom Fahren der K 1101 vom 30.9.38 bei 250 atm auf Benzin und Mittelöl im Ofen 411

Versuchsbedingungen

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Tag	3.10.39	7.10.39	29.10.40	5.11.40	6.11.40	11.11.40	14.11.40	30.11.40	6.12.40	11.12.40	31.12.40	3.1.41	5.1.41	12.1.41
Betriebsstunden ⁶⁾	166	262	79	77	93	76	148	307	444	564	781	853	897	1019
Kohle														
Aschegehalt a.T. %	4.7	5.0	-	-	4.7	-	4.6	4.8	4.6	4.6	4.9	5.1	4.9	4.6
Vorbehandlung														
Kontakt zum Brei:	+1,15%	+1,15%												
Am Linsenanschluß	5976	5976												
			0,7% ²⁾			2,56%	0,38%				0,44%	0,46%	0,44%	
			P 35 ²⁾			chlor. 5)	Cl ₂				Cl ₂	Cl ₂	Cl ₂	
5976 ¹⁾ koll. %	-	-	-	1,15	1,15	0,6	0,6	1,15	1,15	1,15	0,6	0,6	0,6	1,15
Cl-Gehalt Gesamt %	0,76	0,76	0,65	0,76	0,76	0,52	0,78 ⁵⁾	0,76	0,75	0,75	0,84	0,86	0,84	0,76
in die Birne 2182 ⁴⁾ koll. %	1,5	1,5	1,5	-	-	1,5	0,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Anreibeöl spez. Gew. / 50°	1,001	1,092	1,110	1,114	1,112	1,100	1,096	1,094	1,098	1,103	1,094	1,079	1,084	1,083
Benzol festes	6,3	6,5	5,6	5,6	7,6	5,2	6,0	6,5	6,3	11,5	11,8	12,6	13,2	12,5
Asche i.F.	24,1	20,1	16,4	8,9	11,3	13,0	11,2	24,9	26,3	32,3	34,5	36,1	35,4	31,4
i. Öl -325°	12,3	10,9	4,4	2,5	1,0	6,0	6,3	6,2	7,9	6,4	2,6	8,6	8,9	8,6
s-Asphalt	8,2	9,8	8,6	8,2	8,4	8,1	7,0	11,8	9,8	12,4	9,3	8,5	9,7	8,0
Anreicherung Kohle : Öl														
Rückführung														
Kohle : Abschlamm														
Fahrbedingungen														
Temperatur Vorheizer	449	451	449	451	44	452	449	451	449	451	449	449	442	451
Ofen	459	459	460	460	59	461	461	462	462	462	462	462	462	463
Abscheider	447	447	449	449	48	449	448	451	451	451	451	451	451	451
Reinkohledurchsatz														
kg/Ltr. Öl.Vol./Std.	0,401	0,420	0,442	0,443	0,42	0,441	0,451	0,385	0,401	0,384	0,382	0,371	0,383	0,387
Eingangsgas cbm/kg R.K.	4,34	4,27	3,79	4,04	3,78	4,01	3,66	3,65	3,26	3,65	3,66	3,77	3,61	3,62
Aufarbeitung	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	b	a	a	a

- a) Neuabschlamm verdünnt mit dem Schweröl über 325° und geschleudert. Schleuderöl = Anreibeöl. Schleuderrückstand geschwält. Schwelöl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Benzin - 200°, Mittelöl 200 - 325° und Schweröl
- b) Neuabschlamm verdünnt auf 16 % festes mit Verdünnungsöl = Abstreifer schweröl + Schwelöl + Schleuderöl II und geschleudert. Schleuderöl I zum Anreibeöl. Schleuderrückstand I verdünnt 1:1 mit Verdünnungsöl und geschleudert. Schleuderöl II zum Verdünnungsöl. Schleuderrückstand II geschwält. Schwelöl zum Verdünnungsöl. Anreibeöl = Schleuderöl I + R. st des Verdünnungsöls. Abstreifer ohne Schwelöl destilliert wie bei a.

- 1) NH₄ Cl
- 2) C Cl₄
- 3) Cl-Gehalt (Mittel aus 2 Proben) 4,48 %
- 4) Soda
- 5) zeitweilig infolge Verstopfung der Leitung zur Birne abgestellt
- 6) mit Kohlebrei

425

Bilanzen 1)

Tabelle 1 b

Ergebnisse

Bilanz Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Rohbilanz	%	99,5	98,8	-	-	99,1	-	97,4	99,2	99,0 ⁶⁾	99,4	98,3	99,0 ⁶⁾	97,7	99,0 ⁶⁾
Prakt./theoret.	%	98,3	94,5	-	-	98,8	-	95,3	100,0	99,7	99,0	97,9	97,2	94,1	98,3
Verflüssigung															
Abbau		97,3	96,7	96,9	95,3	93,8	97,7	97,5	97,0	97,3	96,9	95,6	95,5	96,5	97,0 ⁵⁾
Theoret. Ölgewinn	%	69,8	68,5	-	-	69,7	-	72,2	71,2	75,0	73,0	70,4	76,7	73,1	73,0
a.R.K.															
Hochdruckölgewinn	%	71,5	70,0	68,0	65,9	73,6	65,3	74,1	77,5	77,8	75,4	73,0	77,1	71,5	74,9
a.R.K.															
Prakt. (Bi+Mi)-Öl-gewinn-Leistung															
kg/Ltr. of Vol./Std.		0,256	0,207	0,186 ³⁾	0,211 ³⁾	0,230	0,190 ³⁾	0,229	0,195	0,213	0,202	0,226	0,197	0,196	0,200
-200° i. prakt. Ölgewinn	%	11,77)	12,57)	18,0	22,6	27,2	16,2	25,8	28,0	26,6	32,4	34,9	35,6	35,3	30,0
Anreibeüberschuß auf Hochdruckölgewinn	%	14,2	29,6	38,2	27,5	29,2	31,9	31,5	34,7	30,2	30,3	18,9	29,9	28,5	31,0
Vergasung auf prakt. Ölgewinn + Verg.	%	24,5	26,4	-	-	22,4	-	22,6	23,1	21,8	23,7	22,8	19,5 ⁴⁾	25,7	23,1
Vergastes C auf C															
der R.K.	%	20,8	18,4	-	-	15,7	-	15,4	15,9	15,6	17,0	18,2	12,6	16,5	16,2
davon als CO	%	5,6	5,2	-	-	2,5	-	4,3	4,2	4,2	3,6	4,3	5,5	4,6	4,7
" CO ₂	%	1,7	1,8	-	-	3,2	-	2,1	1,2	0,7	2,5	1,6	2,2	1,2	1,5
Neuabschlamm auf Tr.K	%	102,7	110,5	102,2	104,4	102,3	106,7	102,0	122,5	115,8	120,9	117,4	125,0	125,1	123,7
darin															
s-Asphalt a.R.K.	%	12,3	14,1	10,0	10,2	8,8	12,8	10,2	16,6	17,8	21,1	13,9	13,9	14,7	13,9
" " a. Peste-															
freie Rücklauföl	%	9,2	9,8	7,0	7,0	6,0	8,4	7,0	10,7	12,6	14,5	9,9	8,5	9,4	9,4
Wasserbildung															
a.R.K.	%	10,4	10,5	9,5	10,0	9,0 ²⁾	7,3	9,0 ²⁾	9,0 ²⁾	8,0	11,3	9,0 ²⁾	9,0 ²⁾	9,0 ²⁾	8,5
Aschebilanz aus/ein	%	93,7	101,5	83,7	116,7	109,2	105,2	106,0	98,3	103,8	93,3	96,1	101,5	96,7	104,8

- 1) berechnet auf butanfreies Benzin
- 2) Wasser im Abstreifer korrigiert
- 3) ohne Gasbenzin
- 4) Nach der Gasdichtedifferenz auf 23,4 % zu schätzen
- 5) korrigiert, da Bestimmung des Abschlamffesten zu hoch
- 6) Abstreiferanfall korrigiert
- 7) bis 135°

Tabelle 1 c

Analysen des Anfalls

Bilanzen

Bilanz Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<u>Abstreifer</u>															
spez. Gew./20°		-	-	1.008	1.002	-	1.028	0,992	-	-	-	-	-	-	-
Grad Engler - 135°	%	-	-	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- 200°	%	-	-	7,6	10,5	-	6,1	11,9	-	-	-	-	-	-	-
- 325°	%	-	-	51,2	52,1	-	47,8	54,0	-	-	-	-	-	-	-
<u>Abstreifer + Schwelöl</u>															
spez. Gew./20°		0,990	0,992	1.018	1.008	1.002	1.028	0,998	0,998	0,984	0,983	0,981	0,984	0,985	0,984
- 135°	%	5,0	5,2	2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- 200°	%	-	-	7,0	10,0	11,5	6,0	10,3	12,0	11,6	15,6	16,5	14,4	15,7	14,4
- 325°	%	56,0	49,4	47,9	50,4	48,0	46,6	47,8	49,5	51,0	53,6	55,3	51,0	52,1	53,4
<u>Abchlamm</u>															
spez. Gew./50°		1.070	1.108	1.104	1.106	1.108	1.108	1.108	1.115	1.123	1.125	1.127	1.127	1.123	1.129
Benzolfestes	%	16,6	16,7	14,1	15,8	16,0	13,5	14,4	14,0	17,5	18,9	21,2	21,9	21,0	24,0
Asche in Festem vom Öl	%	44,4	43,9	42,6	37,9	45,5	46,5	42,6	46,7	45,5	43,2	45,7	45,2	44,7	38,3
- 200°	%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- 325°	%	11,2	10,0	9,0	10,0	10,4	4,4	11,5	8,1	9,5	8,3	9,8	9,2	11,4	7,9
s-Asphalt	%	13,7	14,6	10,9	11,1	9,8	13,2	11,1	15,0	17,8	20,5	14,3	13,5	14,2	14,1

Eigenschaften der Kohle

K 1101 vom 30.9.38

Hibernia A.G., Zeche General-Blumenthal

Mischung: Feinkohle : Nußkohle IV 1:1

Elementaranalyse		
C	%	82,79
H	%	5,19
O	%	10,47
N	%	0,53
S flüchtig	%	1,02
S gesamt	%	0,96
H äisponibel		4,47
Flüchtige Bestandteile a.R.K.	%	37,42
Urteer	%	13,81
Bitumen (Benzol)	%	0,26
" (Benzol-Alkohol)	%	4,16
Alkalität g H ₂ SO ₄ /100g T.K.		8,96
Asche a.T.K.	%	4,60
Ascheanalyse		% a.T.K.
Si O ₂	42,32	1,95
Fe ₂ O ₃	15,61	0,72
Al ₂ O ₃	30,07	1,38
Ca O	3,36	0,15
Mg O	2,18	0,10
K ₂ O		
Na ₂ O	2,99	0,14
SO ₃	2,04	0,09
P ₂ O ₅	0,70	0,03
Pi O ₂	0,77	0,04

Benzinuntersuchungen

Bilanz Nr.	2	7	12
Benzin aus Abstreifer + Gasbenzin + Butan	83.2:11.7:5.1	84.4:15.6:0	80.2:19.8:0
Siedende. °C	135	230	200
Roh: spez. Gew. / 20°	0,727	0,823	0,772
Phenol %	1,5	21,6	5,5
A P °C	+40,7	+24,7	+34,0
Raffination	Entphenolisiert, mit 5% Dr. Lösung + S behandelt, mit 2x 1% H ₂ SO ₄ 96%ig raffiniert, mit Na OH nachgewaschen und mit Dampf über Na OH redestilliert	1x mit 10% H ₂ SO ₄ 10%ig raffiniert 1:1 mit Na OH + 0,1 % S behandelt ¹⁾ über Gasöl redestilliert	3x mit 1% H ₂ SO ₄ 96%ig raffiniert mit Na OH 10%ig nachgewaschen über Gasöl redestilliert
Raffinationsverlust Vol. %	2,5	0,7	2,9
Waschverlust Vol. %	0,7	-	1,7
Redestillationsverlust Gew. %	3,0	10,5	5,3
Raffiniert: spez. Gew. / 20°	0,728	0,771	0,771
AP I °C	+41,0	+28,5	+37,5
AP Ia °C	+41,7	+29,7	+37,6
AP II °C	+51,5	+51,9	+52,8
ASTM-Siedekurve			
Beginn °C	36	47	47
- 50 °C	6,0	4,0	2,5
- 60 °C	15,0	9,0	5,5
- 70 °C	26,5	16,0	14,0
- 80 °C	41,0	25,0	25,0
- 90 °C	56,0	31,5	36,5
- 100 °C	69	38,5	47,0
- 110 °C	78	47,0	56,5
- 120 °C	85,0	54,0	64,5
- 130 °C	88,0	60,5	71,5
- 135 °C	90,0	65,0	79,0
- 140 °C	92,0	72,0	85,0
- 150 °C	93,0	78,0	89,0
- 160 °C	-	84,0	92,0
- 170 °C	-	90,0	94,0
- 180 °C	-	94,5	95,5
- 190 °C	-	-	-
- 200 °C	-	-	-
- E.P. °C	95,0	97,5	97,0
+ E. °C	95,5	99,0	98,5
E.P. °C	165,0	210	210

unzureichende Raffination

Tabelle 5b

Benzinuntersuchungen (Fortsetzung)

Bilanz Nr.		2	7	12
Cu-Streifen		gut	korrodiert	schwach korrodiert
Cu-Schale	mg	16	96, schwarzer Belag	starke Anlauf- Farbe
Porzellan-Schale	mg	2	-	-
Dr-Fest		negativ	positiv	negativ
H ₂ SO ₄ -fest		2	rund 10	5 - 10
Jodzahl		-	37,1	21,1
Dampfdruck		0,654	-	-
Praktion 80-100°	spez. Gew.			
	A.P. 20°	0,725	0,705	0,706
		+40,0	+42,3	+42
" 110-140°	spez. Gew.			
	A.P. 20°	0,759	0,771	0,754
		+35,5	+29,1	+33
" 150-180°	spez. Gew.			
	A.P. 20°	-	0,833	0,792
		-	+17,3	+29,5
Zusammensetzung:				
Paraffine	%	34	29,5	36,0
Naphthene	%	53	44,0	47,5
Aromaten	%	9	20,0	14,5
unges. KW	%	4	6,5	2,0
Klopffwert	Research	71,5	80,5	66,0

Tabelle 4

Untersuchung von Benzinfraktionen

zu Bilanz 2

Benzin - 200° aus Abstreifer + Gasbenzin + Butan 83,2 : 11,7 : 5,1

Fraktion		I	II	III	IV	V
Gew. %		20,1	19,8	20,4	20,4	18,9
Siedebereich	°C	-68	68-97	97-118	118-150	über 150
Spez. Gew./20°		0,639	0,721	0,755	0,778	0,825
A.P. I	°C	-	+39,8	+34,0	+29,5	+26,4
A.P. II	°C	-	+49,5	+50,2	+55,4	+59,4
Ungesättigte KW	%	-	5,0	6,0	5,0	6,0
Klopffwert Research		83,0	75,2	72,0	64,0	42,0
Motor		82,0	68,5	64,0	57,5	44,5
" +0,09 % Pb		92,0	86,5	78,5	71,5	65,0

