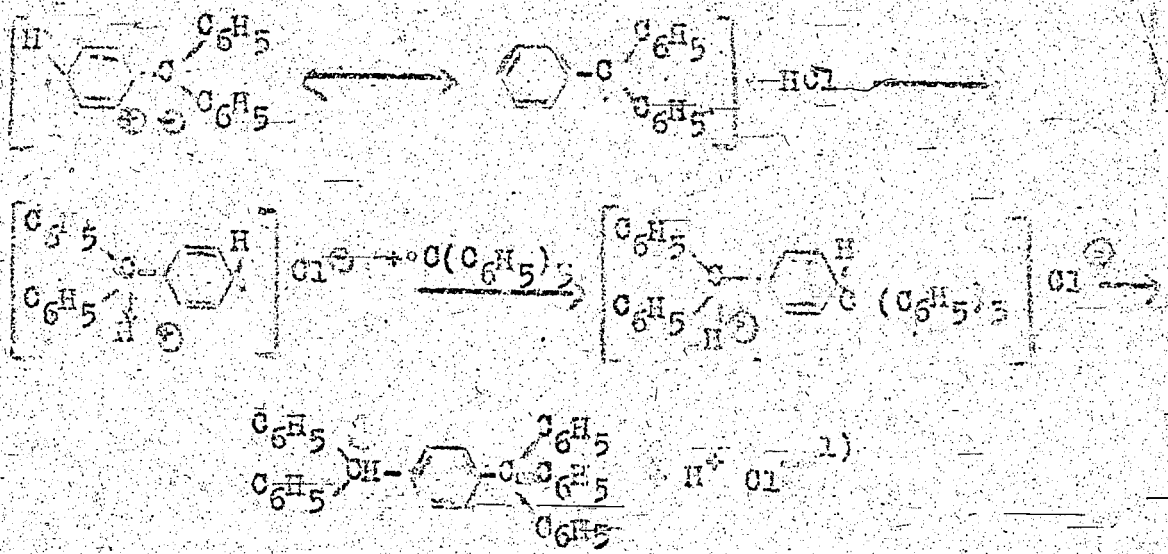
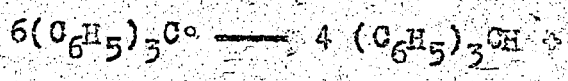


3. Oxydationsmittel geben Triarylcannabinol
4. Halogene werden leicht addiert, daneben erfolgt Substitution.
5. Wasserstoff wirkt nur schwer ein, da das Radikal anheft den Metallen. Energische Hydrierung gibt Triphenylmethan.
6. Na wird unter Bildung intensiv gefärbter Additionsprodukte aufgenommen.
7. NO und NO₂ werden ebenfalls addiert.
8. CO und H₂O reagiert nicht.
9. Mit HCl treten u.U. eigenartige Umlagerungserscheinungen auf. Entsprechend der Tschitschibabinischen Umlagerung bildet sich aus Triphenylmethyl p-Benzhydryl-tetraphenylmethan:

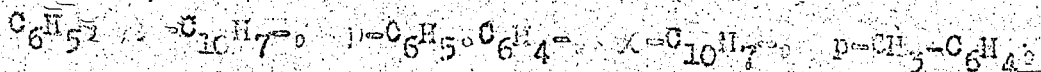


6. Mit anderen Triarylaethylen tritt dagegen Bildung von Triarylmethylchlorid und Triarylmethan ein.
10. Mit Phenol entsteht bei 50° aus Triphenylmethyl p-Oxy-tetraphenylmethan; es reagiert analog mit o- und p-Xylol. Mit m-Xylol bildet sich dagegen p-Benzhydryl-tetraphenylmethan.
11. Bei Bestrahlen der Lösung mit Sonnenlicht lagert sich das Triphenylmethyl unter Disproportionierung um:



12. Triphenylmethyl hat die Neigung, mit verschiedenen Stoffen Molekülverbindungen einzugehen. Meist 2 Mol. Triphenylmethyl auf 1 Mol. des angelagerten Stoffes (Ketone ausser Aceton, Ester ausser Methyl- und Athylformiat, Ather und Thioather, Nitrile, CS₂, CHCl₃, Amylen, arom.KW, hydroarom.KW, Paraffine (nicht Hexan)).

Triarylmethyle können sich gegenseitig wie Metalle aus ihren Salzlösungen verdrängen. Es wurde eine Reihe in Bezug auf die Fähigkeit zum Übergang in Ionen durch Solvataion aufgestellt: (Basizitätsreihe):



steigende positivierende Wirkung der Ar₃C⁺.

Im folgenden wird ein Überblick über die bisher bekannten KW-Radi-ale gegeben:

Triphenylmethyl (Trityl)

F: 145-147°. Dissoziationskonstante in C₁₀H₈ 0,0003. Dissoziationswärme 11,5 kcal; mol. Verdampfungswärme bei konst. Druck 2360; Bildungswärme -71 kcal. Bei 5,5° zu 2%, bei 80,5° zu 27% in Benzol dissoziiert.

Diphenyl-p-tolylmethyl

wurde nur in Lösung erhalten; orangegelb

Phenyl-Di-p-tolylmethyl

wurde nur in Lösung erhalten; orange

Tri-p-tolylmethyl

wurde nur in Lösung erhalten; orangefarben

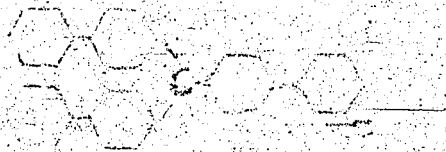
Diphenyl-mono-biphenylmethyl (Kenyl)

in Lösung orangefarben; bei 5,5° zu 15% dissoziiert

Phenyl-Di-biphenylmethyl

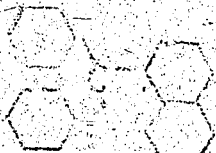
in Lösung rot; bei 5,5° zu 80% dissoziiert

Tribiphenyl-methyl



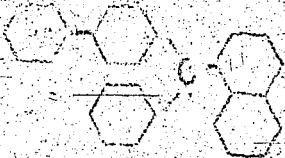
Grün-schwarze Kristalle, F: 186°; ist nur als Radikal bekannt; die Lösung ist tiefviolett.

Biphenyl- α -naphthyl-methyl



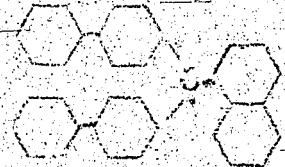
Blaßgelbe Kristalle, F: 135-137°. Die Lösung ist weinrot; Dissoziationskonstante in Nitrobenzol 0,06; bis 5,5° zu 59 % dissoziiert.

Phenyl-biphenyl- α -naphthyl-methyl



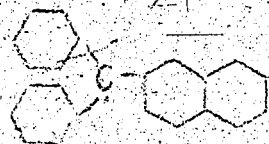
Grünlichbraune Kristalle; die Lösung ist tief rotbraun.

Di-biphenyl- α -naphthyl-methyl



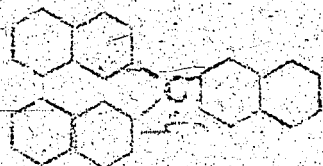
ist dem Phenyl-biphenyl-naphthyl-methyl sehr ähnlich.

Diphenyl- β -naphthyl-methyl



F: 135-140°; ist bei 79° zu ca. 47% dissoziiert. Dissoziationskonstante in C₁₀H₈ 0,029, in Nitrobenzol 0,002.

Tri- β -naphthyl-methyl



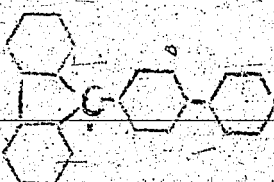
Violette Kristalle, die sich beim Erhitzen entfärben.

9-Phenyl-fluorenyl



F: 254°; bei gewöhnlicher Temperatur völlig bimolekular; in der Wärme Braunfärbung.

9-Biphenyl-fluorenyl



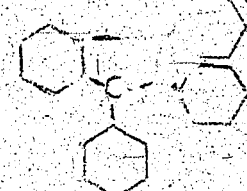
F: 175-176° färbt sich in siedendem Anisol braunrot.

1.1.3.3-Tetraphenyl-allyl



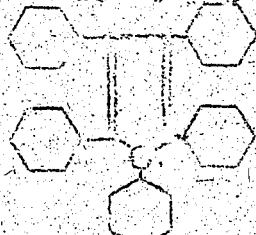
Grasgrünes Kristallpulver; ist bei 5,5° in Benzol zu 20 % dissoziiert.

1.2.3-phenyl-indenyl



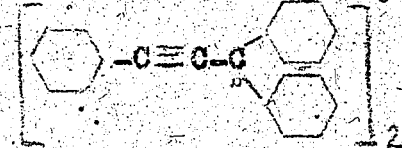
ist nur in Lösung orangefarbt

Pentaphenyl-zyklopentadienyl



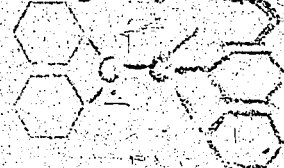
Intensiv violette Kristalle, F: 260°
Dissoziationsgrad in Benzol bei 5,5° 100 %. Die miteinander verknüpften olefinischen Liganden bewirken den hohen Dissoziationsgrad.

1.3.3.4.5.6-Hexaphenyl-Hexadien



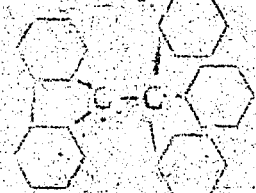
F: 174-175°; hat nur geringe Neigung zur Dissoziation und gibt erst über 100° eine orangefarbige Lösung.

Pentaphenyläthyl



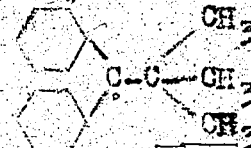
Gelbe Kristalle; Dissoziationsgrad in Benzol bei 5,5° 100 %. Verhält sich wie Triphenylmethyl gegen O_2 , Cl_2 , Na; ist unempfindlich gegen H_2O .

1-Biphenyl-2-triphenyl-äthyl



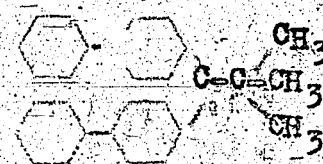
Violette Kristalle; Dissoziationsgrad in Benzol bei 5,5° 100 %.

Diphenyl-tert. butyl-methyl



F: 138-141°; gibt schwach gefärbte Lösungen, die bei 50° zitronengelb werden.