Tabelle 5

Mittelöluntersuchungen

Bilanz Nr.		2	7	12
Abstreifer gestrippt + Schwelöl daraus Mittelöl - 325°	%	90.4 : 9.6 46,3	92.2 : 7.8 40,1	92.5 : 7.5 44,7
<u>Roh:</u> spez. Gew. / 20° Phenole	A	0,958 13,2	0,982 9,8	0,968 16,2
Gewichts-Engler-Kurve	°C			
Siedebeginn		140	225	210
- 180°		4,0	-	-
- 200°		10,3	-	-
- 225°		25,3	-	9,0
- 250°		46,2	10,5	33,0
- 275°		64,8	42,5	53,5
- 300°		83,0	71,5	75,0
- 325°		94,5	93,0	92,5
- 340°		98,5	-	-
- 344°		-	98,8	-
- 345°		-	-	98,5
+ R		99,9	100,0	100,0
<u>Entphenolier:</u> spez. Gew. / 20° A.P. berechn. ungesättigte KW	°C	0,938 - 12,4 9,0	0,976 - 24 11,5	0,952 - 15 8,0
Fraktion 180 - 210°	spez. Gew. / 20° A.P. ber.	0,853 + 4,0	-	-
" 210 - 230°	spez. Gew. / 20° A.P. ber.	0,880 - 3,0	-	-
" 240 - 270°	spez. Gew. / 20° A.P. ber.	0,934 - 3,0	0,951 - 21,0	0,933 - 20
" 280 - 310°	spez. Gew. / 20° A.P. ber.	0,970 - 18,4	0,980 - 25,0	0,960 - 17

Tabelle 6

Schweröl- und Anreibeöl-Untersuchungen

Bilanz Nr.		2	7	12	2
im gestrippten Abstreifer + Schwelöl					
Schweröl über 325°	%	53,5	59,7	55,2	Anreibeöl
spez. Gew. / 50°		1,043	1,042	1,052	-
Abstreiferschweröl + Abschlammsöl		30,4 + 65,6	100 : 0	100 : 0	-
spez. Gew. / 50°		1,100	-	-	1,092
Vakuumsiedekurve	bei mm				
Siedebeginn	°C	25	11	13	22
- 225°	%	13,4	75,4	49,8	23,3
spez. Gew. / 40°		0,992	1,038	1,014	1,015
- 275°	%	46,0	94,5	85,4	55,4
spez. Gew. / 60°		1,032	1,060	1,056	1,060
- 325°	%	68,1	99,4	93,8	68,8
spez. Gew. / 90°		1,060	1,080	1,058	1,080
+ R	%	99,8	100,0	99,8	99,7
Gew. Engler	260 - 325°	-	-	-	10,9
+ R	%	-	-	-	100,0

43

Tabelle 7

Heizöl-Untersuchungen

Bilanz Nr.		7	12	
	Schweröl über 325° im Abstreifer über 200° + Schwelöl hergestellt von	59,7 Labor	55,2 Labor	- tech. Dest.
	spez. Gew. / 20°	1.073	1.059	1.057
	Stockpunkt	0	+ 8	+ 6
	Flammpunkt	168	172	168
	Brennpunkt	222	223	222
	Kokstest	0,75	1,1	1,2
	s-Asphalt	0,5	1,2	0,8
	Asche im Ganzen	Spuren	0,07	0,1
	Viskosität	rund 64	-	72,4
	°E/20°	4,54	5,57	5,20
	°E/50°	1,72	1,85	1,80
	°E/80°			

434

Elementaranalysen, Heizwert und Ascheschmelzpunkt

Tabelle 2

Bilanz Nr.	Benzin			Mittelöl			Schweröl			Anreibeöl		
	2 ¹⁾	7	12	2 ²⁾	7	12	2 ⁴⁾	7	12	2 ³⁾	7	12
C	85,12	84,12	84,13	86,71	87,58	86,65	89,84	90,05	89,12	90,54	90,07	86,96
H	14,71	12,07	13,03	9,63	9,09	9,51	7,28	7,70	8,12	7,03	6,92	7,26
N	0	3,07	2,53	2,73	2,48	3,10	2,10	1,49	2,32	1,42	1,68	4,92
S	0,20	0,63	0,27	0,78	0,71	0,67	0,48	0,53	0,29	0,57	0,81	0,54
Cl	0,067	0,10	0,04	0,15	0,14	0,07	0,30	0,23	0,15	0,39	0,52	0,32
	-	0,015	unter 0,01	-	0,024	0,086	-	0,028	0,02	-	0,107	0,433?
U H W kal/kg	10 328	-	-	9 357	-	-	9 080	9 296	9 388	9 059	-	-

Bilanz Nr.	Festes aus Anreibeöl Abschamm		Kohle ⁵⁾			Schwefelrückstand ⁶⁾	
	2	2	2	7	12	7	12
C	67,47	44,32	83,02	81,35	81,03	44,53	43,42
H	3,16	1,81	5,27	5,23	5,37	1,47	1,50
N	3,78	3,03	9,20	10,85	11,57	3,09	5,17
N nach Kjeldahl %	1,13	0,85	1,72	2,06	1,25	0,57	0,37
S flüchtig %	-	-	-	1,14	1,41	-	-
S gesamt %	1,01	1,38	0,79	0,51	0,78	1,03	1,11
Cl	1,44	2,70	0,97	0,76	0,92	3,21	3,09
U H W kal/kg	-	-	-	0,125	0,165	5,73	7,33
Asche %	6144	4018	7848	-	-	4157	-
Ascheschmelzpunkt °C	23,44	48,61	-	-	-	49,31	48,43
	-	-	-	-	-	1162	-

- 1) - 135°
- 2) 135 - 325°
- 3) entfestet
- 4) Gesamtschweröl
- 5) Wasser- u. Asche-frei
- 6) Wasserfrei

Elementarbilanz
zu Bilanz 7

Tabelle 9a.

	O	H	O	H	S	Cl
<u>Ein:</u> Kohle	3 069,0	198,2	411,2	53,5	52,7	4,8
Kontakt 5976	0	1,5	0	5,3	0	13,2
Cl ₂	0	0	0	0	0	15,0
Eingangsgas	32,0	244,5	17,3	0	0	0
Gesamteingang	3 101,0	444,2	428,5	58,8	52,7	33,0
<u>Aus:</u> Benzin	419,8	66,2	13,3	3,1	0,5	0,1
Mittelöl	1 253,0	130,0	35,5	10,2	2,0	0,3
Antriebsüberschuß	571,7	44,1	10,6	5,2	3,4	0,7
Abwasser	8,5	43,2	301,8	31,1	13,7	0
Gas im Produkt gelöst	9,4	1,9	-	-	-	-
Ofengas	515,9	128,9	29,1	1,4	11,3	-
Produktgas	48,1	10,7	0,7	0,1	1,0	-
Abschlammgas	17,5	4,4	3,7	0	0	-
Gas im Wasser der Gaswäsche	1,1	1,2	3,0	4,5	3,0	-
Schmelrückstand	247,2	8,2	17,2	3,2	17,8	31,9
Schmelwasser ¹⁾	-	1,4	11,6	-	-	-
Schmelgas ¹⁾	9,0	10,0	3,0	-	-	-
Gesamtausgang	3 101,0	444,2	428,5	58,8	52,7	33,0
Aus/Ein % der unkorrigierten Bilanz	99,8	-	91,8	102,7	145,2	100,0

1) geschätzt

Korrekturen:

O-Bilanz : Eingangsposten
 O- " : Abwasser
 H- " : H-Gehalt der Kohle
 S- " : S-Gehalt " "

436

Elementarbilanz
zu Bilanz 12

Tabelle 9b

	O	H	C	N	S	Cl
<u>Ein:</u> Kohle						
Kontakt 5976	2 513,7	167,5	361,0	34,1	40,5	5,1
Cl ₂	0	1,5	0	5,3	0	13,2
Eingangsgas	0	0	0	0	0	15,0
Gesamteingang	2 513,7	230,7	10,9	0	0	0
<u>Aus:</u> Benzin						
Mittelöl	460,2	71,2	13,8	1,5	0,2	0
Anreibeöläberschuß	870,0	95,6	31,1	6,8	0,7	0,8
Abwasser	435,4	36,0	24,4	2,7	1,6	0,5
Gas im Produkt gelöst	7,5	28,5	243,0	17,5	9,2	0,5
Ofengas	4,0	0,8	-	-	-	-
Produktgas	512,6	123,2	40,3	-	-	-
Abschlammgas	36,1	8,1	0,4	0,7	11,5	-
Gas im Wasser der Gaswäsche	11,1	2,6	0,1	0,1	1,0	-
Schmelrückstand	1,9	1,3	4,9	5,9	0	-
Schmelwasser ¹⁾	194,8	23,2	1,7	5,0	2,4	0
Schmelgas	-	1,2	9,8	-	13,9	31,5
Gesamtausgang	2 540,7	399,7	171,9	29,4	40,5	33,3
Aus/Ein % der unkorrigierten Bilanz	105,5	-	97,9	88,8	130,8	117,1

1) geschätzt

Korrekturen: C-Bilanz : Ölanfall
O- " : Abwasser
H- " : N-Gehalt der Kohle
S- " : S- " "
Cl- " : Cl- " des Anreibeöls entspr. Bil. 5
" " Abwassers entspr. den Nachbarbil.
" " des Schlammrückstandes

Tabelle 10

Verteilung des als KW vergasten C

Bilanz Nr.		2	7	12
als C ₁ - KW	%	29,2	25,3	23,1
" C ₂ - KW	%	20,2	22,2	16,6
" C ₃ - KW	%	27,9	32,3	22,9 ?
" C ₄ - KW	%	22,7	20,2	37,4 ?
Ungesättigt von C ₂ - KW	%	2,8	3,2	4,0
" C ₃ - KW	%	4,8	5,7	4,7
" C ₄ - KW	%	8,0	6,2	5,2
" C ₁ - C ₄ - KW	%	3,7	3,8	3,7

Tabelle 11

iso-Butan-Gehalt
% vom Gesamtbutan

Bilanz Nr.		2	7	12
im Ofengas	%	18,2	9,1	10,4
im Produktgas	%	10,0	8,6	9,2
im Abschlammgas	%	13,2	8,0	-
im Produkt gelöst	%	7,0	8,0	9,1
im gesamten Butan	%	14,0	8,9	10,3

Abwasseruntersuchungen
g/kg

Tabelle 12

Bilanz-Nr. bezw. Anfalltag	CO ₂	HS ₃	H ₂ S	Cl	Phenol
26.9.39 a	-	-	-	4,03	-
27.9.39 a	-	-	-	1,74	-
2.10.39 a	-	-	-	0,965	-
3.10.39 a	-	-	-	3,36	-
1	92,7	-	-	1,33	-
5.10.39 a	-	-	-	0,264	-
6.10.39 a	-	-	-	0,62	-
2	89,6	86,5	15,8	2,84	6,2
9.10.39 a	-	-	-	4,20	-
3	-	-	-	18,20	-
5	56,7	-	-	1,26	-
9.11.40 a	-	-	-	1,71	-
13.11.40 a	-	-	-	3,6	-
14.11.40 a	-	-	-	1,81	-
7	50,8	86,4	33,1	Spuren	6,9
29.11.40 b	-	-	-	0	-
8	60,6	-	-	2,43	-
9	18,1	-	-	0,20	-
10	88,2	-	-	0,72	-
11	78,5	-	-	1,1	-
12	55,5	61,0	27,9	13,85 ?	8,0
13	69,8	-	-	7,75	-
14	70,6	-	-	1,3	-
Wasser aus der Gaswäsche					
7	27,2	36,3	21,0	Spuren	-
12	45,5	40,5	17,2	Spuren	-

430

Tabelle 13.

Schwelausbeuten

Bilanz Nr.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Schmelgut	Öl %	39,5	39,5	39,0	39,0	39,7	39,5	39,5	40,5	40,7	39,0	40,5	38,5	41,5	42,0
Ausbeute	Öl %	34,4	34,7	33,9	34,5	34,5	34,0	34,4	34,8	35,8	35,7	35,0 ¹⁾	35,2	38,1	37,6
	Koks %	64,0	64,3	64,6	64,0	64,2	64,5	63,1	64,1	62,1	63,0	63,5 ¹⁾	65,5	59,0	60,4
	Gas + Verlust %	1,6	1,0	1,5	1,5	1,3	1,5	2,5	1,1	2,1	1,3	1,5 ¹⁾	1,3	2,9	2,0
Ölausbringen auf Öl des Schmelgutes	%	87,1	87,8	87,0	88,5	86,9	86,1	87,1	86,0	88,0	91,5	86,5	86,2	91,8	89,5

1) geschätzte Werte. Der Schwelofen wurde undicht und brannte.