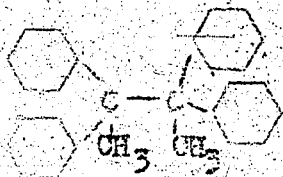
Di-p-xenyl-tert. butyl-methyl



Hellorangefarbige Kristalle, F: 136-137°, ist in Lösung orangefarbt; Dissoziationsgrad in Benzol von 5,5° 70%.

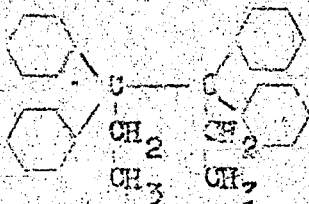
1.1.2.2-Tetraphenyl-Dimethyläthan

F: 126-127°, ist nur als Dimeres bekannt.



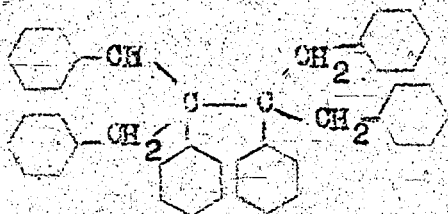
3.3.4.4-Tetraphenylhexan

F: 85-86°, ist nur als Dimeres bekannt.



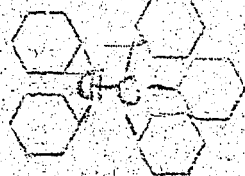
symm. Diphenyl-tetrabenzyläthan

F: 126-127°
nur dimer annt.



Pentaphenyläthan

F: 173°; lässt sich durch Kalium an der Äthan-binding spalten.



Alkylradikale.

Ein völlig anderes Verhalten als die aromatischen oder Vinylradikale zeigen die Alkylradikale. Sie sind ausserordentlich kurzlebige Gebilde, die dem atomaren Wasserstoff, Chlor oder Sauerstoff an die Seite stellen sind. Sie bilden sich bei der thermischen oder photochemischen Zersetzung von Blei- oder anderen Metallalkylen, oder bei der Einwirkung von Natriumdampf auf Alkylhalogenide in der Gasphase. Auch bei der thermischen Zersetzung von Ketonen, Aldehyden, Ketonen und Athern wurden Alkylradikale nachgewiesen. Diese Radikale lassen sich auf Grund ihrer Fähigkeit, Blei-, Tellur-, Arsen- oder Wismutspiegel aufzehren zu können, nachweisen. Die Alkylradikale spielen eine wichtige Rolle beim Einleiten von Reaktionsketten. Durch Hinzufügen von NO werden die anfänglich entstehenden Radikale abgefangen und die Kette abgebrochen, wodurch die Reaktionsfähigkeit stark fällt.

Bisher wurden nur Methyl, Atyl und n-Propyl nachgewiesen. Die höheren Alkyle neigen zum Zerfall in die niederen Alkyle. Jedoch ergeben sich bei der Zersetzung von Hexan und Cyclohexan im Kanalstrahlrohr neue Linien im Massenspektrogramm, die auf die intermediäre Bildung höherer Alkyle schliessen lassen.¹⁾⁵⁾

Die Stabilität der Alkylradikale⁷⁾ wird in folgender Übersicht durch ihre Halbwertszeiten wiedergegeben:

	Halbwertszeit		
	in N ₂	in H ₂ -Strom	in Helium
Methyl	8.10 ⁻⁵ sec.	7,1.10 ⁻⁵ sec.	5.10 ⁻⁵ sec. 0,1 sec. (=Halbwertszeit des atomaren H)
Atyl		4.10 ⁻⁵ sec.	10 ⁻² sec. (im Gemisch m. Neon)
Benzyl	6.10 ⁻⁵ sec.		

n-Propyl hat eine noch kürzere Halbwertszeit.

Freies Methylen⁸⁾ CH₂ scheint je nach der Herstellung verschiedene Halbwertszeiten zu haben. In Diazomethan hat es bei thermischer Herstellung 5x10⁻⁵ sec., bei photochemischer Herstellung 6,4.10⁻⁵ sec. CH₂ kann eher als ein sehr reaktionsfähiges Molekül als ein Radikal betrachtet werden, denn der C ist zwifwertig und erscheint daher nicht so ungesättigt und reaktionsfähig, wie man erwarten sollte. In Gegenwart von Keten ist die Halbwertszeit über 50x10⁻⁵ sec., in Gegenwart von N₂ 270x10⁻⁵ sec. Die kurze Lebensdauer in Diazomethan wird auf eine bimolekulare Reaktion zwischen Methylen und Diazomethan zurückgeführt.

Die freien Alkyle reagieren sehr schnell weiter; sie können sich entweder dimerisieren oder disproportionieren⁷⁾. Methyl geht bei tiefen Temperaturen nur die Dimerisierung zu Ethan ein. Die Disproportionierung ist ganz in den Hintergrund gedrängt. In der Kälte reagiert Methyl nicht mit K₂O₈, jedoch mit Wasserstoff. Für die Stabilität des Methylen existiert bei 350-360° ein Maximum; unterhalb dieser Temperatur verläuft eine andere Reaktion als oberhalb.

Athyl nimmt bei tiefen Temperaturen nicht nur an einer Dimerisierung, sondern auch an der Disproportionierung teil. Athyl vereinigt sich leichter mit einem Jodatome als mit einem anderen Radikal wegen der grösseren Wahrscheinlichkeit der Bildung eines angeregten Zustandes in einer Reaktion zwischen einem Atom und einem Radikal als zwischen zwei Radikalen.

Die Beständigkeit der Radikale nimmt mit Zunahme der Komplexität rasch ab. Die Darstellung von n-Propyl ist daher bei den hohen Temperaturen, wie sie bei der Darstellung von Methyl und Athyl noch angewendet werden können, nicht mehr möglich. Man geht daher bei der Zersetzung von Silberalkyl aus, die schon bei tiefen Temperaturen vor sich geht, n-Propyl nimmt fast gar nicht mehr an einer Dimerisierung teil, sondern disproportioniert sich weitgehend. Es lässt sich also von Methyl zu n-Propyl ein Übergang der Neigung zur Dimerisierung zur Disproportionierung feststellen:

	Dimerisierung	Disproportionierung
$\text{CH}_3 \longrightarrow$	Athan 100 %	-
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \longrightarrow$	n-Butan 41 %	Athan+Äthylen 59 %
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \longrightarrow$	n-Hexan 23 %	Propan+Propylen 77 %

Bei höheren Temperaturen können diese Radikale möglicherweise an weiteren Reaktionen teilnehmen.

Die Arylradikale⁹⁾ Phenyl, o-Tolyl und Benzyl kuppeln sich weder allein, noch gehen sie Disproportionierung ein. Wohl tritt zuerst eine Kuppelung ein, das entstehende Produkt reagiert dann mit einem weiteren Radikal oder mit dem Lösungsmittel.

Zur Darstellung elektrolysiert man die entsprechende Grignardverbindung, z.B. Phenylmagnesiumbromid in Äther. Benzyl wurde auch durch thermische Zersetzung von Tetrabenzylzinn oder Dibenzylketon oder aus Toluol bei 0,1-0,05 mm und 900-1000° erhalten.²⁾ Phenyl bildete sich bei der therm. Zersetzung von Phenylazo-triphenylmethan oder Bleitetraphenyl.³⁾ Im Grossen und Ganzen bilden sich die freien Arylradikale schwerer und sind reaktionsfähiger als die einfachen freien aliphatischen Radikale.

Literatur

- 1) Eugen Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie 1940
- 2) Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 1940
- 3) Richter-Anschütz, Organische Chemie, 1940
- 4) Theilacker, Chem.Ztg. 65 (1941) 125
- 5) Ziegler, A. 551 (1942) 127
- 6) Bistert, Tautomerie und Mesomerie, 1940
- 7) Samerano Riccoboni, Götz, Z.physik.Chem. [A] 189 (1941) 203;
B. 74 (1941) 1297; Z.Elektrochem. 47 (1941) 484
- 8) Soc. 1938, 409
- 9) Evans, Am.Soc. 33 (1941) 2574
- 10) Waters, Trans.Faraday Soc. 37 (1941) 770

15. November 1941 Hs/Pz

Isomere Paraffine.
=====

In folgender Tabelle sind die isomeren Paraffine C₅ bis C₁₀ nach Art der Verzweigung ausgeführt. Ausserdem sind Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Verbrennungswärme und Oktanzahl angegeben. Eine weitere Spalte gibt die Kohlenwasserstoffe an, die bisher in verschiedenen Benzinien nachgewiesen wurden. Schliesslich ist noch etwas über die Möglichkeit der technischen Darstellung ausgesagt und zwar bedeutet das Zeichen +, dass die technische Darstellung ausgeführt wird; (+), dass die technische Darstellung möglich ist und -, dass die technische Herstellung wahrscheinlich nicht möglich ist. Oberhalb C₈ sind diese Angaben fortgelassen, da sich diese Kohlenwasserstoffe durch Alkylierung aus den Paraffinen und Olefinen mit der nötigen C-Anzahl herstellen lassen. Es entsteht dabei ein Gemisch der isomeren Kohlenwasserstoffe, z.B. „Isononylen“ (Siedepunkt 120-130°) und „Isododekan“ mit der Oktanzahl 100 (Motor-Methode und Research).

Ausserdem enthält die Zusammenstellung die Paraffine C₁₁ und C₁₂, soweit sie bekannt sind.

Die Paraffine, über die keine Daten angegeben sind, wurden noch nicht als reine Kohlenwasserstoffe dargestellt.

gez. Henkels

- 1) Bei Angabe der Mischoktanzahl ist diese nach Lovell, Campbell Boyd Ind. Eng. Chem. 23, 26 aus den Anilinäquivalenten berechnet. Die Bestimmungen wurden mit einer ca. 20 Vol.-%igen Lösung des betz. Kohlenwasserstoffs in einem Benzin der O.Z. 55 ausgeführt.

Anlage:

1. Tabelle

Isomere Paraffine C₅-C₁₀

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt °C	Spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbrennungswärme kcal/Mol	Oktananzahl ¹⁾		Vork. in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
Paraffine, C_nH_{2n+2}								
(3) C₅H₁₂								
n-Pentan	C-C-C-C-C	36,0	0,6263	845,3	64	58	+	aus Ben- zin
2-Methylbutan	C-C-C-C C	27,9	0,6207	838,0	90	91	+	
2.2-Dimethylpropan (Neopentan)	C-C-C C C	9,6	0,613	842,6	83	-	+	
C₆H₁₄								
n-Hexan	C-C-C-C-C-C	68,8	0,6638	1002,4	59	34	+	aus Benzin
(5) 2-Methylpentan	C-C-C-C-C C	60,2	0,6527	998,5	73	-	+	+
3-Methylpentan	C-C-C-C-C C	63,2	0,6640	993,3	74,5	-	+	+
2.2-Dimethylbutan	C-C-C-C C C	49,7	0,6498	989,9	95	-	+	+
2.3-Dimethylbutan	C-C-C-C C C	58,1	0,6615	993,9	95	-	+	
C₇H₁₆								
n-Heptan	C-C-C-C-C-C-C	98,4	0,6837	1159,4	0	0	+	aus Benzin
(9) 2-Methylhexan	C-C-C-C-C-C C	90,0	0,6789	1148,9	64	-	+	+
3-Methylhexan	C-C-C-C-C-C C	91,8	0,6870	1148,9	-	(65)	+	+
3-Äthylpentan	C-C-C-C-C C-C	93,3	0,6984	1149,9	-	62	+	-
2.2-Dimethylpentan	C-C-C-C-C C C	79,3	0,6737	1148,9	93	-	+	(+)
3.3-Dimethylpentan	C-C-C-C-C C C	86,0	0,6934	1147,9	83,5	-	+	(+)

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch-O.Z.

280

Kohlenwasserstoff	Formel	Siede- punkt °C	Spez.Gew. d ₄ ²⁰	Verbren- nungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork.in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
2.3-Dimethylpentan	<chem>CC(C)CC</chem>	89,7	0,8952	1148,0	85	88,5	+	+
2.4-Dimethylpentan	<chem>CCC(C)C</chem>	80,8	0,6745	1148,9	90	-	+	-
2.2.3-Trimethyl- butan	<chem>CC(C)(C)C</chem>	81,0	0,6900	1147,9	101	-	-	+
C₈H₁₈ n-Oktan	<chem>CCCCCCCC</chem>	125,6	0,7028	1316,4	28	-	+	aus Benzin
(18) 2-Methylheptan	<chem>CC(C)CCCCC</chem>	116,0	0,6984	1306,1	-	-	+	-
3-Methylheptan	<chem>CCC(C)CCCC</chem>	119,1	0,7045	1298,4	34,5	-	+	+
4-Methylheptan	<chem>CCCC(C)CCC</chem>	118,0	0,722	1298,4	-	-	+	-
3-Äthylhexan	<chem>CCC(CC)CCC</chem>	118,8	0,7124	1303,3	-	-	-	-
2.2-Dimethylhexan	<chem>CC(C)(C)CCCC</chem>	106,5	0,6967	1302,5	-	-	-	(+)
3.3-Dimethylhexan	<chem>CCC(C)(C)CCC</chem>	111,5	0,7116	1302,5	-	-	-	-
2.3-Dimethylhexan	<chem>CC(C)C(C)CCC</chem>	115,7	0,7118	1302,5	75,5	-	+	(+)
2.4-Dimethylhexan	<chem>CCC(C)C(C)C</chem>	109,9	0,6993	1298,4	-	-	+	(+)
2.5-Dimethylhexan	<chem>CCC(C)C(C)C</chem>	109,3	0,6970	1303,5	52	-	+	(+)
3.4-Dimethylhexan	<chem>CCC(C)C(C)C</chem>	116,5	0,7216	1303,7	84,5	-	+	-
2-Methyl-3-äthyl- pentan	<chem>CC(C)C(CC)CC</chem>	114	0,7182	1302,5	-	-	-	-
3-Methyl-3-äthyl-	<chem>CCC(C)(CC)CC</chem>	119,1	0,713	1302,5	90,5	-	-	-

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch-O.Z.

201

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt °C	Spez. Gew. 20 4	Verbrennungswärme kcal/Mol	Oktananzahl ¹⁾		Vork. in Benzin nachge- wiesen	Tech. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
2.2.3-Trimethyl- pentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	110,2	0,7173	1298,4	100,2	-	+	+
2.2.4-Trimethyl- pentan (Isooktan)	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	99,2	0,6918	1303,4	100	-	+	+
2.3.3-Trimethyl- pentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	113,6	0,7258	1302,5	-	-	-	+
2.3.4-Trimethyl- pentan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	112,8	0,7197	1302,5	-	-	+	+
2.2.3.3-Tetramethyl- butan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$ (fest, Schmp. 101)	106,5	0,7167	1301,3	103	-	+	-
C_9H_{20} n-Nonan	C-C-C-C-C-C-C-C-C	150,7	0,7178	1473,4	-28	-	+	aus Benzin
(35) 2-Methyl-oktan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	143	0,7107	1454,1	98,0	-	+	
3-Methyl-oktan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	143,4	0,719	1451,1	94,0	-	+	
4-Methyl-oktan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	142,5	0,727	1451,1	-	-	+	
2.2-Dimethyl- heptan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	130,4	0,7105	1458,8	-	-	-	
2.3-Dimethyl- heptan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	140,6	0,7245	1458,8	-	-	-	
2.4-Dimethyl- heptan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	133,3	0,7158	1458,8	-	-	+	
2.5-Dimethyl- heptan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	135,8	0,7140	1458,8	-	-	-	
2.6-Dimethyl- heptan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	133,2	0,7129	1458,8	-	(36)	+	
3.3-Dimethyl- heptan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	138	0,7304	1458,8	-	-	-	

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misci-OZ.

Kohlenwasserstoff	Formel	Siede- punkt °C	Spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbren- nungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork. in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
3.4-Dimethylheptan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
3.5-Dimethylheptan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
4.4-Dimethylheptan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$							
2.2.3-Trimethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.2.4-Trimethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.2.5-Trimethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	121,5	0,7091	1458,8				
2.3.3-Trimethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
3.4.4-Trimethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.4.4-Trimethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.3.4-Trimethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.3.5-Trimethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	129	0,7171	1458,8				
2.2.3.3-Tetramethylpentan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.2.4.4-Tetramethylpentan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	122,3	0,7185	1458,8				

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch-OZ.

Kohlenwasserstoff	Formel	Siede- punkt °C	Spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbren- nungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork. in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
2.2.3.4-Tetramethylpentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$						-	
2.3.3.4-Tetramethylpentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$						-	
3-Äthylheptan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	143,1	0,7260	1458,8	-	-	-	
4-Äthylheptan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	139	0,737	1458,8	-	-	-	
3.3-Diäthylpentan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	138	0,7522	1458,8	-	-	-	
2-Methyl-3-äthylhexan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{C} \end{array}$						-	
2-Methyl-4-äthylhexan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{C} \end{array}$						-	
3-Methyl-3-äthylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$						-	
3-Methyl-4-äthylhexan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{C} \end{array}$						-	
2.3-Dimethyl-3-äthylpentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{C} \end{array}$	141,6	0,7294	1458,8	-	-	-	
2.4-Dimethyl-3-äthylpentan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{C} \quad \text{C} \end{array}$						-	
2.2-Dimethyl-3-äthylpentan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{C} \end{array}$						-	

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch OZ.

63
CC
45

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt °C	Spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbrennungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork. in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
C ₁₀ H ₂₂ n-Dekan	C-C-C-C-C-C-C-C-C-C	174	0,7301	1630,4	-	-53	+	
(75) 2-Methyl-nonan	C-C-C-C-C-C-C-C-C C	166,8	0,7281	1615,1	93	-	-	
3-Methyl-nonan	C-C-C-C-C-C-C-C-C C	167,8	0,7334				-	
4-Methyl-nonan	C-C-C-C-C-C-C-C-C C	165,7	0,7323				-	
5-Methyl-nonan	C-C-C-C-C-C-C-C-C C	165,0	0,738	1615,1			-	
2,2-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C						-	
3,3-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C	161,2	0,7390				-	
4,4-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C						-	
2,3-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C	161,2	0,7390	1615,1			-	
2,4-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C	152,5	0,7259	1615,1			-	
2,5-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C	159,0	0,7349	1615,1			-	
2,6-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C	158,5	0,7410	1615,1			-	
2,7-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C	160,0	0,722	1611,2		34	-	
3,4-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C						-	
3,5-Dimethyloktan	C-C-C-C-C-C-C-C C C						-	

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch-OZ.

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt °C	spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbrennungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork. in Benzin- nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
3.6-Dimethyloktan	<chem>CCCC(C)CC(C)C</chem>	160,8	0,730	1615,1	-	-	-	-
4.5-Dimethyloktan	<chem>CCCC(C)C(C)CC</chem>	146,5	-	1615,1	-	-	-	-
2.2.3-Trimethylheptan	<chem>CC(C)(C)CC(C)CC</chem>							
2.2.4-Trimethylheptan	<chem>CC(C)(C)CC(C)CC</chem>							
2.2.5-Trimethylheptan	<chem>CC(C)(C)CC(C)CC</chem>							
2.2.6-Trimethylheptan	<chem>CC(C)(C)CC(C)CC</chem>	151,0	0,7215	1615,1	94,8	-	-	-
2.3.3-Trimethylheptan	<chem>CC(C)C(C)C(C)CC</chem>							
3.3.4-Trimethylheptan	<chem>CC(C)C(C)C(C)CC</chem>							
3.3.5-Trimethylheptan	<chem>CC(C)C(C)C(C)CC</chem>	159,2	0,7516	1615,1	-	-	-	-
3.3.6-Trimethylheptan	<chem>CC(C)C(C)C(C)CC</chem>							
2.4.4-Trimethylheptan	<chem>CC(C)C(C)C(C)CC</chem>							
3.4.4-Trimethylheptan	<chem>CC(C)C(C)C(C)CC</chem>							

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch-OZ.

306

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt °C	spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbrennungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾ Motor Res.	Vork. in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
2.3.4-Trimethylheptan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						
2.3.5-Trimethylheptan	<chem>CC(C)CC(C)CC</chem>						
2.3.6-Trimethylheptan	<chem>CC(C)CC(C)CC</chem>						
3.4.5-Trimethylheptan	<chem>CC(C)CC(C)CC</chem>						
3.4.6-Trimethylheptan	<chem>CC(C)CC(C)CC</chem>						
2.4.6-Trimethylheptan	<chem>CC(C)CC(C)CC</chem>	143	0,7210	1615,1			
2.2.3.3-Tetramethylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						
2.2.4.4-Tetramethylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						
2.2.5.5-Tetramethylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>	135 (736 mm)					
3.3.4.4-Tetramethylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>	153	-	1615,1	124		
2.2.3.4-Tetramethylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>	156,6	0,7511	1615,1			
2.2.3.5-Tetramethylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						
2.2.4.5-Tetramethylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch-OZ.