Tabelle 14

Asphaltzerlegungen

Bilanz Nr.	Anreibeöl			Abschlamm		Schleuderrückstand
	5	7	14	5	7	5
Öl	45,5	41,6	59,9	44,0	47,2	53,9
Ölharz	32,0	28,8	16,3	31,0	29,4	9,4
Asphalharz	3,0	3,0	1,4	6,5	3,0	3,0
Hartasphalt	19,5	26,6	22,4	18,5	20,4	33,7

135

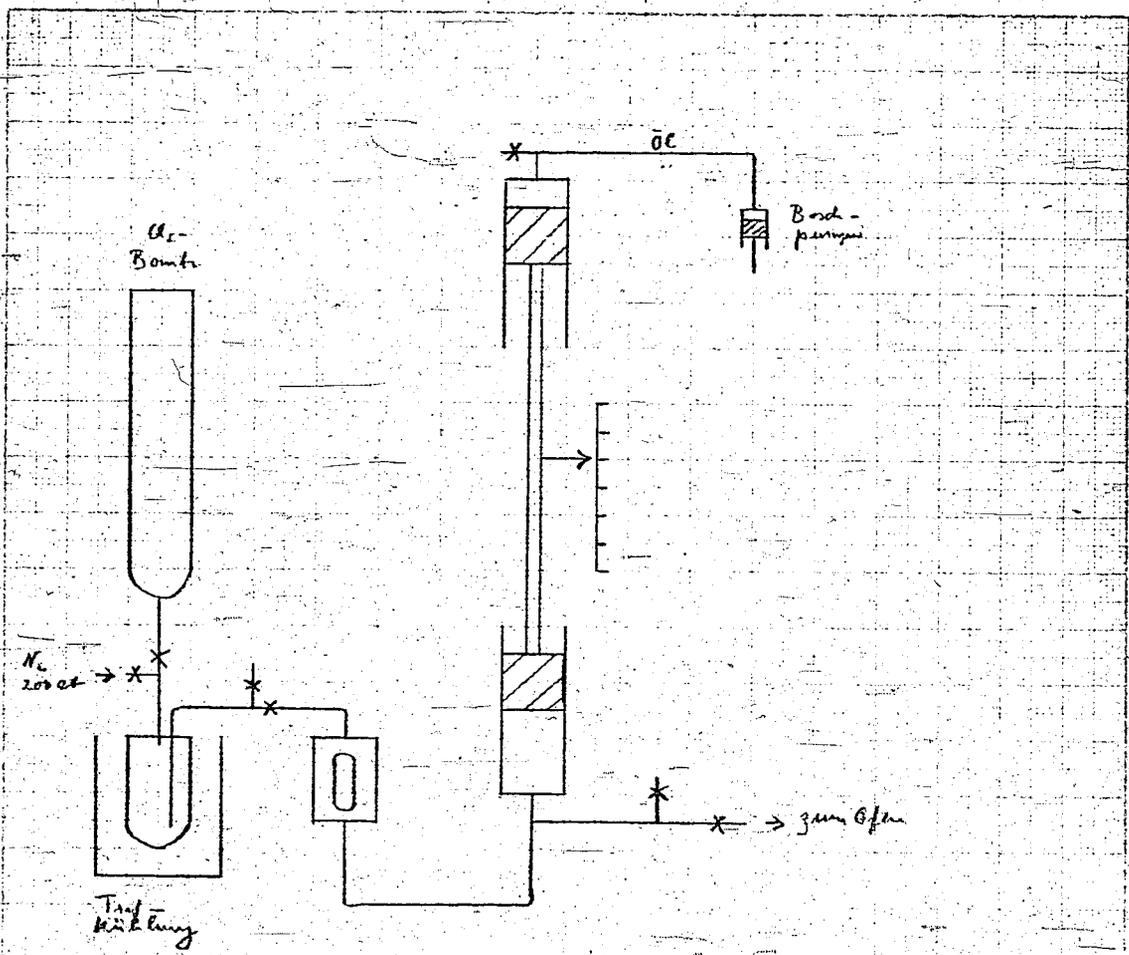
Phenolzerlegungen

Bilanz Nr.		7	12
Phenol 150 - 250° redest. im Abstreifer	%	4,3	5,2
davon			
Karbolsäure	%	24,8	9,1
O-Kresol	%	10,5	13,0
p- + m-Kresol	%	27,9	22,7
Xylenol	%	20,6	31,7
höhere Xylenole	%	3,7	8,0

Siebanalysen von Kontaktbreien

Proben vom 7.11.40

Kontaktbrei			5146	2182
Festes			48,6	33,3
Rückstand auf dem	100er Sieb	%	0	0
" " "	400er " "	" "	0	0
" " "	900er " "	" "	0	0
" " "	2 500er " "	" "	0,2	1,5
" " "	4 900er " "	" "	0,2	4,1
" " "	10 000er " "	" "	0,6	8,6
" " "	12 000er " "	" "	1,0	1,5
" " "	16 000er " "	" "	2,1	6,3
Durchgang durch das 16 000er " "			95,9	77,3



Schleuse der Luftpresse

207331

207331

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Versuche mit Rheinischer Braunkohle im 1-Ltr.-Ofen.

4. Notiz¹⁾:

Neutralisation der Kohle und Absitzverhalten.

Zusammenfassung sämtlicher Versuche.

Versuche im 1,5 Ltr.-Sumpfofen ohne Rührer zur Verarbeitung von Rheinischer Braunkohle mit verschiedenen Anreibölen bzw. unter teilweiser Neutralisation der Kohle (durch Zusetzen von Schwefelsäure oder Sulfaten zur feuchten Kohle vor dem Trocknen) hatten folgendes Ergebnis:

Gegenüber Originalanreiböl von Wessaling wird durch Straßenteer (mittelmäßig!) die Heiligung zum Absitzen im Ofen verringert, durch Brücker Teer (getopt 350°) sowie durch eine Mischung von Retzlechen Schieferöl + Steinkohlenteeröl (80:20) dagegen erhöht. In den beiden letzteren Fällen, d.h. bei starken Absätzen enthält das beim Ausbau aus dem Ofen isolierte Feststoffregorische kaviarähnliche Kalk- bzw. Kalk-Koks-Abscheidungen.

50%ige Neutralisation der Kohle durch Schwefelsäure bringt gegenüber unbehandelter Kohle anscheinend gewisse Vorteile (geringere Verschleißung, niedrigerer Asphaltsiegel), wobei in beiden Fällen 3% Bayermasse als Kontakt verwendet wurden.

50%ige Neutralisation durch Eisensulfat an Stelle von Schwefelsäure, wobei unter Weglassung der Bayermasse Gas Eisen als Kontakt diente, lieferte Zahlen, die zwischen denen der beiden vorhergenannten Versuche lagen. Teilweiser Ersatz des Eisensulfates durch Magnesiumsulfat gab gegenüber Eisensulfat nur eine geringe Verschleißverringern; die erhaltenen Zahlen waren anscheinend noch etwas besser als bei unbehandelter Kohle und Bayermasse als Kontakt.

Eine Verringerung der Absitzneigung durch die Neutralisation der Kohle mit H_2SO_4 oder $FeSO_4$ ist nach den Versuchen wahrscheinlich, wenn auch nicht eindeutig bewiesen.

Im Anschluß an die in Notiz 3 beschriebenen Versuche wurden noch weitere Versuche mit teilweise neutralisierter Kohle sowie mit getoptem Brücker Teer als Anreiböl durchgeführt und die Versuchsreihe mit Rheinischer Braunkohle im 1-Ltr.-Ofen ohne Rührer damit vorläufig abgeschlossen.

In einem Versuch (vgl. die folgende Tabelle) wurde das früher zur Neutralisation verwendete Eisensulfat durch eine Mischung von Eisensulfat und Magnesiumsulfat ersetzt, in einem Mischungsverhältnis, das einer 20%igen Neutralisation des Alkalis der Asche durch

1) Vgl. Notizen v. 14.7., 25.7., und 28.8.42 (Ber. 204541, 204781 und 205711)

Eisensulfat und einer 30%igen durch Magnesiumsulfat entsprach, insgesamt also wieder einer 50%igen Neutralisation. Zweck der Versuche war zu prüfen, ob die zur 50%igen Neutralisation erforderliche außerordentlich hohe Eisensulfatmenge ($7,5\% \text{ FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ auf Trockenkohle) teilweise durch ein anderes billiges und leicht zu beschaffendes Sulfat von gleichzeitig niedrigerem Metalläquivalentgewicht ersetzt werden könnte. Das Ergebnis des Versuches ist nur wenig schlechter als bei Neutralisation mit Eisensulfat allein (der Asphaltabbau ist anscheinend etwas schlechter und die Leistung etwas geringer). Die höhere Menge des Festansatzes im Ofen ist wohl auf Verkokung beim Durchgehen des Ofens zurückzuführen.

Ein Versuch mit unbehandelter Kohle, Bayermasse als Kontakt und Brüxer Teer $>350^\circ$ als Anreiböl, der wegen der leichten Spaltbarkeit des letzteren bei $0,3 \text{ mV}$ tieferer Temperatur gefahren wurde, ergab infolge der geringeren Viskosität des Anreiböls starkes Absitzen im Ofen, das zum vorzeitigen Abstellen desselben nötigte. Der Asphaltspiegel lag bei diesem Versuch relativ hoch. Bemerkenswerterweise wurden im Festen des Ofenansatzes wieder mikroskopische Kaviar-ähnliche Bildungen beobachtet, ähnlich wie bei dem allerersten Versuch mit einer Mischung von Steinkohlenteeröl und estnischen Schieferöl als Anreiböl, wobei ebenfalls starkes Absitzen eingetreten war.

Ein Versuch mit 50 % Eisensulfat-neutralisierter Kohle und Brüxer Teer $>350^\circ$ verlief hinsichtlich der Produktqualität ähnlich wie der zuvor beschriebenen Versuch. Die Neigung zum Absitzen war etwas schwächer, Kaviar-ähnliche Bildungen wurden nicht beobachtet, dagegen traten gegen Ende des Versuches im Abschläm Klebasphalte auf.

In der Tabelle 2 sind die sämtlichen Versuche mit Rheinische Braunkohle noch einmal zusammengestellt und zwar nach Serien geordnet: 1) Variation des Anreiböls, Bayermasse als Kontakt; 2) verschiedene Neutralisation der Kohle, verglichen mit unbehandelter Kohle; Anreiböl Rheinbraun;

3) wie 2), aber Brüxer Teer $>350^\circ$ als Anreiböl. Die allgemeinen Schlussfolgerungen aus dieser Gegenüberstellung sind eingangs in der Zusammenfassung bereits gezogen. Wegen der geringen Genauigkeit bzw. schlechten Reproduzierbarkeit der Versuche sind diese Ergebnisse nur mit einem gewissen Vorbehalt zu werten, indessen wäre ein Großversuch in Fesseling mit neutralisierter Kohle danach wünschenswert. Bei einem Zusatz von Brüxer Teer ist unbedingt darauf hinzuweisen, daß hierdurch die Absitzneigung vermutlich durch Herabsetzung der Viskosität des Ofeninhaltes erhöht wird, wodurch die von einer gleichzeitigen Durchsatzserhöhung zu erwartende Besserung des Absitzverhaltens überkompensiert werden könnte. Sollte ein Einsatz von Brüxer Teer in Fesseling doch in Frage kommen, so müßten noch weitere Versuche in größerem Maßstab durchgeführt werden.

Gemeinsam mit:

Dr. Donath
Dr. Schiffmann

gez. Reitz

Tabelle 1

Kohle	K 229	K 229 Gemischt mit 3% H ₂ O + 2,5% H ₂ SO ₄	K 229 Gemischt mit 7,5% FeSO ₄ + 7 H ₂ O ¹⁾
Anreibei.	P 1327 > 350	P 1525	P 1397 > 350
Kontakt	Bayernmesse		
Kohle : Anreibei.	40 : 60	45 : 55	40 : 60
Versuch vom	20.-23.8.1942	28.-31.8.1942	8.-14.9.1942
Betriebsstunden m. Brei	93	100	178
& Ansatz im Ofen (je Ltr. Ofen Vol. u. Tag)	67,5	66,5 ^{x)}	61
Produkt spez. Gew. / 20°	0,956 → 0,964	0,988 → 0,998	0,968 → 0,974 ²⁾
φ - 325	48,5 → 47,5	43 → 37,5	48 → 43,5
φ - 350	61,5 → 59	55 → 50	59 → 54
Abchlempi φ s-Asphalt	10,7 → 10,2	5,9 → 10,6	7,2 → 9,4
Leistung - 325°	0,32 → 0,30	0,28 → 0,22	0,36 → 0,30
Vergas./Leist. - 325°+Verg.	14/14,8	19,3/11,5	11,9/13,4
Bemerkungen	Wegen Druckdifferenz abgestellt. Kaviarähnliche Bildungen im Ofeneinsatz! Ansatz im Ofen unten	I) Ofen durchgegangen, Ansatz im oberen Teil des Ofens	Gegen Erde des Versuches. Auftreten von Kiebasphalten. Ansatz teils im unteren, teils im oberen Teil des Ofens.

1) Gew.% bezogen auf Trockenkohle, zur feuchten Kohle zugemischt, dann getrocknet.
 2) Analytische Daten nach etwa 50 bzw. 70 Betriebsstunden, Produktanfall ca. 10% höher als bei dem Vgl.-Versuch in der 1. Spalte.

Tabello 2

Übersicht über die Versuche.

Kohle	Anreibebel	Kontakt	5 Ansatz in Ofen je Tag u. Itr. Ofen- volumen	Vergas. a. Leistg. -325 Vergasg.	Leistung nach 50 100 Betr. Stdn.	Asphalt i. Gesamtschweröl 325 nach 50 100 Betr. Stdn.
Unbehandelt	Estn. Schieferöl + Steink. Teeröl 80:20	3% Bayermasse	(>200)	15,2	0,28	3,3
Unbehandelt	Anreibebel Wesseling	"	(200) 58 ^x	19,1(1 ¹)	0,24	6,0
Unbehandelt	Straßenteer	"	12	14,3	0,30	5
Unbehandelt	Brüher Teer >350°	"	68	14,4	0,31	8,0
Unbehandelt	Anreibebel Wesseling	3% Bayermasse	(200) 58 ^x	19,1(1 ¹)	0,24	6,0
50% neutralisiert mit FeSO ₄	"	"	35 ^x	15,1	0,25	3,0
"	"	7,5% FeSO ₄ · 7H ₂ O	14	17,0	0,29	3,3
"	"	3% FeSO ₄ · 7H ₂ O + 2% MgSO ₄	67 ^x	15,4	0,25	4,4
Unbehandelt	Brüher Teer >350°	3% Bayermasse	68	14,4	0,31	8,0
50% neutralisiert mit FeSO ₄	"	7,5% FeSO ₄ · 7H ₂ O	61	12,7	0,38	5,0

Anmerkungen: Sämtliche Versuche bei 24,5 mV außer den Versuchen mit Brüher Teer als Anreibebel, die wegen der leichten Abbaufähigkeit des letzteren bei 24,2 mV durchgeführt wurden.

- 1) Eine Kontrollbestimmung liegt in diesem Fall nicht vor.
- x) hinter der Menge des Ansatzes im Ofen bedeutet, daß der betreffende Wert im Vgl. mit den übrigen auf hoch ist, weil ein Teil des Ansatzes auf Koksbildung bei einem Durchgehen der Temperatur in der oberen Ofenhälfte zurückzuführen ist.