23

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt °C	Spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbrennungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork. in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
2.3.3.4-Tetramethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.3.3.5-Tetramethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.3.4.4-Tetramethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.3.4.5-Tetramethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.2.3.3.4-Pentamethylpentan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
2.2.3.4.4-Pentamethylhexan	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
3-Äthylloktan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$							
4-Äthylloktan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$							
2-Methyl-3-äthylheptan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{C} \end{array}$							
3-Methyl-3-äthylheptan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$							
4-Methyl-3-äthylheptan	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$							
5-Methyl-3-äthylheptan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \quad \text{C} \end{array}$							
6-Methyl-3-äthylheptan	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \quad \text{C} \end{array}$							

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch-OZ.

Schlenwasserstoff	Formel	Siede- punkt °C	Spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbren- nungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork. in Benzin- nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res,		
2-Methyl-4-äthyl- heptan	<chem>CCCC(C)CC</chem>						-	
3-Methyl-4-äthyl- heptan	<chem>CCCC(C)CC</chem>						-	
4-Methyl-4-äthyl- heptan	<chem>CCCC(C)CC</chem>						-	
3.3-Diäthyl-hexan	<chem>CC(C)CC(C)C</chem>						-	
3.4-Diäthyl-hexan	<chem>CC(C)CC(C)C</chem>	157,5	0,744	1615,1	-	62	-	
2.2-Dimethyl-3- äthylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						-	
2.2-Dimethyl-4- äthylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						-	
3.3-Dimethyl-4- äthylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						-	
2.3-Dimethyl-3- äthylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						-	
2.4-Dimethyl-3- äthylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						-	
2.5-Dimethyl-3- äthylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						-	
2.3-Dimethyl-4- äthylhexan	<chem>CC(C)C(C)CC</chem>						-	

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch-OZ.

808

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt °C	spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbrennungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork. in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res,		
2.4.-Dimethyl-4-äthylhexan	<pre> C C-C-C-C-C-C C C-C</pre>							
3.4-Dimethyl-4-äthylhexan	<pre> C C-C-C-C-C-C C C-C</pre>							
2-Methyl-3.3.-Di-äthylpentan	<pre> C-C C-C-C-C-C C C-C</pre>							
2.2.3-Trimethyl-3-äthylpentan	<pre> C C C-C-C-C-C C C-C</pre>							
2.2.4-Trimethyl-3-äthylpentan	<pre> C C C-C-C-C-C C C-C</pre>							
2.3.4-Trimethyl-3-äthylpentan	<pre> C C C-C-C-C-C C C-C</pre>							
4-n-Propyl-Heptan	<pre>C-C-C-C-C-C-C C-C-C</pre>	161,7	0,740	1615,1	-	-	-	
4-Isopropylheptan	<pre>C-C-C-C-C-C-C C C</pre>							
2-Methyl-3-isopropylhexan	<pre>C-C-C-C-C-C C C C C</pre>							
2.4-Dimethyl-3-isopropylpentan	<pre> C C C-C-C C C C C</pre>							
C ₁₁ H ₂₄ n-Undekan (unvollständig)	C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C	195,8	0,7403	1787,4	-	-	+	
4-Methyldekan	<pre>C-C-C-C-C-C-C-C-C C</pre>	188,1	0,7422	1771,4	-	-	-	

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten sch-OZ.

400

Kohlenwasserstoff	Formel	Siedepunkt °C	spez. Gew. d ₄ ²⁰	Verbrennungswärme kcal/Mol	Oktanzahl ¹⁾		Vork. in Benzin nachge- wiesen	Techn. Dar- stel- lung
					Motor	Res.		
5-Methyldekan	<chem>CCCCC(C)CCCC</chem>	94,0	0,738	1771,4	-	-	-	
2.3-Dimethylnonan	<chem>CC(C)CCCCCCC</chem>	175,0	-	1771,4	-	-	-	
2.4-Dimethylnonan	<chem>CCC(C)CCCCC</chem>	75,0	0,731	1771,4	-	-	-	
2.5-Dimethylnonan	<chem>CCC(C)CCCCC</chem>	109,0	0,738	1771,4	-	-	-	
2.6-Dimethylnonan	<chem>CCC(C)CCCCC</chem>	174,5	0,7506	1771,4	-	-	-	
2.3.7-Trimethyloktan	<chem>CC(C)C(C)CCC(C)</chem>	174,5	0,7637	1771,4	-	-	-	
2.4.7-Trimethyloktan	<chem>CC(C)C(C)CCC(C)</chem>	167,5	0,7344	1771,4	-	-	-	
4-Äthylnonan	<chem>CCCC(C)CCCC</chem>	77,0	0,745	1771,4	-	-	-	
5-Äthylnonan	<chem>CCCC(C)CCCC</chem>	71,0	0,7513	1771,4	-	-	-	
C₁₂H₂₆ n-Dodekan (unvollständig)	<chem>CCCCCCCCCCCC</chem>	216,2	0,7454	1944,4	-	-	-	
3-Methylundekane	<chem>CCCC(C)CCCCC</chem>	94,0	0,7491	1927,7	-	-	-	
2.3-Dimethyldekan	<chem>CC(C)CCCCCCC</chem>	112	-	1927,7	-	-	-	
2.5-Dimethyldekan	<chem>CCC(C)CCCCC</chem>	122,0	0,739	1927,7	-	-	-	
2.6-Dimethyldekan	<chem>CCC(C)CCCCC</chem>	194,5	0,7642	1927,7	-	-	-	

¹⁾ eingeklammerte Zahlen bedeuten Misch OZ.

201

Untersuchung des Eurotank-Heizöls von Politz.

Von diesem Öl erhalten wir 2 Faß. Seine Eigenschaften sind in folgenden 3 Anlagen zusammengestellt.

Anlage 1 enthält einen Vergleich mit anderen Ölen mit ähnlichem wasserstoff- oder Asphaltgehalt (mit Krackrückstand aus Venezuela Rohöl, Wormser Rohöl und estnischem Schieferöl).

Anlage 2 enthält die Gasöluntersuchung der Fraktion bis 350°C.

Anlage 3 die Heizblattdaten des Eurotanköls.

Aus Anlage 1 geht hervor, daß das Eurotankheizöl ein wasserstoffarmes asphaltreiches Öl ist. Das etwas wasserstoffreichere Wormser Rohöl hat denselben Asphaltgehalt, während uns z. Bt. gelieferter Krackrückstand aus Venezuela Rohöl etwa 50 % mehr Asphalt erhält. Das estnische Schieferöl unterscheidet sich besonders durch den wesentlich höheren Sauerstoffgehalt von den drei Erdölprodukten.

Zur Beurteilung der Frage, ob das Eurotanköl ein Krackrückstand oder ein Rohölrückstand ist, wurden die mit Cyclohexan fällbaren Anteile (wie in amerikanischer Literatur beschrieben) bestimmt. Während bei Krackrückständen die Menge dieser Anteile größenordnungsmäßig in der Höhe des Hartasphaltgehalts liegt, beträgt sie bei Rohölen wesentlich weniger, z. B. nur etwa 1/10 des Asphaltgehalts. Nach dem Ergebnis (6,3 % fällbar mit Cyclohexan bei einem Asphaltgehalt von 8,8 %) stellt das Eurotankheizöl ganz oder mindestens zum überwiegenden Teil einen Krackrückstand dar.

Nach Anlage 2 hat das Gasöl bis 350°C eine relativ niedrige Cetanzahl (27,0). Auch die Viskosität ist nicht ganz ausreichend, während der Stockpunkt mit -35°C sehr günstig liegt.

Als Heizöl (s. Anlage 3) entspricht das Eurotanköl den Forderungen des O.K.M. in vielen Punkten nicht: das spez. Gewicht bei 20°C ist nur etwa 1,000, die Viskosität ist hoch und insbesondere liegt der Kokstest, bedingt durch hohen As- und hohes phaltgehalt/Mokulargewicht (58 % Vak.-Rückstand $> 325^{\circ}\text{C}$), weit höher als zulässig ist.

Nach telefonischer Angabe von Herrn Dr. Schmitt, Pölitz, am 18.11.40. soll das Eurotanköl zur Herstellung von 75 % Dieselloil in der Sumpfphase bei 700 atm, wobei die Cetanzahl auch unter 45 liegen kann, und von etwa 25 % L-Benzin dienen.

gez. Schiffmann

40

Anlage 1.

Eigenschaften des Eurotank-Heizöls von Pölitz.

zum Vergleich

Bezeichnung	Eurotank-Heizöl		Krackrückstand aus Venezuela Rohöl mit 5-8% Gasöl	Wormser Rohöl	Estnische Schieferöl
	1 Faß	1 Faß			
Menge					
Eingang	28.11.40.	10.12.40.	12.4.37.	13.12.38.	2.12.37.
Wassergehalt %	Spur	0,2	Spur	-	0,8
Benzolunlösliches %	0,2	0,2	0,2	0,8	0,4
Asche im Ganzen %	0,04	0,06	0,03	0,04	0,09
Fällbar m. Cyclohexan	5,3	-	11,3	0,31	6,6
n-Asphalt %	8,6	8,2	12,8	8,3	6,7
Paraffin(n. Holde) %	1,1	-	-	3,3	0,05
% C	88,00	-	86,06	78,92	82,45
% H	9,71	-	9,93	10,17	9,62
% O	0,61	-	1,95	2,34	6,00
% N	0,28	-	0,02	0,23	1,07
% S	1,20	-	2,04	8,34	0,86
C H/100g C	11,02	-	11,55	12,8	11,68
H disp.	10,75	-	11,07	11,78	10,43
Viskosität b. 50°C	24,3 ^E	-	-	27,6 ^E 80°C	4,8 ^E
Stockpunkt °C	- 16	-	-	- 17	-
spez. Gewicht b. 50°C	0,984	0,985	0,984	1,000	0,981
Siedekurve Beg. °C	186	192	204	259	145
% - 200	0,8	-	-	-	2,4
% - 25	5,5	5,4	-	-	6,2
% - 50	12,2	11,7	3,5	-	11,1
% - 75	16,3	15,8	6,6	1,2	16,1
% - 300	20,3	20,5	10,7	5,0	21,9
% - 250	26,1	24,9	15,1	-	28,8
mit Kolonne zerlegt					
in: % Mittelöl -325	24,5	nicht	-	6,8	29
% Rückstand	75,4	weiter	-	93,1	69
		untersucht,			
		weil			
		gleich			
		mit der			
		Probe v.			
		28.11.			
von Mittelöl					Phenolgehalt 19,0%
spez. Gewicht	0,894			0,904	0,921
A.-P. °C	19,7			29,5	(entphenoliert) 0,883
					11,1
					(entphenoliert) 13,8
Unges. ZW. %	7,4				
% - 225	22,4			1,2	
% - 250	58,8			10,9	38,0
% - 300	93,2			88,6	
% - 325				89,7	