3.5.1944

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Vor einiger Zeit habe ich darauf hingewiesen, daß die Bildung von Kaviar im Kohleofen den Schluß zuläßt, daß der Wasserdampf unter den Verhältnissen, wie sie im Ofen herrschen, also ca 700 ata, 450°C, sich als Flüssigkeit verhält und anorganische Salze löst. Ich habe daran die Folgerung geknüpft, daß sich aus dieser Erkenntnis heraus Möglichkeiten ableiten lassen müßten, die Kaviarbildung überhaupt zu beseitigen. Diese Idee habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Müller von Blumencron am 17.2.1944 in Ludwigshafen den Mitarbeitern von Herrn Dir. Dr. Pier, Herrn Dr. Simon, Herrn Dr. Donath und Herrn Dr. Rank vorgetragen, worauf anschließend noch kurz Herrn Dir. Dr. Pier persönlich berichtet wurde. Mußte ich mich bei dieser ersten Besprechung mehr auf analoge Erscheinungen, z.B. aus dem Dampfturbinenbetrieb, wie Verkieselung von Turbinenschaufeln oder der Geologie, Entstehung von Quarzgängen usw. stützen, so konnte ich mittlerweile feststellen, daß auf diesem Gebiet bereits einige Veröffentlichungen vorliegen.-

So hat auf der Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft am 25./26. Oktober 1940 bereits Herr Prof. Dr. Otto Fuchs über Arbeiten berichtet, die von ihm zusammen mit Dr. F. Spillner im Chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt ausgeführt wurden. Der Vortrag ist in der Zeitschrift für Elektrochemie 1941, Seite 101, veröffentlicht, ein weiterer Aufsatz von Dr. Spillner in der Chem. Fabrik 1940, Seite 405. In diesen beiden Arbeiten sind Zahlen über die Löslichkeit einiger Salze (BaCl, KCl, NaSO₄ und NaOH) in Wasserdampf bei hohen Drücken und Temperaturen angegeben. Leider hören die Messungen etwa im Gebiete des kritischen Druckes auf. Die Ergebnisse besagen aber, daß hochgespannter Wasserdampf anorganische Salze in ziemlicher Konzentration echt löst. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Druck stark zu. Es ist daher anzunehmen, daß bei den Verhältnissen, wie sie in unseren Hydrieröfen herrschen, eine noch höhere Löslichkeit besteht.-

Wasser ist genug im Ofen vorhanden, da mit 1 Tonne TBK 60 kg Wasser auf 50 kg Aschebestandteile in den Ofen kommen und weiteres Wasser durch den Abbau von Sauerstoffverbindungen durch den Wasser-

102516

stoff entsteht, neben dem Wasser, das zusätzlich in die Kammer gefahren wird. Wenn die Löslichkeiten der in Frage kommenden Salze bei den Kammerverhältnissen bekannt sind, müßte es möglich sein, durch irgendwelche Zusätze die Bildung von Kaviar überhaupt zu verhüten. Bei Umsetzungen in wässriger Phase bei gewöhnlichem Druck, bei denen ein Salz in groben Kristallen ausfallen soll, wird häufig beobachtet, daß durch irgendwelche Umstände, starke Bewegung, Zusatz eines weiteren Salzes usw. die Ausfällung in unerwünscht klein kristalliner Form erfolgt. Vielleicht läßt sich auf eine solche Weise erreichen, daß der Kaviar in Form eines feinen unschädlichen Schlammes anfällt. Die in dem Ofen vorhandene starke Bewegung hat allerdings dies nicht erreicht.-

Im übrigen wurde festgestellt, daß, wenn man einen Ofen erkalten läßt, sich die Ascheteile in der wässrigen Phase fanden. Es ist also die Annahme berechtigt, daß man sich die Salzumsetzungen in der wässrigen Phase als ziemlich unbeeinflusst von der Ölphase vorstellen kann, bis auf das Einwirken von CO_2 .

Herr Dr. Rank berichtet, daß er mit unserer Kohle und 4,5 % Ferrosulfat und 4,5 % Ammonsulfat als Kontakt echten Kaviar im Versuchsofen erzeugt habe von bis zu 0,4 mm Größe. Der Kern waren Sandsplitter. Der Kaviar bestand aber im Gegensatz zu unserem nicht aus CaCO_3 , sondern aus wenig Kalk, mehr Eisen und Tonerde. Die mechanische Abführung des Kaviars durch Ofeneinsentsandung genügt nicht, da sich bei uns schon in den Haarnadelrohren des Gasvorheizers Salzkrusten aus CaCO_3 bilden, die ebenso zu Störungen führen werden. Am störendsten sind allerdings größere Ansammlungen von Kaviar im Ofen, die bei Temperatursteigerungen durch Verkokung des dazwischen befindlichen Öles zusammensintern und damit den Reaktionsraum verringern und evtl. den Durchgang verengen. Aus diesem Grunde ist die Vermeidung von Kaviar wichtig und es ist wünschenswert, die Löslichkeiten der in Frage kommenden Salze im Wasserdampf bei den hohen Drucken und Temperaturen zu erforschen. Die Ergebnisse solcher Forschungsarbeiten hätten nicht nur für die Hydrierung Interesse, sondern wie man sieht, auch für das Hochdruckdampfkesselwesen. Vielleicht lassen sich auch bekannte Reaktionen der anorganischen Chemie unter Druck leichter lösen, nachdem jetzt die Hochdrucktechnik in der Lage ist, die dazu nötigen Apparaturen zu liefern. Die Ergebnisse dürften also allgemeinem Interesse begegnen.-

gez. Moll

450

Kontaktversuche mit Scholvenener Kohle im Drehautoklaven.

Die Versuche wurden im Zusammenhang mit dem Ersatz des Zinns in Scholven durch weniger oder nicht bewirtschaftete Metalle ausgeführt. Außerdem sollte versucht werden, das ebenfalls in gleichbleibender Qualität schwer zu beschaffende Ammonchlorid durch eine stickstofffreie Chlorverbindung zu ersetzen. Da Schwefelchlorür in den für Scholven benötigten Mengen ohne Schwierigkeiten beschafft werden kann und Schwefel im Schwefelchlorür gegenüber Ammonchlorid eher noch eine zusätzliche katalytische Wirkung besitzt, wurden die Versuche auch mit Schwefelchlorür gefahren.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt und haben folgendes ergeben:

Die Unterschiede zwischen Ammonchlorid und Schwefelchlorür sind gering. Bei gleicher Versuchstemperatur dürfte bei Eisen- und Zinkkontakten Schwefelchlorür besonders hinsichtlich Asphaltreduktion etwas günstiger sein als NH_4Cl . 0,06 % Zinnoxalat kommt in der Wirkung praktisch gleich 1,2 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lab. aufgetränkt + 0,3 % Zinkoxalat. Der Abbau ist mit dem Zinkkontakt etwas geringer, und die Vergasung etwas höher, dafür die Asphaltreduktion und Spaltung etwas besser; 0,6 % Zinkstaub anstelle von 0,3 Zinkoxalat gibt höhere Vergasung. 0,5 gefälltes Eisensulfid war mit Schwefelchlorür etwas günstiger als mit Ammonchlorid und kommt Zinnoxalat + Chlor praktisch gleich. 0,3% Antimonpentasulfid gab deutlich höheren Asphalt und höhere Vergasung als die übrigen Kontakte. Das hohe spez. Gewicht des Rückstandes läßt auf eine polymerisierende oder dehydrierende Wirkung dieses Kontaktes schließen.

gez. Graßl

Gemeinsam mit:

Dr. Rotter

" Schiffmann

Kontaktsveranone mit Zweckelkohle (K 1216v.8.9.42) bei ca 340 atm.

Anheizzeit: 3 Stunden; Reaktionszeit 3 Stunden; Füllungsgrad ca 10 %.

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

Katalysator	0,06 % SnO ₂ + 0,75% Chlor NH ₄ Cl S ₂ O ₁₂	1,2% FeSO ₄ ·7H ₂ O lab. aufgetränkt + 0,3% Zinkoxalat + 0,75% Chlor NH ₄ Cl S ₂ O ₁₂	1,2% FeSO ₄ ·7H ₂ O lab. aufgetränkt + 0,6% Zinkoxalat + 0,75% Chlor NH ₄ Cl S ₂ O ₁₂	1,2% FeSO ₄ ·7H ₂ O lab. aufgetränkt + 0,5% FeS gefallt + 0,75% Chlor NH ₄ Cl S ₂ O ₁₂	1,2% FeSO ₄ ·7H ₂ O lab. aufgetränkt + 0,3% SnO ₂ + 0,75% Chlor NH ₄ Cl
Chlorzugabe als					
Reinkohleabbau	95,2	94	94,6	97,0	95,3
Spez. Gew. v. Öl/200	1,042	1,022	1,052	1,056	1,080
s-Asphalt 1. Öl	4,1	3,2	4,2	4,3	6,1
s-Asphalt 1. Schwefel	6,1	5,1	6,5	6,4	8,8
Neubildung bis 325°	81	97,4	86	82	80
Vergasung a. Neubildg. -325° + Vergasung	13,1	15,5	18,3	17,09	20
Spez. Gew. v. RU-325°	1,058	1,060	1,074	1,062	1,110
Temperatur	23,5	23,6	23,5	23,4-5	23,5-6

29. 10. 1942. Gr/Mf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Ples

Hydrierergebnisse mit oberschlesischen Kohleproben
der Radzionkaugrube im Drehautoklaven.

Wir erhielten vom Steinkohlebergwerk Radzionkaugrube am 29.6.42 eine ca. 50 kg Durchschnittsprobe 0-80 mm der Radzionkaugrube und am 31.7.42 von der Materialienverwaltung Preußengrube:

- a) ca. 17 kg Feinkohle 0,5 - 10 mm der Radzionkaugrube
- b) ca. 33 kg Grobkohle 10 - 68 mm der Radzionkaugrube.

Die Durchschnittsprobe 0-80 mm hatte im Anlieferungszustand 16,4 % Asche in Trockenkohle und wurde mit Schwefelösung im Laboratorium auf ca. 7 % Asche entascht. Dabei wurden 61 % entaschte Kohle erhalten.

Die beiden anderen Proben (Feinkohle und Grobkohle) hatten im Anlieferungszustand 4,2 bzw. 4,9 % Asche und wurden ohne weitere Behandlung hydriert.

Die analytischen Untersuchungen dieser Kohlen enthält Tab. 1 im Vergleich zur Durchschnittsprobe aus Beuthen- und Heinitzgrube (K 1242 v. 28.4.41).

Die entaschte Radzionkawkohle gleicht in der Elementaranalyse sehr der Vergleichskohle K 1242. Lediglich der dispon. Wasserstoff ist zum Teil durch den geringeren Stickstoffgehalt dieser Kohle höher als bei K 1242. Die beiden von der Materialienverwaltung Preußengrube erhaltenen Kohlen liegen im C-Gehalt wesentlich niedriger und im Sauerstoffgehalt deutlich höher als die Durchschnittsprobe. Möglicherweise haben diese Proben bei der von der Preußengrube durchgeführten Aufbereitung, vielleicht durch Oxydation eine Veränderung erlitten. Auffallend ist der höhere Chlorgehalt der Grob- und Feinkohle im Vergleich zur Durchschnittsprobe K 1252.

Die Hydrierergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten und haben folgendes ergeben:

Sowohl die Durchschnittsprobe als auch die Grob- und Feinkohle sind nach den im Autoklaven erhaltenen Daten für die Hydrierung geeignet. Die auf 7 % entaschte Durchschnittsprobe gibt in Abbau, Spaltung und Asphaltgehalt fast gleichen, in Vergasung etwas höheren Wert als die Vergleichskohle K 1242. Zwischen Fein- und Grobkohle sind nur geringe Unterschiede gefunden worden. Die Feinkohle gab etwas günstigeren Abbau, andererseits etwas höheren Asphalt und auch höhere Vergasung als die Grobkohle. Die Mittelwerte der Fein- und Grobkohle liegen etwa wie bei der Durchschnittsprobe (K 1252). Ein Hydrierversuch mit einem technisch in Betracht kommenden Mischungsverhältnis fein : grob (17 : 33) gab Zahlen, die näher bei den mit der Feinkohle erhaltenen liegen.

Gemeinsam mit:
Dr. Schiffmann,
" Rotter,
" Lemme.

gez. Graßl

2 Anlagen.

453

Analytische Daten von Kohleproben der Radzionkaugrube.

Tabelle 1.

Kohle	Radzionkaugrube K 1252					Zum Vergleich K 1242 v. 28.4. 41 Beuthen +Heinitz grube Durch- schn.-Probe f. Ka 804
	v. 29. 6. 42 original	lab.ent- ascht	v. 31.7. 42 fein	v. 31.7. 42 grob	v. 31.7. 42 fein + grob 17 : 33 gemischt	
% Asche i.F.K.	16,40	6,99	4,23	4,89	4,81	4,88
Alkalität (g H ₂ SO ₄)	29,7	—	13,7	19,2	—	17,7
<u>Elementaranalyse:</u> <u>a.R.Kohle:</u>						
% C	80,13	81,40	78,94	79,06	79,19	81,96
H	4,70	5,24	4,90	4,70	4,56	5,04
O	12,60	12,08	14,35	14,41	14,54	11,03
N	1,15	0,66	1,29	1,36	1,38	1,67
S fl.	1,39	0,56	0,41	0,34	0,30	0,29
S ges.	1,32	0,60	0,55	0,65	0,60	0,66
Cl	0,038	0,059	0,11	0,14	—	0,014
% Fluchtiges	36,65	37,49	37,02	37,41	—	37,09
H disponibel	3,73	4,38	3,48	3,26	3,12	3,97
<u>Schwelanalyse a.R.K.</u>						
% Koks	77,65	75,38	75,64	75,72	—	77,59
% Urteer	8,01	12,46	8,41	9,62	—	13,76 ?
<u>Analyse d. Asche:</u>						
SiO ₂	40,53	46,93	29,89	24,10	—	32,65
Fe ₂ O ₃	10,20	2,96	7,99	11,76	—	10,36
Al ₂ O ₃	26,78	37,99	31,31	24,97	—	28,11
CaO	6,37	2,71	10,34	13,11	—	9,47
MgO	3,90	1,29	4,47	5,32	—	4,94
K ₂ O)	3,05	0,88	1,75	1,13	—	1,71
Na ₂ O)		1,50				
SO ₃	7,55	2,99	1,02	16,67	—	10,25
P ₂ O ₅	0,21	2,05	1,38	1,38	—	0,89
TiO ₂	1,10	—	—	0,74	—	1,27

Notiz.

Zurück an
Vorzimmer Dr. Dr. Plet.

Zur Kaviarbildung: Versuche mit rheinischer Braunkohle im 10 l-Ofen

Die bisherigen teilweise im Anhang näher beschriebenen Versuche mit rheinischer Braunkohle lassen bezüglich der Kaviarbildung folgendes erkennen:

- 1) Eine Kaviarbildung aus rheinischer Braunkohle ist auch im 10 l-Ofen mit Rührer und ohne Entsendung festzustellen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, durch Versuche in diesem Ofensystem die Bildung und Verhütung der kaviarartigen Erscheinungen zu studieren. Zum Unterschied gegen die Großapparatur entstehen im 10 l-Ofen Mikro-kaviarformen von 40 - 300 μ Durchmesser, die nicht strenge Kugelform aufweisen. Wie im Großen treten sie als Einzelkörner und im Koks eingebackten auf und zeigen deutlich erkennbare Schichtenbildung. Mikroskopisch sind C_2 , CO_2 und SiO_2 erkennbar.
- 2) Wie Versuche im 10 l-Ofen mit Bleifussentladung gezeigt haben, lässt sich auch unter ungünstigsten Bedingungen (geringer Durchsatz, geringe Gasmenge) eine Kaviarbildung auch bei rheinischer Braunkohle dann restlos verhüten, wenn die Ofenentladung richtig durchgeführt wird.
- 3) Ein Zusatz von Strassenteer zur Kohle verhütet wahrscheinlich die Kaviarbildung nicht restlos. Man kann aber annehmen, (vgl. dazu frühere Versuche von Dr. Krönig mit Bayermasse bei 600 atm, in denen nach rund 770 Std. der Ofenrührer aufgestossen war, während hier keine derartige Störung in insgesamt 940 Std. auftrat), dass durch das Dickerwerden des Ofeninhaltes das Zuwachsen des Ofens verzögert wird. Bei unseren Versuchen wäre wahrscheinlich die Wirkung des Strassenteerzusatzes noch deutlicher in Erscheinung getreten, wenn nicht zwischendurch ohne ihn gefahren worden wäre.
- 4) Auch ein Zusatz von $FeSO_4$ in der Menge, dass die Alkalität der Kohle zu 50 % aufgehoben wird, anstelle der Bayermasse bewirkt keine Verhütung der Kaviarbildung. Dass er die Kaviarbildung hemmt, lässt sich zwar vermuten, ist jedoch durch den Versuch nicht bündig bewiesen.
- 5) Eine dünnere Anreibeung (Kohle : Anreibeöl = 35:65 gegen normal 45:55) scheint das Kaviarabsitzen bedeutend zu beschleunigen. Daraus ist zu schließen, dass auch das Einfahren von viel Kühlöl in den Ofen, wie es in Wesseling zeitweise geübt wurde, in der gleichen Richtung wirkt.