Fortsetzung von Anlage 1

Bezeichnung	Eurotank - Heizöl	Krackrückstand aus Venezuela Rohöl mit 5-8% Gasöl	Normales Rohöl	Estnisches Schieferöl
<u>von Mittelöl</u>				
spez. Gewicht / A.-P.				
v. Frakt. 180-210°C	0,837/20° 24,7°C	-	-	-
210-230 "	0,866/ " 20,2 "	-	-	-
240-270 "	0,906/ " 16,0 "	-	0,882/ 27,5	-
280-310 "	0,924/ " 28,1 "	-	0,908/ 32,6	-
<u>v. Rückstand > 325°C</u>		<u>v. Gesamtprodukt:</u>		
spez. Gew. b. 100°C	0,994	0,950	0,976	0,997
Vakuum-Kurve bei 10 mm Hg		10 mm	12 mm	10 mm
% - 225°C	3,7	26,8	5,2	8,2
% - 275°C	12,4	37,8	15,8	37,1
% - 325°C	22,3	54,0	25,4	65,9
Rückstand	77,6	45,9	(4,5 ¹⁰⁰)	34,0
% Vak-Rückstand auf Gesamtprodukt bezogen:	58,5	45,9	69,5	23,5
<u>v. Vak.-Fraktion spez. Gew.</u>				
- 225°C b. 20°	0,947	0,909	0,941	1,009
225-275° " 40 "	0,976	0,960	0,954	1,015
275-325° " 60 "	0,971	0,958	0,951	1,080
Rückstand	Erweichungspunkt 50,5°	-	18,2°C	-

406

Anlage 2.

Gasöluntersuchung der Fraktion 186-350°C

des
29% Eurotank-Heizöls

Farbe	blauschwarz (rötlich)
spez. Gewicht b. 20°C	0,901
Anilinpunkt °C	31,1
Viskosität b. 20°C	1,12°E
Stockpunkt °C	- 35
Kupferstreifen	gut
Satzanzahl	27,0
<u>Siedekurve:</u>	
Beginn °C	187
% - 200°C	2,5
- 250°C	52,0
- 300°C	84,7
- 325°C	92,2
- 350°C	97,9
Jodzahl	54,0
Schwefel %	0,78

Daten des Rückstands 350°C (73,5%)

spez. Gew. b. 100°C	0,998
Viskosität b. 100°C	72,5°E
Stockpunkt °C	40,0

507

Anlage 3.

Heizöl-Untersuchung des Eurotanköls (100).

Farbe	schwarzbraun
spez. Gew. b. 50°C	0,984 (1,004/20°)
Siedekurve Beginn °C	186
% - 325°C	26,1
% 6	88,00
% H	9,71
% S	1,20
unt. Heizwert cal/kg	9570
" " " / l	9600
Flammpunkt (oT) °C	88
Viskosität b. 50°	24,3°E
" " 80°	5,9 "
Stockpunkt °C	- 16
n-Asphalt %	8,6
Zokstest %	15,8
Asche %	0,04

(3)

Berlin, den 27. Mai 1943.

Qualitäten der Mineralölprodukte.

Benzin

	liegerbenzin (Fall 1, 3, 3) aus der Hochdruck- hydrierung	Autobenzin (Fall 4) = raffiniertes Schwelterbenzin)	Benzol (Fall 5)
spez. Gew. b. 15°C	0,737	0,807	0,879
% - 700	16,5	0,5	2
% - 1000	54,8	3	63
Endpunkt	151°	200°	171°
Dampfdruck n. Reid bei 38°	0,43		
Heizwert Hu koal/kg	10475	10100	9630
Oktanzahl R.M.	75	80	>100
" M.M.	72,5	als Fliegerbenzin ungeeignet wegen zu hohem Gehalte an Ungesättigten	
" M.M. + 0,09 Pb	89,2		

Heizöl

	aus der Hochdruck- hydrierung (Fall 2)	aus Schwelter- zerlegung (Fall 4)	aus Hochtempera- turteer (Fall 5)
spez. Gew. b. 20°C	1,047	1,036	1,098
Aschegehalt	Spuren	0,24 %	0,02
Visc. bei 20°C	35,5	29,6 cE	2,32
" " 50°C	3,9	3,7 cE	
Stockpunkt	-14 °C	+ 7 °C	- 30 °C
Heizwert Hu koal/Ltr.	9700	9342	9800
Normalbenzin unlösliches	0,8 %	5,3 %	0,44 %
Conradson-test	0,73	5,9	0,2
Mischbarkeit	sehr gut (Lösungs- vermittler)	gut	sehr gut (Lösungs- vermittler)

M.M.

Qualitätsvergleich von Krack- und Hydrierbenzinen
aus Steinkohle-B-Mittelöl.

Zusammenfassung.

Aus 8376-Vorhydrierungsmittelöl aus Oberschlesischer Kohle wurden zum genauen Qualitätsvergleich folgende Benzinproben hergestellt:

Mit Terrana und mit synthetischem Al-Silikat hergestellte Krackbenzine sowie die gleichen Proben unter Aufhydrierung der Ungesättigten.

Mit Terranakontakten hergestellte 600-Atm- und 250-Atm-Hydrierbenzine.

DED-Benzin mit 30 % Aromaten aus 250-Atm-Hydrierbenzin. Von diesen Proben wurden Oktanzahlen von 20°-Fraktionen sowie vom Gesamtrestbenzin und von den Fraktionen bis und über 100° des Restbenzins gemessen und die Restbenzinoctanzahlen der 20°-Fraktionen berechnet. Das Überladeverhalten der Benzine wurde in Oppau bestimmt. Die folgende Tabelle enthält einige charakterisierende Zahlen:

	Katalytisches Kracken				Benzinierung		Benzinierg. + DHD
	Terrana		Synth.-Al-Silikat		250 Atm	600 Atm	
		Nach Aufhydr. d. Ungesättigten		Nach Aufhydr. d. Ungesättigten			
Benzin Endpunkt °C	158	153	157	157	152	144	165
Benzin % - 100°	58	58	51	41	44,5	53,5	57
Benzin Vol.% Arom.	20,5	15,5	21,5	21,5	5	7	31
OZ Motor-Methode	77	77,4	79,5	77	74,1	76,3	80,2
M.M. + 0,12 Pb	91,1	93,2	94	93,5	91	90,6	95
75-100° M.M.	78	77,6	77,5	76	77,2	77,8	76,3
120-140° M.M.	75	74,7	76,8	74	68	68,5	87,4
Restbenzin % - 100°	64,5	66	63	59	43	57,5	81
OZ M.M.	75,4	76,3	74,5	75	73,7	73,5	75,8
M.M. + 0,12 Pb	92,5	-	93	92	-	-	-
- 100° M.M.	79,9	79	-	79	77,4	79,1	79
>100° M.M.	65,2	67	66,5	61,4	68	67,1	67
Überladeverhalten (Minimum)	zwischen B ₄ und C ₃			Im Min. wie C ₃	wie B ₄	etwas besser als B ₄	wie C ₃
% Vergasung (Koks + Vergas.) auf Benzin + Vergas. ¹⁾	30	-	27	-	17	15	22
% Benzin bezogen a. flüss. Endprodukt	~30	-	~45	-	100	100	100

Bei den Krackbenzinen bleiben infolge des hohen Aromatengehaltes der oberen Fraktionen die Fraktionsoktanzahlen zwischen 100 und 135° (Terrana) bzw. 85 und 150° (Al-Silikat) praktisch konstant, während die Bleizahlen in diesen Gebieten nur wenig abfallen. Bei Aufhydrierung der Ungesättigten tritt bei dem Terranabenzin eine geringe OZ

1) Die tatsächlich gefundenen Werte weichen z.T. von den hier angegebenen ab. Über die Wahl der letzteren vgl. die Bemerkungen auf S. 12

Verbesserung vor allem in den unteren Fraktionen ein, bei dem Benzin vom synthetischen Krackkontakt eine geringe Verschlechterung. Auffällig ist, daß im 1. Fall die Überladekurve praktisch nicht geändert, im 2. Fall dagegen trotz der erniedrigten Oktanzahl deutlich verbessert wird, sodaß man im Minimum die C₃-Kurve erreicht.

Die Hydrierbenzine waren untereinander (250- und 600 Atm-Benzin) sehr ähnlich und in den unteren Fraktionen bis 85° praktisch identisch mit den Krackbenzinen. In oberen Fraktionen fallen die Oktanzahlen infolge des Fehlens der Aromaten stetig ab.

Das auf 35 % Aromaten dehydrierte 6434-Benzin war unter 100° 1-2 Oktanzahl-Einheiten schlechter, während in den Fraktionen über 100° die Oktanzahlen außerordentlich steil ansteigen.

Die Restbenzinoktanzahlen sind, bezogen auf gleiche Siedekurve, bei den Hydrierbenzinen etwa 1-2 Einheiten besser als bei den Krackbenzinen, bei dem DHD-Benzin in der Fraktion über 100°, möglicherweise aber auch in der bis 100°, etwas schlechter als bei den Krackbenzinen. Da das DHD-Restbenzin nur wenig % >100° hat, ist die Oktanzahl des im Versuch erhaltenen Restbenzins aber nicht schlechter als bei den Krackbenzinen.

Im Überladeverhalten ist das DHD-Benzin im Minimum ebenso gut wie die beste Krackbenzinprobe (aufhydriertes Al-Silikat-Krackbenzin), im Gesamtverlauf aber steiler. Es ist bemerkenswert, daß für das DHD-Benzin mit 30 % Aromaten ohne Zusätze eine mit C₃ (80:10:10) identische Kurve erhalten wurde. Die gute Qualität des DHD-Benzins ist darauf zurückzuführen, daß es aus 6434-Benzin allein hergestellt wurde. Beim Vergleich mit Krackbenzin ist zu berücksichtigen, daß bei Benzinierung Dehydrierung das Ausgangsöl restlos, beim Kracken dagegen nur zum Teil in Benzin übergeführt werden kann, da das Krack-B-Mittelöl nicht ohne weiteres zurückgeführt werden kann.

Die Versuche.

Zur Entscheidung der Frage, ob das katalytische Kracken bei der Verarbeitung von Vorhydrierungsmittelöl aus Steinkohle hinsichtlich der Qualität der erhaltenen Benzine Vorteile gegenüber der Hydrierung bringt, wurden Krackbenzine und Benzine der 250- und 500 Atm-Benzinierung sowie der 250-Atm-Benzinierung in Kombination mit Dehydrierung genauer untersucht und miteinander verglichen. Als Ausgangsöl zu diesen Vergleichsversuchen diente jeweils das gleiche Produkt, ein in Kammer 501 der Großapparatur mit Kontakt 8376 vorhydriertes Verflüssigungsmittelöl aus ober-schlesischer Kohle von folgenden Eigenschaften:

Tabelle 1:

Ausgangsöl P 1494-B-Mittelöl von Kammer 501
vom 3.11.1941.