- 6) Ist bereits Kaviarbildung eingetreten, so führt eine verhältnismässig geringe Temperaturerhöhung (rund 1 MV) zu einem schussweisen Herüberschwemmen von Kaviarkörnern durch den eingedickten Ofeninhalt in den Abscheider, wodurch die Abschlammentile verstopft werden. Dies bestätigt die besondere Bedeutung, die der Tragfähigkeit des Ofeninhalts bei fehlender oder ungenügender Entsandung zukommt.

Gemeinsam mit Dr. Lemme

gez. Leonhardt

gez. Hupfer

Anhang

Versuchsverlauf und Ausbaubefunde

I. Versuch. Rheinische Braunkohle wurde zusammen mit Strassenteer im Verhältnis 75:25 auf Bi + Mi gefahren. Kontakte: 6 % Bayermasse, 2 % Schwefel. Anreibung: Kohle : Anreibe-31 : Strassenteer = 45 : 40 : 15. Gas: 3 X. Ofentemperatur max. 25 MV.

Beginn 24.7.42. Ab 16.8. (nach 23 Tagen) ohne Strassenteer gefahren. Anreibung: 45 : 55. Ab 24.8. (nach weiteren 9 Tagen) wieder mit Strassenteer im alten Anreibe-Verhältnis. Am 28.8. Ofen zeitweilig hoch auf 26,2. Verstopfung sämtlicher Abschlammlleitungen, durch Spülen und Ventilauswechslung behoben. Am 31.8. (nach 6 Tagen wieder mit Strassenteer) wurde die Temperatur wegen Fehlanzeige des Millivoltmeters zu hoch gefahren. Es trat Verstopfung der Abschlammentile ein; gleichzeitig stiess der Ofenrührer auf. Diese Störung wurde zeitweise durch Ölfahren behoben. Beim Wiederfahren mit Kohlebrei drehte sich der Ofenrührer nicht mehr. Es wurde deshalb kaltgefahren. Die Entschlammung ging schlecht infolge Verstopfung der Ofenabschlammentile.

Gesamtfahrzeit von Versuch I: 936 Std., davon 192-Std. ohne Strassenteer.

Ausbaubefund: Geringe Menge weichen Drecks im unteren Ofendeckel. Daraus Mikrokaviar isoliert, bestehend aus glatten abgerundeten Körnchen, deren Hauptmenge als Rückstand auf dem 900er Sieb anfällt. (51,4 % Asche). Mittlerer Durchmesser 0,2 - 0,3 mm (s. Aufnahmen). Bild 1. Die Körnchen enthalten im Inneren Kalk und Kieselsäure. Nach dem Glühen hinterbleiben weissliche bis gelbliche Körner, durchsetzt mit mehr oder weniger viel Fe_2O_3 . Der Ofenrührer war normal verkrustet. Die Krusten enthielten gleichfalls Kalk.

II. Versuch. Rheinische Braunkohle mit trocken zugemischtem Fe SO₄ in Menge von 7,5 %. Dazu 1 % Schwefel. Anreibung = 45:55. Abschlammrückführung = 1:0,3. Ofentemperatur: 24,5 - 24,8 MV.

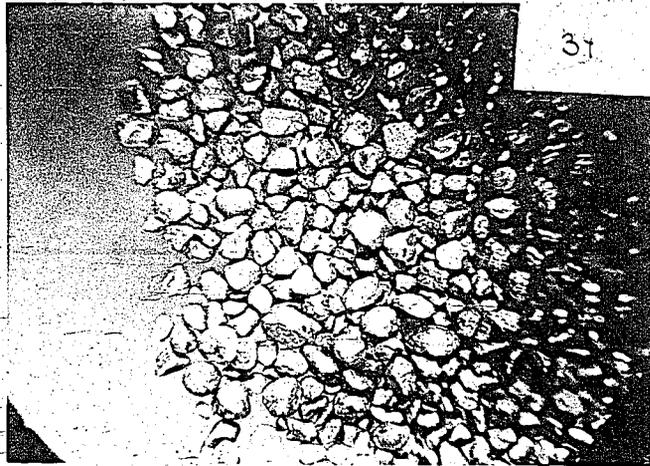
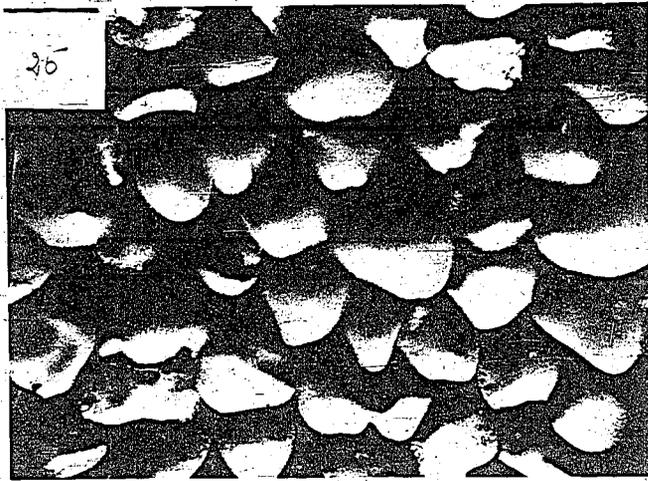
Beginn 8.9.42. 29.9. (am 22. Tag) Wegen Reparatur am Abscheiderrührer kaltgefahren. Die Entschlammung ging gut. Der Ofen war der Abschlammmenge nach weitgehend sauber. Das Feste des Abschlamms enthielt Mikrokaviar, der durch das 900er Sieb durchging (Durchmesser unter 200 μ). 1.10. Wiederfahren mit Kohlebrei. Ab 9.10. Anreibung = 35 : 65. 12.10. Die Abschlammentile verstopfen sich, da infolge einer Instrumentenstörung zu hohe Temperatur gefahren worden war. Bereits vor dieser Störung hatte der Ofenrührer etwas Widerstand, er kratzte an der Ofenwand.

Ab 13.10. mehr oder weniger starkes Anstossen des Ofenrührers.
20.10. Zur Beendigung des Versuches kaltgefahren. Das Entschlammn ging nicht, da Ofenabschlammleitung und -Ventile 2 - 4 verstopft. Gleichzeitig riss die Kette vom Ofenrührer.

Gesamtfahrzeit von Versuch II: 1032 Std., davon die letzten 528 Std. bei der stärkeren Verdünnung.

Ausbaubefund: Druck aus Ventilen und Abschlammleitung, enthielt besonders feinen Mikrokvlar als Rückstand auf dem 16000er Maschensieb und zwar 87,5 % mit Durchmesser 200 - 88, Rest 88 - 40. Der Durchgang durch das 16000er Sieb, der eine etwas geringere Menge als der Rückstand ausmacht, liess keinen Kaviar erkennen. Der Mikrokvlar enthielt 95,6 % Asche. Weitere Merkmale: glatte Körner (s. Bild 2), beim Zerdrücken keine weissen Kalkabscheidungen feststellbar; mit HCl starke Entwicklung von CO₂ und H₂S. Der grössere Teil hinterbleibt als Koksbrocken. Außerdem war der Kaviar vermischt mit SiO₂ in etwa gleicher Menge.

Im unteren Ofendeckel und im Druckrohr des Ofens unten fand sich ein grauschwarzer ziemlich fester Ansatz in Menge von rd. 380 g. Die untere Zackenkronen des Rührers war abgebrochen. Auch diese Ansätze enthielten in grosser Menge eingebackenen Kaviar, dessen Körner zum Unterschied von denen aus der Abschlammleitung ungleichmässiger in Grösse und Bau waren und eine rauhe Oberfläche aus blasigem Koks aufwiesen (Bild 3). Bild 4 zeigt einen Reliefschliff des Kaviars eingebaut in Zement.



— KUMAR AND ANJANA, 1967 — PLATE 10. 12 X 50

56



21.10.32 x 50



Revised Report on the Investigation of the O.P. 495 on 11.10.32
Revised Report on the Investigation of the O.P. 495 on 11.10.32

40

Hochdruckversuche
Lu 558

3.11.42 Rk/Pf.

Sumpphase - Ausgangsprodukte.

Rohstoff	Kokerei- teer	Steinkohle	Braunkohle bitumenarm	Erdöl- Krackrück- stand	Braunkohle bitumen- reich	Braunkohle- schwelteer	Erdöl- asphalt- basisch
Elementaranalyse: % C	88,42	82,93	68,72	85,92	71,9	83,41	84,6
% H	6,01	5,28	4,87	9,98	5,3	10,79	10,8
% O	4,28	9,21	25,16	1,37	16,3	3,53	0,5
% N	0,91	1,48	0,74	0,09	0,6	0,28	0,4
% S	0,38	1,10	0,51	2,64	5,9	1,99	3,7
g H / 100 C	6,8	6,37	7,08	11,6	7,4	12,9	12,8

403

20776

Zurück an
Vorzimmer Dr. Dr. Pier

222

hochdruckversuche
Lu 558

3.11.1942. Ra/Pf.

Eigenschaften von Sumpfphaseprodukten aus verschiedenen Rohstoffen
(Fahrweise auf 100 % Benzin + Mittelöl im Anfall)

a) Mittelöle

Rohstoff	Kokereiteer	Steinkohle	Braunkohle bitumenarm	Erdölkrack- rückstand	Braunkohle bitumen- reich	Braunkohlen- schwelteer	Erdöl asphaltbas
spez. Gewicht / 20°	0,988	0,974	0,960	0,907	0,900	0,889	0,876
% Phenole	2,5	15,3	20,1	0	13	0,6	Spuren
Elementaranalyse % C	88,51	87,28	85,60	87,00	85,7	87,45	87,4
% H	8,95	9,54	9,80	11,07	10,6	11,81	12,0
% O	1,82	3,08	4,00	1,14	2,7	0,37	} 0,94
% N	0,66	1,06	0,50	0,16	0,6	0,20	
% S	0,06	0,04	0,10	0,63	0,4	0,17	
g H/100 C	10,12	10,93	11,42	12,72	12,4	13,5	13,7
A.P. des phenolfreien Öles	< -25°	-20°	+ 13°	+ 27,7°	+ 34°	+ 41,0°	+ 41°

b) Schweröle

Rohstoff	Kokerei- teer	Steinkohle	Braunkohle bitumenarm	Erdölkrack- rückstand	Braunkohle bitumenreich	Braunkohlen- schwelteer	Erdöl asphaltbas
spez. Gewicht / 50°	1,053	1,038	1,030	0,994	--	0,925	--
Elementaranalyse: % C	90,71	89,27	88,62	88,62	88,0	88,47	87,8
% H	7,46	8,26	8,40	9,46	9,7	10,78	9,9
% O	1,10	1,64	2,62	0,64	0,9	0,38	0,2
% N	0,61	0,77	0,28	0,12	0,6	0,12	0,6
% S	0,12	0,06	0,08	1,16	0,8	0,25	1,6
g H / 100 C	8,22	9,25	9,46	10,67	11,0	12,18	11,3

Eigenschaften von Sumpfphaseprodukten
einer Gasflammkohle bei verschiedenen Fahrweisen.

a) Mittelöle

Fahrweise: Anfall	100 % Benzin+Mittelöl	35 % Schweröl	50 % Schweröl	Mittelöl+Bitumen ₁₎ 70°Schmelzpkt.	Mittelöl+Bitumen ₂₎ 100°Schmelzpkt.
spezifisches Gew./20°	0,979	0,973	0,964	1,006	1,012
% Phenole	12,8	15,0	15,5	11,6	8,6
Elementaranalyse: % C	87,08	86,68	86,54	88,91 ?	88,90
H	9,66	9,42	9,57	7,49	7,32
O	2,59	3,58	3,28	2,96	2,52
N	0,64	0,30	0,60	0,45	0,59
S	0,03	0,02	0,01	0,19	0,17
gH/100 C	11,08	10,86	11,0	8,42	8,80
A.P. des phenolfreien Öles	-29°	-25,6°	-24°	-43,5	-43,3

b) Schweröle bzw. Bitumina.

Fahrweise: Anfall	100% Benzin+Mittelöl	35 % Schweröl	50 % Schweröl	Mittelöl+Bitumen ₁₎ m.70°Schmelzpkt.	Mittelöl+Bitumen ₂₎ m.100° Schmelzpkt.
Spezifisches Gew./50°	1,042	1,052	1,052	88,87	88,79
Elementaranalyse: % C	89,58	89,37	89,02	5,53	5,72
H	8,22	7,93	8,21	5,41	3,94
O	1,46	2,09	2,32	0,06	1,39
N	0,71	0,59	0,42	0,13	0,17
S	0,03	0,02	0,03	6,22	6,5
gH / 100 C	9,18	8,87	9,25		

- 1) 700 atm extrahierende Hydrierung.
2) 300 atm extrahierende Hydrierung.

3. November 1942.

Herrn

Direktor Dr. Paul D a m m ,
Sudetenländische Treibstoffwerke
Aktiengesellschaft,

Oberleutensdorf/Kr. Brün

Sehr geehrter Herr Dr. Damm!

Entschuldigen Sie, wenn ich infolge häufiger Abwesenheit von Ludwigshafen erst heute zur Beantwortung Ihres Schreibens vom 2.10.1942 komme.

Sie wissen, dass es nicht leicht ist, auf die Frage nach der Hydrierfähigkeit von Braun- und Steinkohlen eine einfache Antwort zu geben. Es sind immer wieder Ausnahmen und Abweichungen möglich, doch will ich im folgenden versuchen, zusammenfassend ein kurzes Bild über die Forderungen zu geben, die wir heute an deutsche Hydrierkohlen stellen.