		Fraktion	Anilinpunkt
Spez. Gew./20°C	0,872		
Anilinpunkt °C	+ 49		
Siedebeginn °C	196		
- 200°	-	180 - 200	+ 44,5
- 225°	25	200 - 225	45,2
- 250°	53	225 - 250	46,7
- 275°	73	250 - 275	49,7
- 300°	91	275 - 300	52,5
- 325°	-	300 - 325	55,2
- 350°	-	325 - 350	63,5
Endpunkt °C	312/98		
% N	0,004		

Folgende Benzinproben wurden hergestellt und untersucht. (Versuchsbedingungen vgl. Tab. 2):

Krackbenzine:

- erhalten mit Ferrana als Kontakt,
- dts. katalytisch raffiniert (d.h. Ungesättigte aufhydriert)
- erhalten mit synthetischem Al-Silikatkontakt,
- dts. katalytisch raffiniert.

600 Atm-Hydrierbenzine erhalten mit Terrana-Zn-Cr-Kontakt ohne und mit 0,05 % Mo bei verschiedenen Temperaturen.

250 Atm-Hydrierbenzine erhalten mit Kontakt 6434 unter Rückführung bzw. im geraden Durchgang.

Dehydrierungsbenzin erhalten durch Dehydrierung der Fraktion über 115° des 6434-Benzins (= 50% dieses Benzins) und Vermischen mit der Fraktion bis 115° im Verhältnis 46:54. Es wurde eine kleinere Fraktion dehydriert als bei normaler Arbeitsweise, um ein Benzin vom Aromatengehalt des C₇ und somit von ähnlichem (allerdings etwas höherem) Aromatengehalt wie die Krackbenzine zu erhalten.

Von diesen Proben wurden folgende Untersuchungen gemacht:

Neben der normalen Benzinuntersuchung (s. Tabl. 3) Restbenzinuntersuchung mit Restbenzin $>100^{\circ}$ und Restbenzin Oktanzahl - 100° und (teilweise) Aromatenzerlegung des Extraktes (s. Tab. 4); Zerlegung der Benzine in Fraktionen - 75° , $75 - 100^{\circ}$, $100 - 120^{\circ}$, $120 - 140^{\circ}$, $140 - 160^{\circ}$, $160 - 180^{\circ}$, $>180^{\circ}$, Untersuchung und Bestimmung der Oktanzahl dieser Fraktionen, die in den meisten Fällen redestilliert waren (s. Tab. 3); Überladekurve.

In einer Reihe von Kurvenblättern (1-4) wurden die Oktanzahlen der Fraktionen über dem jeweiligen mittleren Siedepunkt (50 % Punkt) der betreffenden Fraktion aufgetragen, zusammen mit dem Aromatengehalt und dem Anilinpunkt II der Fraktionen. Auf einem weiteren Kurvenblatt sind die dabei erhaltenen Kurven für Oktanzahl und Aromaten noch einmal zum besseren Vergleich übereinandergezeichnet (Blatt 5). Da die Benzine sich in ihren Siedekurven zum Teil stärker unterschieden, sodaß aus den Restbenzinoktanzahlen der Gesamtbenzine (bzw. der Fraktionen bis und über 100°) noch kein direkter Vergleich der Restbenzinqualitäten möglich ist, wurden aus den Oktanzahlen der Fraktionen die Restbenzin-Oktanzahlen der Fraktionen berechnet, wobei für die Aromaten ein Mischwert von 93,5 zugrunde gelegt wurde. Zur Annahme dieses Mischwertes ergaben sich verschiedene Anhaltspunkte. 1) Nach der ermittelten Aromatenverteilung mußte der Mischwert zwischen dem von Reinbenzol und dem für DHD-Aromaten

ermittelten (90-92) liegen. 2.) Aus den Restbenzinoktanzahlen der Fraktionen über 100° und den Oktanzahlen der ursprünglichen aromatenhaltigen Benzine läßt sich der Mischwert der Aromaten annähernd berechnen. Als Mischwert ergibt sich 93,5 bei stärker streuenden Einzelwerten. 3.) Eine Berechnung der Restbenzin-Oktanzahl der Fraktionen mit etwas höheren Mischwerten ergab einen Kurvenverlauf, der in der Gegend des Aromatenmaximums der Krackbenzine deutlich erkennen ließ, daß die Aromaten überbewertet waren. Die berechneten Restbenzin-Oktanzahlen sind in Abhängigkeit vom mittleren Siedepunkt der Fraktionen auf Kurvenblatt 6 aufgetragen. Die Unsicherheit dieser Kurven dürfte nur bei den Krackbenzinen und auch bei diesen nur in den höheren aromatenreichen Fraktionen (etwa oberhalb 110°) größer sein als die einer direkten Restbenzin-Oktanzahl-Bestimmung.

Ergebnisse der Fraktionszerlegungen.

Die Krackbenzine enthalten in ihren oberen Fraktionen bis zu 48 bzw. 57 Gew. % Aromaten und zwar besonders Xylol (bei Terranakontakt waren 42,5 %, bei dem synthetischen Krackkontakt sogar 49 % der im Benzin - 155° enthaltenen Aromaten Xylol). Als Folge davon bleibt bei dem mit Terranakontakt erhaltenen Krackbenzin die Motor-Oktanzahl zwischen etwa 100 und 135° praktisch konstant, während der Bleiwert in diesem Gebiet nur sehr schwach abfällt. Oberhalb von 135° fallen die Oktanzahlen zunächst langsamer, oberhalb von etwa 150° dann schneller ab, weswegen die für Überladeversuche hergestellten Proben zur Erreichung möglichst guter Qualität bei 155° Endpunkt abgeschnitten wurde. Das mit synthetischem Kontakt bei 50° tieferer Temperatur erhaltene Benzin zeigte entsprechend seinem höheren Xylolgehalt sogar einen geringen Wiederanstieg der Motor-Oktanzahl um etwa 1 Oktanzahl-Einheit zwischen 105 und 135°, sodaß die Oktanzahl zwischen 87 und 150° innerhalb einer Oktanzahl-Einheit konstant bleibt. Infolge der geringeren Bleiempfindlichkeit der Aromaten fällt die Bleioktanzahl im ganzen Gebiet ab, zwischen 100 und 130° allerdings nur schwach. Im ganzen liegen die Fraktionsoktanzahlen bei dem synthetischen Kontakt höher als bei Terranakontakt, und zwar in den unteren Fraktionen 1-2 Einheiten, in den oberen Fraktionen 3-5 Einheiten; bei der Bleioktanzahl macht der Unter-

schied nur 1-2 Einheiten aus. Die Gesamtbenzine bis 155° unterschieden sich in der Oktanzahl um 2,5 Einheiten (79,5 synthetischer Kontakt gegenüber 77 Terranakontakt), wobei allerdings das Terranabenzin mehr % - 100 hatte (58 gegen 51).

Bei Aufhydrierung der Ungesättigten ändern sich die Oktanzahlen der beiden Krackbenzine in etwas verschiedener Weise: Bei Terranakontakt tritt in den unteren Fraktionen eine Verbesserung bis zu etwa 2 Oktanzahl-Einheiten, oberhalb von 150° eine geringe Verschlechterung um etwa 1 Einheit ein. Ähnlich wie die Grundoktanzahl ändert sich auch der Bleiwert. Die Oktanzahl des Gesamtbenzins bis 155° wird um 0,5 Einheiten, die Bleizahl um etwa 2 Einheiten gehoben (von 77/91 auf 77,5/93). Bei dem Benzin vom synthetischen Kontakt tritt in allen Fraktionen eine Verschlechterung ein, die zwischen 1 und 2,5 Einheiten beträgt. Die Oktanzahl des Gesamtbenzins gingen von 79,5/94 auf 77/93,5 bei allerdings etwas weniger % - 100 (46 gegen 51) zurück. Das aufhydrierte Benzin vom synthetischen Kontakt war danach mit 46 % - 100° immer noch ebensogut wie das vom Terranakontakt mit 58 % - 100°. x)

Die verschiedenen Hydrierbenzine waren untereinander sehr ähnlich. Infolge der höheren Temperatur bei der 600 Atm-Benzinierung enthielten die untersuchten 600 Atm-Benzine etwas mehr Aromaten als das 250 Atm- 6434-Benzin und hatten demzufolge in den obersten Fraktionen etwas bessere Oktanzahlen. Der Oktanzahlabfall mit steigendem Fraktions siedepunkt war bei den 600 Atm-Benzinen etwa linear, bei dem 250 Atm-Benzin in den oberen Fraktionen etwas rascher.

Der Vergleich der Hydrierbenzine mit den Krackbenzinen zeigt, daß die Hydrierbenzine in der Grundoktanzahl in den unteren Fraktionen (- 90°) bis zu 2 Oktanzahlen besser sind als das Terranakrackbenzin und etwa ebensogut wie das 6752-Krackbenzin. Die Bleioktanzahl ist in den gleichen Fraktionen bei den Hydrierbenzinen 1-4 Oktanzahl-Einheiten besser als bei den verschiedenen raffinierten und nicht raffinierten Krackbenzinproben. Oberhalb von 90° liegt die Grundoktanzahl bzw. oberhalb von 100° die Bleioktanzahl bei den Krackbenzinen höher als bei den Hydrierbenzinen, da sich in diesem Gebiet die höheren Aro-

x) Dieser Unterschied in den % - 100° ist nicht kontaktbedingt, sondern eine Folge nicht ganz vergleichbarer Fahrbedingungen.

matengehalte der Krackbenzine bemerkbar machen. Die maximalen Unterschiede treten zwischen 6434-Benzin und 6752-Krackbenzin auf und betragen bei 150° in der Grundoktanzahl 15, in der Bleizahl 9 Oktanzahl-Einheiten.

Berechnet man rückwärts aus den Oktanzahlen der Fraktionen die Oktanzahlen der Gesamtbenzine, so erhält man Werte, die um etwa 1 Oktanzahl-Einheit unter den tatsächlich gemessenen liegen; möglicherweise verhalten sich die oberen Fraktionen in Mischung mit den unteren etwas günstiger als für sich allein.