Was die Braunkohlen anbetrifft, so wird ihre Hydrierfähigkeit im wesentlichen nur durch den Aschengehalt beschränkt. Ein niedriger Aschengehalt ist im allgemeinen günstig, ein hoher Aschengehalt führt bei der Hydrierung zu grossen Abschlamms- und Schleuderrückstandsmengen und bedingt Verluste bei der Gewinnung des Öles in der Schwelerei.

Als für die Hydrierung gut geeignete Braunkohlen sehen wir heute in Mitteldeutschland Kohlen mit einem Aschengehalt bis zu 15% Asche, bezogen auf TBK, an, während wir Kohlen mit einem Aschengehalt bis zu 18% bezogen auf TBK, auch noch als geeignete Hydrierkohlen betrachten. Die rheinische Braunkohle wird mit einem Aschengehalt von etwa 7% verarbeitet. Es kommt nicht allein auf die absolute Höhe des Aschengehaltes an, sondern auch darauf, ob sich gewisse Anteile, wie Sand und anderes, in oder vor dem Hochdruckofen entfernen lassen oder ob Aschebestandteile besondere chemische Massnahmen, z.B. Neutralisation erfordern.

870270
*) Kupfen mit starkem Kupfergehalt (alkali o. Erdsulfid) vermeiden.
z.B.) die Kupfer für die Kupfererzeugung.

465

- 2 -

Andere Anforderungen als die an den Aschegehalt müssen wir an Braunkohlen nicht stellen. Wenn man die Wahl hat, wählt man Braunkohlen mit nicht zu hohem Sauerstoffgehalt, weil dieser bei der Aufheizung des Kohlebreis gewisse Vorsichtsmaßnahmen erforderlich macht; ausserdem ist bei sauerstoffreichen Kohlen naturgemäss die Ausbeute kleiner.

Anders ist die Lage bei den Steinkohlen. Hier sind im allgemeinen die Flamm- und Gasflammkohlen die hydrierfähigsten Kohlen, während die Gaskohlen als für die Hydrierung noch geeignet anzusprechen sind.

Die Steinkohlen gleichen Kohlenstoffgehaltes der verschiedenen Kohlenreviere Ruhrgebiet, Oberschlesien und Saar verhalten sich in der Hydrierfähigkeit verschieden, sodass sich für die Bedingung gleich guter Hydrierbarkeit wechselnde Anforderungen herausgeschält haben. Eine gut geeignete Ruhrkohle soll einen Kohlenstoffgehalt von unter 82-83, höchstens 84 % und einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von über 37 % haben. Ruhrkohlen mit bis zu 87 % Kohlenstoff und über 30 % flüchtigen Bestandteilen haben sich als noch geeignet für die Hydrierung erwiesen, müssen aber von Fall zu Fall geprüft werden.

Für die Kohlen des Oberschlesischen Reviers sind die Gehalte für eine gute Hydrierkohle durch folgende Werte begrenzt: Kohlenstoffgehalt unter 82,5 % und Gehalt an flüchtigen Bestandteilen über 37 %. Eine noch geeignete Hydrierkohle hatte bei einem Gehalt an Kohlenstoff bis zu 85 % flüchtige Anteile über 35 %.

Eine gut geeignete Saarkohle hat einen Kohlenstoffgehalt unter 83 % und über 37 % flüchtige Anteile. Kohlen mit unter 86 % Kohlenstoff und über 35 % flüchtigen Anteilen waren noch für die Hydrierung geeignet.

Der Aschegehalt der in der Hydrierung zu verarbeitenden Steinkohlen soll möglichst niedrig gehalten werden; zweckmässig soll die Steinkohle durch Aufbereitung auf unter 4 % Asche, bezogen auf Trockenkohle, gebracht werden. Ähnlich wie bei der Braunkohle bedeutet jedes Prozent mehr Asche Ölverluste in der Rückstandsaufarbeitung. Die Kosten der Entaschung vor der

Hydrierung und die Kosten der Ascheabtrennung in der Rückstandsaufarbeitung müssen gegeneinander abgewogen werden.

Bezüglich der Körnung stellt die Hydrierung keine Forderungen, da die Kohle in fein gemahlener Form, mit Öl angepastet verarbeitet wird. Wir können die jeweils am günstigsten verfügbare Kohlekörnung abnehmen.

Bei der Beurteilung der Kohlen sind noch petrographische Gesichtspunkte zu berücksichtigen; Holzgehalt in der Braunkohle und Fusitgehalt in der Steinkohle sind ungünstig für die Hydrierung.

Ich hoffe, Ihnen ungefähr ein Bild über die Anforderungen an brauchbare Hydrierkohlen gegeben zu haben. Es liegt in der Sache, dass diese Hinweise keine allgemeine Gültigkeit haben können und dass z.B. mit Fortschritten oder Änderungen des Verfahrens auch geringere oder schärfere Forderungen an die Hydrierkohlen gestellt werden müssen.

Mit freundlichen Grüßen und

Heil Hitler!
Ihr ergebener

gez. M. Pier

267

23. Juni 1941 Do/Py

Betr. Sumpfphasekontakte.

(Zusammenstellung Grassl u. v. Hartmann/Rupfer
vom 21.6.1941)

Nach den Drehautoklavenversuchen werden Grude-Eisenkontakte durch Zusatz von FeF_3 deutlich verbessert, so dass es lohnend erscheint, einen derartigen Kontakt (evtl. mit etwas ZnS , das auch günstig wirkt) im 10 Liter Ofen zu prüfen.

Für die Hydrierung von Pech in technischen Anlagen ist der jetzige Grude-Eisen-Kontakt nach 10 Liter-Ofen-Versuchen immerhin so gut, dass bei Anwendung in gleicher Menge in der Hydrierung keine Schwierigkeiten zu erwarten sind. Lediglich eine Erhöhung der Abschamm-Menge und eine kleine Erhöhung der Vergasung dürften eintreten. Die Produktionsminderung durch erhöhte Vergasung wird etwa 1 % durch mehr Abschamm etwa 1-3 % betragen. Eine Verbesserung dieser Zahlen ist durch Zusatz von Chlor möglich. Dieser ist bei den jetzigen Materialverhältnissen und ohne Neutralisation nicht zu empfehlen. Auch bei Anwendung des eingangs erwähnten fluorhaltigen Kontaktes dürfte eine Verbesserung bis nahe an die Werte mit Molybdän-Kontakt heran möglich sein.

gez. Donath

23. Juni 1941 Ps/R

Stellungnahme zu den Berichten Gr/Kl
23.6. und v.Btm/R 21.6.1941 über
Sumpfphasekontakte.

Da Chlor der einzige molybdänfreie Kontakt ist, der keine Aschevermehrung bringt, und da bei Chlor als Zugabe zu einer ganzen Anzahl mittelmässiger Kontakte gute Ergebnisse zu erwarten sind, sollte m.v.E. erneut geprüft werden, ob Chlor nicht doch als Kontakt oder Kontaktkomponente eingesetzt werden kann.

gez. Peters

7/8/41

Zum Bericht vom 21.6.41 (Dr. von Hartmann).

- 1.) Grude-Mo-Kontakt lässt sich durch Grude-Eisen- bzw. Grude-Eisen-Titan- bzw. Grude-Eisen-Titan-Chlor-Kontakt ersetzen. Mit letzterem erzielt man die gleichen Ergebnisse wie mit Grude-Mo bei Erhöhung der Kontakt-Menge um 50 % und Zugabe von 8 kg Cl₂ je t Frischöl. Die preisliche Auswirkung ist:

12 kg Grude-Mo pro t Ölgewinn	RM 4.-
17,5 kg Grude-Fe + Ti pro t Ölgewinn	RM 4,40
10 " Chlor " " " "	" 1,10

Mithin Erhöhung des Anfallpreises um RM 1,50 pro t Ölgew.

- 2.) Wo Chloreinspritzung nicht möglich ist, könnte an höhere Kontakt-Mengen gedacht werden. Die preisliche Auswirkung ist:

1 % Grude-Mo	= 4.-	pro t Ölgewinn
3 % Grude-Fe-Ti	= 8,80	" " "

Mithin Erhöhung des Anfallpreises um RM 4,80 pro t Ölgew.

- 3.) Wo eine Erhöhung der Kontaktmenge wegen Verwendung des Abschlammes nicht möglich ist, müsste geringerer Festeabbau, d.h. Erhöhung des Einsatzes in die Schwelerei um etwa 70 % in Kauf genommen werden.

Die preisliche Auswirkung ist bei 13.- je t Schwelerei-Einsatz:

Grude-Mo	Grude-Fe-Ti
z.B. pro t Ölgew. 0,082 t Abschlamme	0,143 t Abschl. z. Schwelerei =
zur Schwelerei = 0,082 · 13.- = 1,07	0,143 · 13.- = 1,86
Ölverlust 13 kg à 150.- = 19,50	22 kg à 150.- = 33.-
Kat-Preis bei 1,5 % Kat = 5,90	1,5% Kat = 4,50
RM je t Ölgewinn	26,37 RM je t Ölgewinn 59,36

Danach erhöht sich bei Verwendung von Grude-Fe-Ti statt Grude-Mo der Gestehpreis des Ölgewinns (s-Bi^{1/2} Mi + S'Öl) um 39,36
= 26,37
13.- je t.

Hierzu kommt eine weitere Erhöhung infolge um 1% höherer Vergasung um etwa RM 2.- je t. Insgesamt somit RM 15.- je t Ölgewinn also etwa 8-10 %.

gez. v. Hochstette

Sumpfaschkontakte für die Teerverarbeitung.

Bei der Verarbeitung von Braunkohlenteeren mit Eisenkontakten ergaben sich wegen genügendem Asphaltabbau im Hochdruck keine Schwierigkeiten bei der Verschmelzung der Abschlämme.

Bei Steinkohlenteer bzw. Pech hingegen traten größere Schwierigkeiten auf infolge nicht genügendem Asphaltabbau im Hochdruck. Dies äußerte sich bei der Schwelerei durch Bildung von Koks, der sich infolge seiner Härte nicht mehr durch die Mahlkörper zermahlen ließ und so zu Verstopfungen des Kugelofens führte. Diese Abschlämme dürften sich aber nach Toppung als Brikettierpechersatz verwenden lassen.

Auf Grund der in Pölitze gemachten Erfahrungen treten auch beim Verschmelzen von Abschlämmen aus Pechmischungen mit genügendem Feste und Asphaltabbau (bei Verwendung von Molybdän) in der Kondensationsanlage hinter dem Kugelofen Schwierigkeiten infolge Verstopfung der Raschigringe durch Abscheidung fester Aromaten auf (Coronen, Pyren usw.).

Bei Verarbeitung der Abschlämmen aus Pechmischungen unter Kohlezusatz (Fe-Katalysator) traten keine Schwierigkeiten in der Verschmelzung auf.

gez. Gieg
" Rank

788480

4.1

Hochdruckversuche
Lu 558

25

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pfler
29. März 1945 Gz/Tb

Hydrierversuch mit Puertollankohle K 1253 v. 25.8.42 im Drehauto-
klaven.

Zusammenfassung.

Die Puertollankohle ist eine junge Steinkohle mit 20,5 % Asche und hat Ähnlichkeit mit oberschlesischer Kohle. Bei einem Entaschungsvergash im Labor verhielt sie sich ungünstiger (ca 33 % Ausbeute gegen ca 50 % bei oberschlesischer Kohle).

Beim Hydrierversuch wurden mit der entaschten Kohle in Abbau und Vergasung etwas günstigere Daten als bei schles. Kohle erhalten.

Wegen des mäßigen Entaschungsergebnisses wurde die nichtent-
aschte Kohle extrahierend hydriert (600 atm, Mittelölreibung,
hoher Füllungsgrad, 435 °C). Dabei bewirkte der hohe Aschegehalt die-
ser Kohle neben Spaltungs- und Vergasungserhöhung starke Asphaltver-
minderung im Vergleich zur schlesischen Kohle mit nur 5 % Asche.
Die Filtrierbarkeit des Anfallproduktes ist zu Beginn gut, steigt
aber dann wesentlich schneller an, als bei schlesischer Kohle, was
vielleicht durch den höheren Festgehalt verursacht wird.

Gemeinsam mit:

Dr. Schiffmann,
" Lemme,
" Heilmann

gez. Grassl

Hydrierversuche mit Puertollanokohle K 1253 v. 25.6.42
im Drehtrockner.

Die Puertollanokohle, die wir über Herrn Dr. Winkler, Op. erhielten, ist eine junge Steinkohle, die große Ähnlichkeit mit einer oberschlesischen Kohle der Grube Andreas II von den Hermann-Göringwerken hat (s. Tab. I). Ihr C-Gehalt ist mit 80,1 % wesentlich niedriger als bei der Durchschnittsprobe von Beuthen+Reinitzgrube K 1242. Im Anlieferungszustand hatte die spanische Kohle 26,5 % Asche; für die Hydrierversuche wurde sie im Labor auf 8,7 % Asche gebracht, wobei ca 32 % entaschte Kohle erhalten wurden. Die Puertollanokohle verhält sich demnach bei der Entaschung ungünstiger als die schlesische Kohle, die mit ca 50 % Ausbeute entascht werden konnte.

Die mit entaschter Puertollanokohle bei 300 und 600 atm erhaltenen Hydrierergebnisse sind in Tab. II erhalten und mit Ergebnissen aus Beuthen und Reinitzgrube K 1242 verglichen.

Die Puertollanokohle gibt in Abbau und Vergasung eher günstiger Daten als die oberschlesische Kohle K 1242; bei hohem Druck war auch der Asphaltgehalt etwas besser als bei K 1242, was in Anbetracht des geringen C-Gehaltes erwartet werden konnte.

Da sich die Kohle nur mit etwa 32 % Ausbeute entaschen läßt, wurde die Originalkohle mit wenig Wasserstoff bei 600 atm und Mittelglanzreibung extrahierend hydriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle II mit entsprechenden aus schlesischer Kohle verglichen. Bei dieser Fahrweise geben die beiden Kohlen sehr verschiedene Ergebnisse, was durch den großen Unterschied im Aschegehalt dieser Kohlen erklärt werden kann (26,5 % gegen 4,9 % Asche). Wie mehrfach festgestellt wurde, bewirkt hoher Aschegehalt Verschlechterung im Reinkohleabbau. Erhöhung in Spaltung und Vergasung, ferner Verminderung im Asphaltgehalt. Die Filterbarkeit ist, da das Anfallprodukt aus der spanischen Kohle stärker gespalten und asphaltärmer ist, anfangs besser als bei schlesischer Kohle; durch den hohen Aschegehalt wächst jedoch bei der spanischen Kohle die Schichtdicke des Filterkuchens viel schneller an, wodurch vermutlich die Filterzeit erhöht wird.

Analysendaten der Puertollanokohle im Vergleich zu
oberschles. Kohlen.

Tabelle I.

Kohle	Kohle 1253 v. 25.8.42 Puertollano Original	K 1220 v. 9.6.42 Andreas II Original	K 1242 v. 28.4.41 Beuthen- Heinitzgr.	K 1253 v. 25.8.42 Puertollano lab. entascht	K 1220 v. 9.6.42 Andreas II lab. entascht
% Asche i. Trocken- Kohle	26,51	27,4	4,9	8,7	7,0
Alkalität g H_2SO_4 /kg. T.K.	23,3	20,5	17,7		
<u>Elementaranalyse</u> a. R. Kohle					
% C	80,13	80,51	81,95		80,29
H	5,35	5,21	5,04		4,99
O	11,64	11,69	11,03		13,51
N	1,62	1,61	1,67		0,74
SFl	1,14	0,92	0,29		0,38
S ges.	1,43	1,02	0,66		0,44
Cl	0,12	0,059	0,014	0,098	0,093
% Flüchtiges a. Rk. H Gaspon.	37,65 4,33	39,13 4,15	37,09 3,97		36,63 3,86
<u>Schwefelanalyse a. Rk.</u>					
% Koks	73,23	75,63	77,59		76,66
% Urteer	9,65	10,78	ca 10		9,81
<u>Analyse d. Asche</u>					
% SiO_2	57,35	52,83	32,65		32,92
Fe_2O_3	7,91	3,85	10,36		6,94
Al_2O_3	23,54	33,10	28,13		30,53
CaO	4,60	2,66	9,47		10,03
MgO	1,15	1,99	4,94		3,77
K_2O					
Na_2O	0,80	1,65	1,71		1,32
SO_3	3,32	1,97	10,25		12,26
P_2O_5	0,03	1,16	0,89		0,65
TiO_2	0,98	1,27	1,27		1,35

Hydrierergebnisse mit Puertollanokohle K 1253 v. 25.8.42

im Drahtautoklaven.

Anheizzeit: 3 Std.
 Reaktionszeit: 3 " ; Temperatur 23,5 MW (~450°C)
 Katalysator: 1,2 % $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ aufgetränkt + 1,5 % Bayermasse
 + 0,3 % Sulfigran
 Aarreibung: 1 : 1 mit Steinkohlenteerschweröl + Pech (90 : 10)
 Füllungsgrad: bei 350 atm ca 10 %
 " 600 " " 20 %

Tabelle II.

K o h l e	350 atm		600 atm	
	K 1253 v. 25.8.42 lab. entascht Puertollano	K 1242 v. 28.4.41 Beuthen-Heinitzgr. Durchschnitt	K 1253 v. 25.8.42 lab. entascht Puertollano	K 1242 v. 28.4.41 Beuthen-Heinitzgr. Durchschnitt
Abbau	95,0	93,4	97,3	96,0
Spez. Gew. v. Öl /20°	1,020	1,078	1,034	1,060
% Asphalt i Schweröl	8,9	8,8	6,0	6,6
% Neubildung -325°	60,5	57,3	98,8	96,2
% Vergasung a. Neubildg. v.	22,0	25,5	19,5	21,0
Spez. Gew. v. Ru >325°/100°	1,072	1,096	1,048	1,086

Extrahierende Hydrierung von Puertollanokohle.

Versuchsbedingungen:

Anheizzeit: 3 Stunden, Reaktionszeit: 1 Stunde
 Temperatur: 22,5 MV (~434°)
 Anreibung: 40 : 60 mit Rücklaufmittelöl von 10 Ltr. Ofen v. 3.9. 1942
 Füllungsgrad: ca 50 %
 Ohne Katalysator

Tabelle III.

K o h l e	K 1255 original v. 25.3.42 Puertollano	K 1242 v. 28.4.41 Beuthen + Heinitzgr.
Abbau	85,0	91,5
Spez. Gsw./20°	1,014	1,032
% -525°	74,4	59,5
% Asphalt 1.01	5,9	11,3
% Vorgasung a. Ölgew. + Vergasg.	10,7	3,8
<u>Filterierbarkeit</u>		
1.) 500 g	20"	50"
2.) 500 g	3' 25"	2'10"
3.) 500 g	16' 28"	3'20"
4.) 500 g	---	4'40"

Verarbeitungsgang für die Verarbeitung von oberschles. Kohle
K 1242 der Gruben Beuthen und Heinitz 1:1 auf Benzin + Mittelöl, Benzin + 25% Heiz-
öl + 75% Mittelöl bzw. Benzin + 50% Heizöl + 50% Mittelöl.

Ofenvolumen: Ofen 1 = 645 Ltr., Ofen 2 = 955 Ltr., insgesamt = 1600 Ltr.

Fahrweise der Hydrierung:	Benzin + Mittelöl	Benzin + 25% Heizöl + 75% Mittelöl	Benzin + 50% Heizöl + 50% Mittelöl
Rohkohlenbedarf: (5,95% Asche) 9,5% H ₂ O	803 kg/h bzw. 536 moto	1163 kg/h bzw. 776 moto	1153 kg/h bzw. 770 moto
Vergasung / Abbau	25,5 / 94	22 / 95	21 / 94,5
Durchsatz an RK	0,435	0,630	0,625
Ölgewin. kg/h - moto	415 - 277	641 - 427	641 - 427
davon Benzin	26%/107 kg/h/71 moto	19%/121 kg/h/81 moto	17%/110 kg/h/73 moto
Mittelöl	74%/308 kg/h/206 moto	54%/346 kg/h/231 moto	34%/218 kg/h/145 moto
Schweröl		27%/174 kg/h/116 moto	49%/313 kg/h/209 moto
Leistung kg Prod./Ltr.RR.	0,26	0,40	0,40
Hochdruck:			
Reinkohle 81,0% C; 4,01% H disp.	696 kg/h	1008 kg/h	1000 kg/h
Asche (5,05% bez.auf TK)	37 "	54 "	53 "
Wasser (9,50% bez.auf TK)	70 "	101 "	100 "
Rohkohle (Kohlenmahlung)	803 kg/h	1163 kg/h	1153 kg/h
Kat.I (1,2% FeSO ₄ ; 7 eq. bez.a.TK)	8,8 kg/h	12,7 kg/h	12,6 kg/h
Wasser zum Lösen	8,2 "	12,3 "	12,4 "
Rohkohle + Kat.I	820 kg/h	1188 kg/h	1178 kg/h
TK ₃ + Kat.I	761 "	1102 "	1092 "
Kat.II (1,5% Bayermasse bez.a.TK)	11 "	15,8 "	15,8 "
Kat.III (0,3% Sulfid bez.a.TK)	2,2 "	3,2 "	3,2 "
TK ₃ + Kat.I, II, III	774,2 "	1121,0 "	1111,0 "
TK ₂ + Kat.	766,0 "	1110,0 "	1100,0 "
Schleudersöl	(42:58) (48:52) (48:52)	(50:50)	(50:50)
als Gleitöl ger.	9%F 1057 / 830 / 830	9%F 1110 kg/h	9%F 1100 kg/h
Abschl.Rückführung	9%F 77 / 77 / 77	9%F 111 "	9%F 110 "
Antriebsöl	25%F - / - / -	24%F 222 "	24%F 440 "
Kohlbrei	99/100/1134 / 907 / 984	11,3%F 1443 "	13%F 1650 "
35%	440/1900 / 1673 / 1750	49,7%F 2553 "	47,4%F 2750 "
65%	48,7/1 666 / 586 / 613	984 kg/h	960 kg/h
Spülöl (Abstr.schmieröl)	1234 / 1087 / 1137	1659 "	1790 "
Gesamtbrei-zingang	55 / 55 / 55	55 kg/h	55 kg/h
	1955 / 1728 / 1805	2608 "	2805 "
Hochdruckbedingungen:			
C abgebaut	700 at; 1600 Ltr.R'raum;	700 at; 1600 Ltr.R'raum;	700 at; 1600 Ltr.R'raum;
C vergast	94% Abbau; 0,26 Leistung;	95% Abbau; 0,4 Leistung;	94,5% Abbau; 0,4 Leistung;
davon als CO	24,5% Verg.; 1,4 obm Gas/je	22% Verg.; 1,4 obm Gas/je	21% Verg.; 1,4 obm Gas/je
davon als CO ₂	kg RK; wasseröl 0,85 obm/	kg RK; wasseröl 0,85 obm/	kg RK; wasseröl 0,85 obm/
davon als KW	1000 obm Krsif'gas.	1000 obm Krsif'gas.	nur TK ₂ + Kat. wasseröl 0,85 obm/1000 obm Krsif'gas.
	530 kg/h	776 kg/h	766 kg/h
	135 "	171 "	161 "
	7,4" = 5,5%	9,4" = 5,5%	8,8" = 5,5%
	1,4" = 1,0%	1,7" = 1,0%	1,6" = 1,0%
	126,2" = 93,5% (mittl.C 1,85)	159,9" = 93,5% (mittl.C 1,8)	149,6" = 93,5% (mittl.C 1,8)
Hochdruckölgeinn:	460 kg/h	696 kg/h	692 kg/h
Praktischer Ölgeinn:	415 kg/h	641 kg/h	641 kg/h
Rückstandsauferarbeitung:			
Abschl.rückführung:	kg/h		
Hy-Rückstand	42 42 42	222	440
Asche	37 37 37	50	55
Katalysator	18 18 18	54	53
Festes aus Schl.öl	102 82 82	26	26
Gesamtfestes	199 179 179	110	109
Abschlammlöl	665 537 537	240	243
Abschlamm neu	884 716 716	760	769
M'öl.)		1000	1012
S'öl) Verdünnungsöl	kg/h		
	447 404 404	277	538
Schleudermischung	15,4%F 1331 1120 1120	277	
Schleuderei	kg/h	15,4%F 1554	15,7%F 1550
Verlust	9,5%F 1074 864 864	9%F 1221	9%F 1210
Schleuderrückstand	kg/h	8	8
Schweröl (75% Clausbeute)	35%F 250 250 250	40%F 325	40,4%F 332
Hydrückstand	kg/h	146	148
Gas + Verlust	(neu 30) 115 115 115	(neu 39) 169	(neu 40) 174
	127 127 127	10	10
	8 8 8		
Abstreiferdestillation:			
Abstreiferanfall	kg/h		
Schweröl	670 810 810	1114	1096
Gesamtproduktion zur Destillation	115 115 115	146	148
Benzin -200°C	kg/h	1260	1244
Mittelöl -200°C = 325°C	107 107 107	121	110
Hy-Rückführung	308 308 308	623	756
Hy-Ölgeinn	kg/h	277	538
Schweröl > 325°C	kg/h	346	218
Schweröl-Spülöl	562 502 502	506	368
Schweröl-Rückführung (z.z. Schleuderei)	55 55 55	55	55
Schweröl-Rückführung (z. Antriebsöl)	447 404 404	277	
Schweröl-Verlust	60 43 43		
Schweröl-Geinn	kg/h	174	313
Verlust:	8 8 8	10	10

18.2.24

27

Hydrierversuche mit Brücker Teer (P 1397 original)
im Drehautoklaven.

Zusammenfassung

Aus den Versuchsergebnissen, die in den beiden Tabellen und Kurvenblättern zusammengestellt sind ergibt sich:

Die Unterschiede in der Phenolreduktion sind bei den verschiedenen Kontakten gering. Es sind Andeutungen dafür vorhanden, daß saure Eisenkontakte die Phenole besser reduzieren als alkalische oder neutrale. Grudemolybdän ist hierin nur wenig günstiger als sauer reagierender Grudeeisenkontakt, in Asphaltreduktion und Vergasung jedoch ist er dem Eisenkontakt überlegen.

Erhöhung des Wasserstoffdruckes wirkt sich beim Brücker Teer vor allem in Erhöhung des Asphalts und Festeabbaus günstig aus. Auch die Phenolreduktion ist bei 600 atm deutlich besser als bei 300 atm. Bei Drücken unter 200 atm geht die Asphaltreduktion stark zurück, es tritt Festeneubildung auf und die Spaltung sinkt ebenfalls. Zwischen 300 und 600 atm ist kaum ein Spaltungsanstieg bemerkbar. Bei 600 atm konnte der Füllungsgrad gegen 150 atm mehr als verdreifacht und gegen 300 atm beinahe verdoppelt werden.

gez. Graßl

Gemeinsam mit:

Dr. Schiffmann

Dr. Heilmann

Phenolreduktion mit verschiedenen Kontakten und
Druckeinfluß bei der Hydrierung von Brüxer Teer
im Drehautoklaven.

Im Zusammenhang mit der Verarbeitung von Brüxer Teer in Pöslitz wurden einige Sumpffasekontakte auf ihre Phenolreduktion untersucht. Vor allem sollte festgestellt werden, ob darin Unterschiede zwischen sauer reagierenden Kontakten und alkalischen oder neutralen bestehen, bzw. wie Eisenkontakt im Vergleich zu Grudemolybdän liegt. Ferner war noch zu prüfen, wie die Phenolreduktion durch den Wasserstoffdruck beeinflusst wird.

Bei den untersuchten Kontakten (s. Tab. I) sind die Unterschiede in der Phenolreduktion sehr gering, doch sind Andeutungen dafür vorhanden, daß sauer reagierende Kontakte etwas günstiger liegen. Grudemolybdän, das als neutral reagierender Kontakt anzusprechen ist, liegt etwas besser als die Eisenkontakte, doch ist der Unterschied gegen den saueren Eisenkontakt nur gering.

Der Grudemolybdänkontakt ist den Eisenkontakten vor allem in der Asphaltreduktion und in der Vergasung überlegen. In der Spaltaktivität kommt der saure Eisenkontakt dem Grudemolybdänkontakt praktisch gleich.

In Tabelle II und in den Kurvenblättern sind Versuchsergebnisse, die bei verschiedenen Drucken erhalten wurden, aufgeführt. Dabei wurde die Wasserstoffmenge per kg Teer bei etwa 480 bis 500 Ltr konstant gehalten.

Mit der Erhöhung des Druckes von 150 auf 600 atm steigt der Wasserstoffverbrauch auf rund das Doppelte an. Die Farbe des Anfallproduktes, die bei 150 atm dunkelbraun ist, geht bei 300 atm in braungrün und bei 600 atm in dunkelgrün über. Die Druckerhöhung wirkt sich am deutlichsten im Asphalt- und Festestoffabbau aus. Während bei 150 atm noch Festestoffe neugebildet wird, steigt bei 300 atm der Festestoffabbau auf 60 bis 65 % und beträgt bei 600 atm 72 - 79 %. Ähnlich günstig ist der Einfluß der Druckerhöhung auf den Asphaltabbau. Verhältnismäßig wenig druckabhängig ist die Spaltung. Zwischen 150 und 300 atm ist ein kleiner Anstieg der Spaltung vorhanden, im Bereich von 300 zu 600 atm dagegen bleibt die Spaltung ziemlich konstant. Die Vergasung auf Einsatz ist bei hohem Druck eher etwas größer, was so erklärt werden könnte, daß die bei hohem Druck weitgehender abgebauten höhermolekularen Anteile (Asphalte) mehr zur Gasbildung neigen. Auch die Phenolreduktion ist bei hohem Druck günstiger.