Das dehydrierte 6434-Benzin war in den Fraktionen bis 100° praktisch wie das Terranakrackbenzin und somit 1-2 Oktanzahl-Einheiten schlechter als das Benzin vom synthetischen Krackkontakt und die Hydrierbenzine selbst. Oberhalb von 100° steigen die Oktanzahlen infolge des außerordentlich steilen Aromatenanstieges steil an und erreichen mit 95 (Motor-Methode) bei 154° einen Wert, der noch über den Bleiwerten der übrigen Benzine liegt.

Die berechneten Restbenzinoktanzahlen der Fraktionen fallen bei den Krackbenzinen etwa geradlinig mit dem Fraktionsiedepunkt ab. Das Terrana-Krackbenzin liegt dabei um ca. 3 Oktanzahl-Einheiten unter dem 6752-Krackbenzin, welches von Oktanzahl 79 bei 70° auf Oktanzahl 56,5 bei 150° absinkt. Die bei 150° , also in der Gegend des Aromatenmaximums, bei beiden Krackbenzinen unter die gezeichneten Geraden fallenden Punkte könnten darauf hindeuten, daß die mit einem Mischwert von 93,5 eingesetzten Aromaten möglicherweise etwas überbewertet sind. Bei Annahme eines anderen Mischwertes würde sich der Charakter der Kurven nicht ändern, sondern lediglich die Neigung der Geraden und zwar würde z.B. bei einem Mischwert 90 die Restbenzin-Oktanzahl des 6752-Krackbenzins bei 190° um 2,5 Einheiten erhöht. Die Unsicherheit in dem interessierenden Bereich bis etwa 150° ist danach belanglos.

Bei den raffinierten Krackbenzinen streuen die berechneten Benzinoktanzahlen stärker. Die Unterschiede zwischen den beiden Krackkontakten scheinen dabei kleiner zu sein als bei den nichtraffinierten Benzinen. Als mittlere Oktanzahlkurve wurde eine gemeinsame Gerade angenommen (gestrichelt), die zwischen den beiden Geraden für die nichtraffinierten Benzine verläuft.

Die Restbenzinoktanzahlen der 3 untersuchten 250- bzw. 600-Atm-Hydrierbenzine fallen trotz der verschiedenen Benzinierungstemperaturen (20,5-22,3-24,3 mV) praktisch zusammen und liegen auf einer etwas gekrümmten Kurve, die im ganzen Siedebereich über der Geraden für Terranakrackbenzin liegt und in den untersten und obersten Fraktionen etwa mit den Geraden für 6752-Krackbenzin und raffinierte Krackbenzine zusammenfällt, während sie zwischen 70 und 120° auch noch bis zu maximal 2 Oktanzahl-Einheiten über diesen liegt.

Da die verschiedenen hier betrachteten Restbenzine praktisch das gleiche Paraffin-Naphtenverhältnis aufweisen, wie sich am deutlichsten aus den Anilinpunkt-II-Kurven ergibt, die praktisch alle zur Deckung zu bringen sind, deuten die Unterschiede der Restbenzinoktanzahl-Kurven auf Unterschiede im Isomerisierungsgrad der verschiedenen Benzine.

In den tatsächlich bestimmten Restbenzinoktanzahlen (Gesamtrestbenzin sowie Fraktion bis und über 100, vgl. Tab. 4) werden die Unterschiede durch Verschiedenheiten der Siedekurve teilweise verschleiert, doch scheint sich auch hier ein gewisser Vorteil der Hydrierbenzine zu ergeben. Die beiden 6434-Benzine, von denen das eine im geraden Durchgang, das andere unter Rückführung hergestellt wurde, stimmen mit Restbenzinoktanzahl 73,0 und 73,7 praktisch überein; das unter Rückführung hergestellte, das in einer ganzen Siedekurve etwas höher liegt, ist möglicherweise eine Kleinigkeit besser als das im geraden Durchgang erhaltene.

Das Restbenzin des dehydrierten 6434-Benzins hat, wie sich aus seiner Anilinpunkt-II-Kurve ergibt, in den unteren und oberen Fraktionen einen etwa 10 % höheren Paraffingehalt als die

vorher genannten Benzine, zwischen 75 und 120° aber etwa den gleichen, sodaß die Restbenzinqualität etwas schlechter sein dürfte als bei den übrigen Benzin. In den Oktanzahlen des Gesamtrestbenzins und der Restbenzinfractionen bis und über 100° wird der Unterschied durch die großen Unterschiede der Siedekurven verdeckt. Die für die Fraktionen berechneten Restbenzinoktanzahlen deuten in der vermuteten Richtung, sind aber in diesem Fall äußerst unsicher. Für das Gesamtbenzin errechnet sich ein Aromatenmischwert von 88, während, wie insbesondere aus der höchsten Fraktion mit Oktanzahl 95 zu ersehen ist, für die einzelnen Fraktionen wesentlich davon verschiedene Mischwerte gelten dürften.

Überladekurven.

Im Überladeverhalten, das in Oppau untersucht wurde, stimmt das 6. Benzin mit zufällig nur 44,5 % - 100° mit B₄ überein, während die Überladekurven des 600-Atm-Benzins infolge ihres höheren Aromatengehaltes etwas steiler verlaufen und im Minimum infolge des höheren %-Gehaltes bis 100° 53 bzw. 57 %) etwa 1/2 Atm über B₄ liegen.

Die Krackbenzine liegen im Minimum zwischen B₄ und C₃ und zwar sind die Kurven für das Terrana-Krackbenzin vor und nach dem Raffinieren praktisch identisch, während das 6752-Benzin vor dem Raffinieren merkwürdigerweise im Minimum etwa 1 Atm schlechter, nach dem Raffinieren allerdings 1/2 Atm besser als das Terrana-Benzin ist. Das raffinierte Krackbenzin vom synthetischen Krackkontakt gab somit die beste Überladekurve, die im Minimum mit C₃ praktisch zusammenfällt und in der Steilheit etwa in der Mitte zwischen C₂ und C₃ liegt. Die Überladekurve des DED-Benzins fällt im ganzen Verlauf mit C₃ zusammen, obwohl das Benzin nur 30 Vol.-% Aromaten enthielt.

Vergleich der Ausbeuten bei den verschiedenen
Herstellungsverfahren.

Bei einem Ausbeutevergleich ist zu berücksichtigen, daß bei der Benzinierung das Ausgangsmittelöl vollständig auf Benzin verarbeitet werden kann, beim Kracken dagegen nur 46 % Benzin neben 54 % B-Mittelöl (Kontakt 6752) bzw. 28 % Benzin neben 72 % Mittelöl anfallen, falls man nicht noch eine raffinierende Vorhydrierung für das Krack-B-Mittelöl vorsieht.

Am Kopf der Tabelle 4 sind für die verschiedenen Benzinproben Leistung und Vergasung angegeben. Die 150-er Benzinleistung nimmt von 0,4 bei den Hydrierbenzinen über 0,18 bei dem 6752-Krackbenzin bis zu 0,12 bei dem Terranakrackbenzin ab, während die Vergasung (bezogen auf Benzin + Vergasung bei den Hydrierbenzinen bzw. auf Benzin + Vergasung + Koks bei den Krackbenzinen) gleichzeitig von 11 % bei dem 6434-Benzin über 13-18 % (je nach der Temperatur bzw. dem Aromatengehalt) bei den 600-Atm-Benzinen zu 32 % bei dem 6752-Benzin bzw. 34 % bei Terranakrackbenzin ansteigt. Der Raffinationsverlust bei der Aufhydrierung der Ungesättigten in den Krackbenzinen wurde nicht genau ermittelt. Er ist jedenfalls gering und dürfte im Großen einschließlich der Manipulationsverluste wohl noch unter 0,5 % liegen.

Die Benzinierungsleistungen erscheinen hier etwas niedrig, da sich das Ausgangsöl trotz seines hohen Anilinpunktes nur schlecht benzinieren ließ. Es scheint möglich, daß wir ein bei der Aufbewahrung verunreinigtes Vorhydrierungsmittelöl erhielten. Eine H_2SO_4 -Wäsche desselben brachte keine Besserung. Bei den Krackbenzinen könnte durch Anwendung höheren Durchsatzes ebenfalls eine höhere Leistung erzielt werden.

Die in der Tabelle der Zusammenfassung für die Vergasungen angegebenen Werte weichen zum Teil von den obigen Werten ab. Für die Abänderungen waren folgende Überlegungen maßgebend:

Die Vergasung dürfte bei den Krackbensinen durch geeignete Fahrweise noch um schätzungsgewisse 5 % zu senken sein, wie sich auch aus Versuchen von Dr. Free ergibt, da wohl nicht die hinsichtlich Ausbeute optimalen Bedingungen angewendet wurden und in der behelfsmäßigen Apparatur die Kokswerte wahrscheinlich zu hoch ausfielen.

Das dehydrierte Benzin war aus einem mit 9,5 % Vergasung erhaltenen 6434-Benzin vom Endpunkt etwa 160° erhalten worden. Die Dehydrierung der Fraktion >115° wurde in 1 Lbb-Ofen in 2 16- bzw. 13-stündigen Zyklen mit 71,3 bzw. 74,8 % Ausbeute durchgeführt, entsprechend einer Ausbeute von 78,5 bzw. 80 % an DHD-Benzin + Leichtbenzin bezogen auf Vorhydrierungsmittelöl. Der Redestillationsrückstand über 165° betrug rund etwa 2 % und ist dabei nicht als Verlust eingesetzt, da er z.B. in die Vorhydrierungsstufe zurückgeführt werden könnte. Die oben angegebene DHD-Ausbeute ist unverhältnismäßig niedrig, da der Kontakt aus einer schlechten, hohe Vergasung ergebenden Tonerdeprobe aus der Anfahrperiode der neuen Oppauer Tonerdefabrik hergestellt war (Probe A 1). Bei einer Dehydrierung auf etwa 72 Gew.% Aromaten im DHD-Abstreifer wie hier wäre normalerweise mit 80 % DHD-Ausbeute zu rechnen. Andererseits erscheint die bei der 250-Atm-Benzinierung hier gefundene Vergasung selbst in Anbetracht der etwas zu niedrigen % bis 100° zu niedrig und wäre daher im Vergleich mit sonstigen Erfahrungen mit Kontakt 6434 auf etwa 15 % zu schätzen, wobei sich eine Ausbeute an Mischbenzin (DHD-Benzin + Leichtbenzin) von etwa 78 % bezogen auf Vorhydrierungsmittelöl ähnlich dem hier gefundenen Wert ergibt. Für das für sich allein untersuchte 6434-Benzin mit Endpunkt 150° wurde entsprechend mit einer wahrscheinlichen Vergasung von 17 % gerechnet.

Über die sonstigen Ergebnisse bei den Krackversuchen (Ausbeute und Qualität der Benzine in Abhängigkeit von Temperatur, Durchsatz, Zyklusdauer, Ausgangsöl, Kontakt usw.) wird getrennt berichtet.