Da bei 600 atm der Füllungsgrad gegen 150 atm mehr als dreimal und gegen 300 atm etwa doppelt so hoch und dabei die Ergebnisse wesentlich günstiger waren, müßte es möglich sein, bei der großtechnischen Verarbeitung des Brüxer Teers in der Sumpffase bei 700 atm mindestens mit doppeltem Durchsatz gegen 300 atm zu fahren, umso mehr als bei hohem Druck höhere Temperatur angewendet werden kann.

Tabelle I

Kontaktversuche mit Brüxer Teer (P 1597 original) im Drehautoklaven.

Anheizzeit: 5 Std., Reaktionszeit 5 Std., Temperatur 23,0 mV (~ 442°C) Höchstdruck: ca 300 atb,
 Füllungsgrad: ca 20 %, Katalysator: 1,5 % + 1,0 % elem. Schwefel.

Katalysator	K 7685 Grude Ch 12 + 10 FeSO ₄ + NaOH	K 6612 Grude Ch 12 + 10% FeSO ₄	K 8171 Grude Ch 12 reakt. 10 FeSO ₄ 5 ZnSO ₄	K 7509 Grude Ch 12 10 FeSO ₄ 5 TiOSO ₄	K 8207 Grude Ch 12 reakt. 10 Fe als Ni- trat u. ZF beh.	K 5475 Grude Ch 12 reakt. 2% MoO ₃
Spez. Gewicht v. Öl/20°	0,966	0,964	0,960	0,936	0,945	0,942
% - 325°	61,5	56,3	59,7	62,5	65,9	64,2
% - 350°	70,6	66,5	69,3	69,1	75,6	73,8
% Asphalt im Öl	1,7	2,5	2,2	1,7	1,5	Spuren
Asphalt-Abbau	85,3	79,0	82,0	86,0	88,0	100
Feste Abbau	60,8	63,8	60,8	79,8	64,8	67,5
% Neubildung bis 350°	20,6	15,8	16,6	16,8	22,8	23,8
% Vergasung a. Gesamtöl + Vergasung	6,5	3,1 ?	6,3	6,8	8,1	5,5
% Phenole i. Anfall- produkt bis 325°	22,0	21,9	21,8	20,6	19,8	19,2
Reaktion d. Katalysators	alkalisch		neutral		sauer	neutral

Tabelle II

Hydrierversuche mit Brüxer Teer bei verschiedenen Drucken im Drehautoklaven.

Anheizzeit: 3 Std.; Reaktionszeit: 3 Std.; Temperatur: 23,0 MP (~442°C) Katalysator: 1,5% + 1,0%
elementarer Schwefel.

Füllungsgrad	500 g (~ 10,7%)		1000 g (~ 21,5%)		1800 g (~ 38,5%)	
	Höchstäruck	105	300	482	630	610
Ltr. H ₂ /kg Produkt	504	504	482	482	483	483
Katalysator	7685	8207	7685	8207	7685	8207
	Grude FeSO ₄ NaOH	Grude-Fe HF-beh.	-	-	-	-
Spez. Gew. v. Öl/20°	0,976	0,980	0,966	0,945	0,936	0,930
% - 325°	57,0	50,5	61,5	65,9	64,0	65,7
% - 350°	66,5	58,9	70,6	73,6	73,4	75,7
% Asphalt i. Öl	4,6	4,4	-1,7	1,5	0,4	0,4
% Asphaltabbau	62,3	63,3	85,3	88,0	96,5	96,5
Festeabbau	-45,6	-26,8	+60,8	+64,8	+72,2	79
Neubildung bis 350°	13,3	8,0	20,6	20,1	20,4	24,4
Vergasung a. Gesamtöl + Vergasung	8,0	5,3	6,5	8,1	9,3	7,7
Phenole i. Anfallprodukt bis 325°	22,5	-	22,0	19,8	14,5	15,3
H ₂ -Verbrauch pro kg Produkt	ca 125	ca 150	ca 167	ca 222	ca 302	ca 316

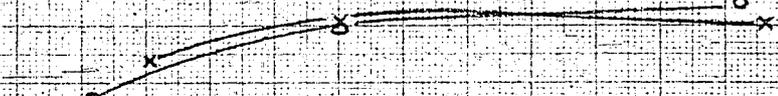
Stärkehaltversuche mit Feinzer Fein
bei verschiedenen Drucken (I)

x — x No 7685 (Gründe FeSO₄ NaOH)

o — o No 8207 (Gründe neutre + Fe Nitrat
 KF befeuchtet)

Stärkegehalt bis 350°

%
30
20
10



Stärkehalt - Alkohole

%
100
90
80
70
60



Stärke - Verbrennung

g pro kg
300
200
100



100 200 300 400 500 600 atm Druck

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A4 (210x297 mm)

M.

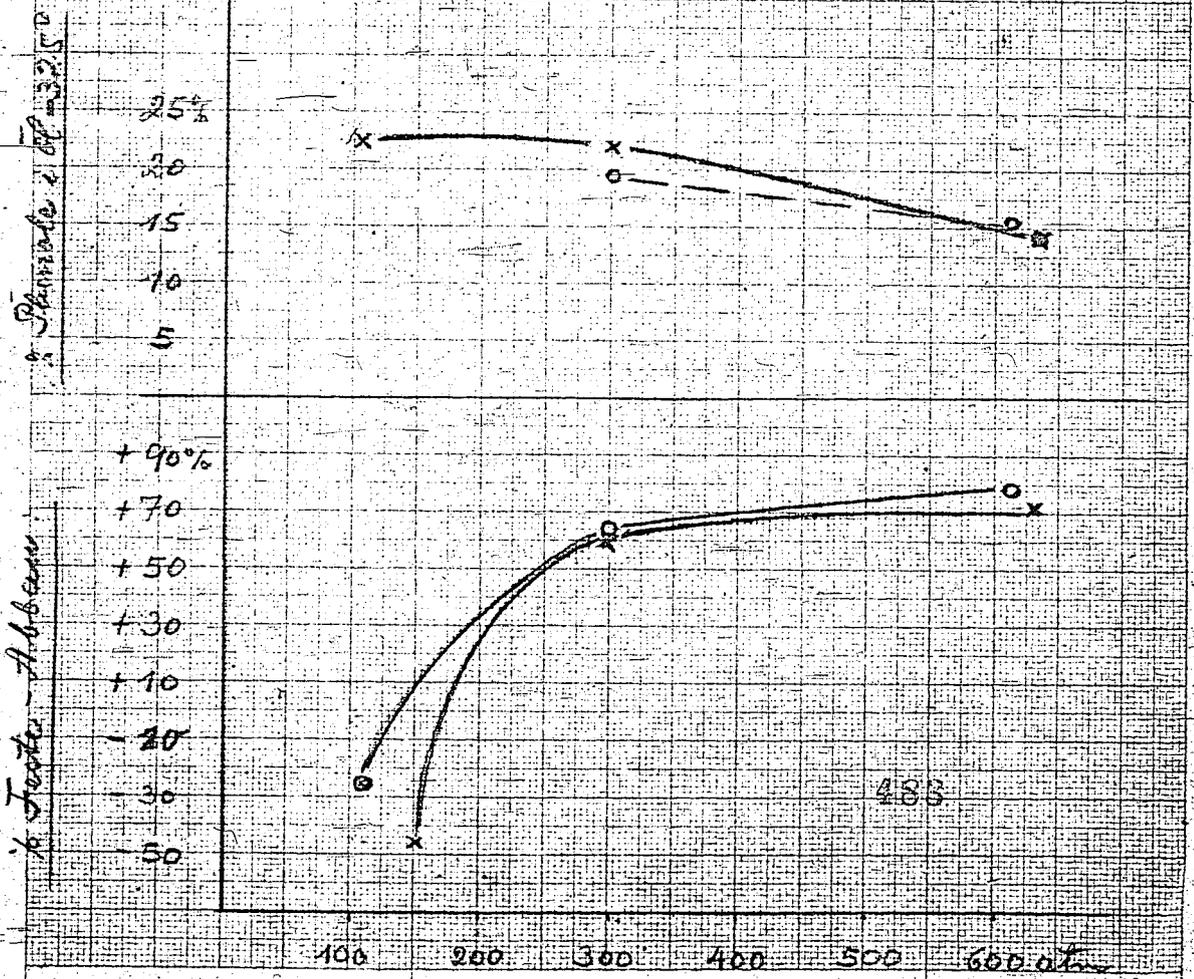
Kontaktversuche mit Feinzer Feer

bei verschiedenen Drucken (II)

x — x K 7685 (Grade FeSO₄ NaOH)

o — o K 8207 (Grade neutri Fe(NO₃)₂)

Fe-Farbstoff



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format: A4 (210 x 297 mm)

M. J.

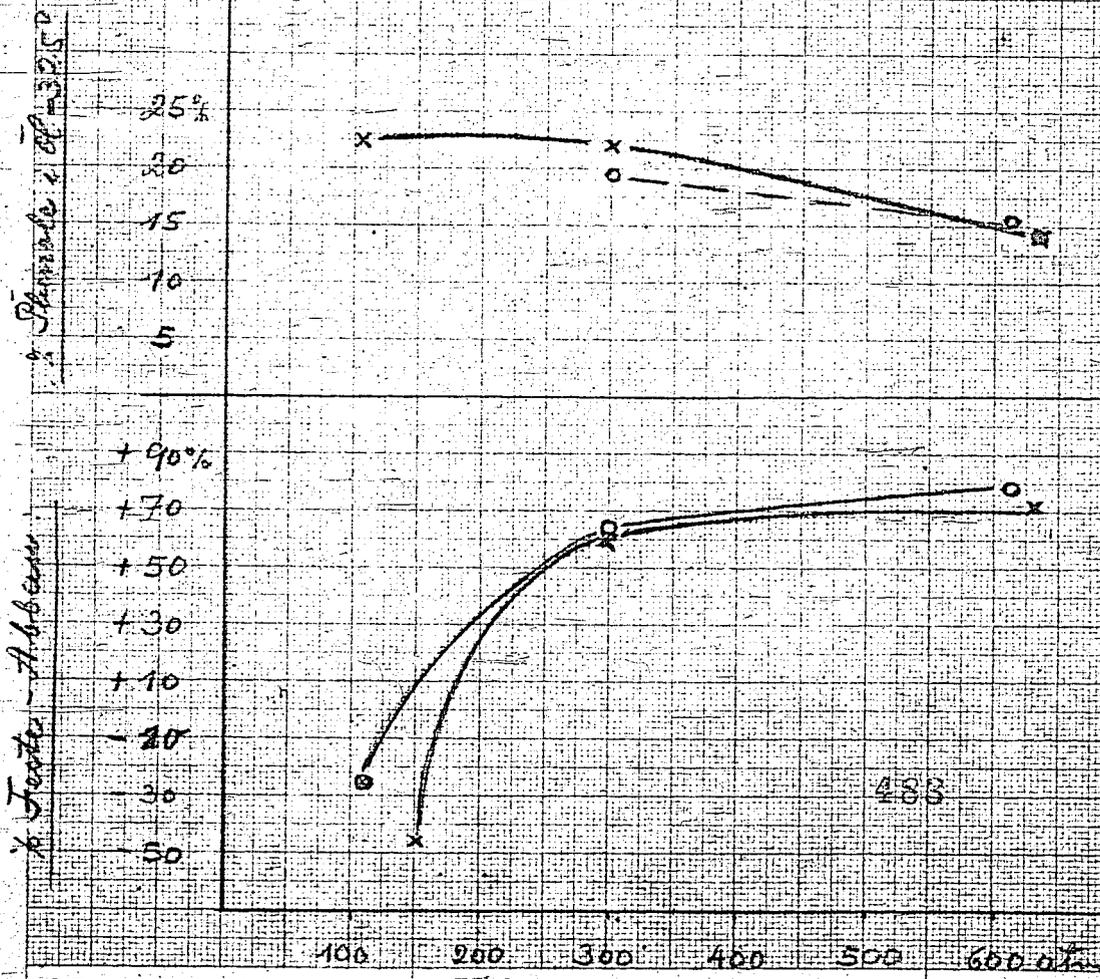
Kontaktversuche mit Feinzer. Feer

bei verschiedenen Drucken (II)

x — x Fe 7685 (grüne FeSO & NaOH)

o — o Fe 8207 (grüne neutri. Fe(NO₃)₂)

je Fe-Druckmittel



M. J.

28

G. v. Hartmann
H. Hupfer
P. Leonhardt

Verarbeiten von Steinkohlenhochtemperaturteer
mit Kohlezusatz

Zusammenfassung.

In kurzen Versuchen sollten Erfahrungen über die Wirkung eines Zusatzes von Steinkohle auf die Verarbeitung von Teer und Pech gewonnen werden.

Als Kohle wurde die der Heinitsgrube O/S., getränkt mit 1,0 - 1,2 % Eisenpulver, verwendet.

An einem relativ festen- und asphaltarmen Gemisch aus Steinkohlenteer-rückstand und Teeröl wurde gezeigt, daß sich bei Ersatz der Zugabe von 2,0 % des alkalisierten Eisen-Grüde-Kontaktes durch 20 % Kohle die gleiche Leistung beim Fahren im geraden Durchgang erzielen läßt. Die Kohle liefert etwas mehr Vergasung und zusätzlichen Asphalt im Abeschlamm, ohne daß sich der Festgehalt entsprechend vermehrt. Trotzdem wird das Schwelergemisch etwas verbessert, was darauf schließen läßt, daß der Kohlezusatz den Abbau des Teer-asphaltes fördert und daß die aus der Kohle entstehenden Asphalte sich besser als die aus dem Teer verschwelen lassen.

Auch auf Benzin und Mittelöl ließ sich das Teergemisch mit Kohlezusatz störungsfrei hydrieren.

In einem weiteren kurzen Versuch gelang es, ein Steinkohlenteerpech mit 24 % Benzolfesten und 36 % Asphalt, das sich mit Eisenkontakt und selbst mit Molybdän-Grüde nicht hatte verarbeiten lassen, mit 20 - 25 % Kohlezusatz auf Benzin und Mittelöl mit der noch brauchbaren Leistung 0,25 zu hydrieren. Auch hier waren die Schwelergemische gut.

Auf die Eigenschaften der anfallenden Öle hatte der Kohlezusatz keinen wesentlichen Einfluß.

geg. Hupfer
geg. Leonhardt

Die Versuche wurden ausgeführt von

Dr. v. Hartmann
Dr. Hupfer
Dr. v. Müffling

Kohleverarbeitung und Schwelung: Dr. Gies
Dr. Rank

Untersuchungen: Dr. Schiffmann
Dr. Meier
Dr. Wittmann
Dr. Hirschberger