Gemeinsam mit
Dr. Donath
Dr. Nonnenmacher
Dr. Lajus
Dr. Dehn

gez. Reitz

Tabelle 2:

Übersicht über die verglichenen Benzolproben.

Herstellungsverfahren	Katalytisches Katalysieren				Benzolierung				Benzolierung D.H.D.	
	6 1 0 3 - Benzine		6 7 5 2 - Benzine		600-Atm-Benzine		250-Atm-Benzine			
Kontakt Nr.	6 1 0 3		6 7 5 2		6 2 5 5		6 6 1 3		6434/7360	
Kontaktzusammensetzung	Terrana		Synthet. Al-Silikate		Terrana 5,7 Z. d. d. + 0,05 Mo 1,2 Mg, 3 Cr, 8 HF		Terrana 10 Mo			
Druck Atm	Drucklos		Drucklos		600		600		250/25 Atm H ₂	
Temperatur mV	24		21		22,5 - 25		22-22,5 24-24,5		21/21-27,5	
Temperatur °C	459		408		434-476		425-434 459-468		400 408	
Durchsatz kg/Ltr-Std.	0,5		0,5		1,0		1,0 1,0		1,0 1,2	
Zykluslänge	20 Min.		20 Min.						1,2/0,5	
Bemerkungen	Probe katalytisch reduziert mit Kont. 7360 (bzw. 7935) bei 25 Atm, 15 mV		Probe katalytisch reduziert mit Kont. 7361 bei 25 Atm, 15 mV				mit Druck- und Temperatur			
Probentbezeichnung	3 (a, b, c)	2 (b, c)	3	4	5	6	7	8	9	10
Ofen	601	308/I 303/I	601	308/I	308/III	308/III	308/III	316	316	316/I. -13.12. (-115°)
Datum 1941	5.11. / 6.-9.11. / 20.-11.11.	14.11. 20.11. 21.11.	28.11. 3.12.	8.-13.12	8.-11.11.	14.-21.11. (15.11.)	21.-28.11.	23.-29.11.	5.12.	+ 308/I 24.-25.12.
Benzolenspunkt	180/200/150	200 150	150/200	150/200	150	150	150	150	150	165

Offen Datum	6329 - Krackbensine				5752-Krackbensine				600 Atm-Benzinierang			250 Atm-Bj m. Rück- führung	250 Atm-Bj + PH Mischung M. 1:3
	601 5.11.	- 6.-9.11.	katalyt. raffin. 308/I 14.11.	601 11.-11.11	katalyt. raffin. 303/I 20.-21.11.	601 28.11.-3.12.	katalyt. raffin. 308/I 8.-13.12.	308/III 6.-11.11.	14.-21.11.	15.11.	21.-28.11.	516 23.-29.11.	516/1.-5.12. 308/I/24.25.12.
Fraktionen													
120-140°: Gew. %		8,0	6,8	6,1	12,7	10,6	12,6	24,2-150°	28,7	22,9-150°	25,0	15,4	11,9
Spez. Gewicht/15°		0,877	0,805	0,802	0,804	0,806	0,807	0,800	0,780	0,791	0,795	0,778	0,839
Anilinpunkt I/II		+13,7/53,6	+15,6/53,2	+16,2/53,5	+16,6/54,1	+12,6/53,5	+13,4/53,5	+33/53,9	+40,1/54,2	+40,6/54,4	+34,3/54	+45,7/54	+22,2/56,3
50 % - Punkt		127	126	126	129	126	126	137	129	136	132	126	131
Gew. % Aromaten		42	40	39,5	40	42,5	42,5	24	17	16,5	23	10	76
OZ: Res.-Methode		-	85	81,8	-	84	-	71,5	-	-	-	-	-
M.-M./M.-M.+0,12 Pb		74/37,8	73,8/-	75/88,4	74,7/-	76,8/89,5	74/-	68/82	68,5/84,5	64,3/84	69,2/84,5	68/86,2	87,4
Restbi. OZ. Mot. berech.		59,8	60,7	63	62,2	64,5	59,6		63,7		62	65,2	-
140-160°: Gew. %		12,9	13,7	9,6	9,7	11,1	10,8					14,0	12,7
Spez. Gewicht/15°		0,842	0,832	0,819	0,825	0,831	0,834					0,801	0,871
Anilinpunkt I/II		+8,3/54,7	+7,2/53,8	+7,5/54	+5,4/54,2	+11,5/54	+3,2/55,5	+3,5/55,5				+46,2/54,3	+42/56,5
50 % - Punkt		158	149	148	145	149	146					149	154
Gew. % Aromaten		47,5	47,5	47,5	49	44	56					10	90,5
OZ: Res.-Methode		-	82,6	84,6/97,6	-	-	83,8					-	-
M.-M./M.-M.+0,12 Pb		71,4/-	72/85	72,5/84	73/-	71,5/-	76,8/87,5	75/-				61/76,2	95,0
Restbi. OZ. Mot. berech.		52,6	53,3	53,3	54,4	55,7	51,6					57,5	-
160-180°: Gew. %		16,2	16,6	14	14,9	16,0							
Spez. Gewicht/15°		0,846	0,846	0,884	0,840	0,845							
Anilinpunkt I/II		+15,6/53,4	+15,8/53	+16,3/53,5	+4,5/55,5	+6/55,3							
50 % - Punkt		169	169	167	166	166							
Gew. % Aromaten		40	39,5	39,5	50,5	50							
OZ: Res.-Methode		73,2/92	74,2/90,6		80,2	-							
M.-M./M.-M.+0,12 Pb		66,8/80	65,8/78,5	72/-	73,2/82	71,6/-							
Restbi. OZ. Mot. berech.		49	47,6	-	52,5	49,8							
180-200°: Gew. %		18,1	20,6		11,4	13,5							
Spez. Gew. /15°		0,863	0,884		0,864	0,863							
Anilinpunkt I/II		+22,8/55	+23,5/55		+19,2/58,4	+20/57,1							
50 % - Punkt		191	193		192	192							
Gew. % Aromaten		35	34		41	39,5							
OZ: Res.-Methode		65/84	68,5/84		65,5	-							
M.-M./M.-M.+0,12 Pb		61,5/75	59,7/74,5		64,8/76,5	64/-							
Restbi. OZ. Mot. berech.		44,2	42,2		44,7	44,8							

Tabelle 3:

Benzinuntersuchungen

	6 1 0 8 - Krackbenzine				6 7 5 2 - Krackbenzine				600 Atm-Benzinierung				250 Atm-Benzinierung		250 Atm-Benzinierung		
			katalyt. raffiniert	katalyt. raffiniert			katalytisch raffiniert						m. Rückführung	i. gerad. Durchgang	Leichtbenzin	D.H.D. OHD-Benzin	Mischung 54:46
Ofen	601		308/I	601	303/I	601		308/I	308/III				316		316	308/I	316/1-13 12
Datum 1941	5.11.	6.-9.11	14.11.	10.-11.11.	20.-21.11.	28.11.-3.12.		8.-13.12.	6.-11.11.	14.-21.11.	15.11.	21.-28.11.	21.-28.11.	5.12.	1.-13.12.	24.-25.12.	308, I/24.-25.12.
Druck Atm	1	1	1/25	1	1/25	1		1/25	600	600	600	600	250	250	250	25	-
Temperatur mV	24	24	24/15	24	24/15	21		21/15	22,5-25	22-22,5	22	24-24,5	20,5	21	21	27-27,5	-
Durchsatz Kg/Ltr/Kont.	0,5	0,5	0,5/1,8-0,7	0,5	0,5/0,7	0,5		0,5/0,7	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2	0,5	-
Proben Nr.	1 a	1 b	2	1 c	2 c	3		4	5	6	(6)	7	8	9			10
Benzin	-180°	-200°	-200°	-150°	-150°	-200	-150	-200	-150	-150°	-150°	-150°	-150°	-150	-150	Fraktion -115	-165
Spez. Gewicht/15°	0,764	0,765	0,793	0,740	0,744	0,768	0,751	0,782	0,758	0,745	0,741	0,732	0,741	0,738	0,705	0,812	0,756
Anilinpunkt I	+ 25	+ 26,3	+ 26,6	+ 33,6	+ 37,8	+ 28,6	+ 32,4	+ 25,7	+ 31,5	+ 42	+ 45,1	+ 47,7	+ 42,2	+ 47,8	+ 47,2	-11	+ 21,8
Anilinpunkt II	+ 54,2	+ 52,2	+ 52	+ 53,5	+ 52,6	+ 54	+ 53,5	+ 52,7	+ 53	+ 52,5	+ 52,7	+ 53,5	+ 52,5	+ 52,8	+ 52,4	+ 57,5	+ 54,6
Foßzahl (Hanus 38)	16,8 ¹⁾	-	-	21,0 ¹⁾	1,1	5,4 ¹⁾	9,1	-	2,7	-	1,2	-	2,7	2,8	-	-	6,0
Siedebeginn °C	41	37	46	40	41	34	41	48	48	41	42	30	47	53	58	32	34
% - 50	3	3	1	3	1	5	2	-	-	1,5	1,5	8	0,8	-	2	11	3,5
% - 70	14	11,5	7	20	16	16	16	6	9	13	9,5	23	13	6,5	13	36,5	8
% - 100	39	29	27	58	58	37,5	51	30	46	53	53,5	57	57	44,5	50	66	22
% - 120	59	42	41	79	83	53	74,5	48	73	79	81,5	80	82	72	79	-	42
% - 140	74,5	55	54	91,5	94	66,5	92	63	91	95	97	95,5	97	92	94	-	70,5
% - 150	80	62	62	95	97	73	95,5	70	95,5	-	-	-	-	-	96,8	-	78
% - 180	96,5	84	86	-	-	91	-	91	-	-	-	-	-	-	-	-	91
Endpunkt °C	182	201	201	158	153	198	157	200	157	144	144	141	142	152	151	118	212
Destillat.-Verlust	1	1,2	0,3	1,0	0,8	1,5	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	2,3	0,5	1,9	0,8	3,5	4,0
Zusammensetzung																	
Gew. % Parffine	31,5	28	29	33,5	35	33	35	30	33	37	38	42	37	40,5	39	18,5	31,5
Naphthene	34,5	40	42	40	47	36,5	38,5	40	42,5	50	52	50	50	53	53,5	13	32
Aromaten	32	29	28,5	23	17,5	28,5	24,4	30	24,5	12,5	8	7	12,5	6	6,5	67,5	35,5
Ungesättigte	2	3	0,5	3,5	0,5	2	2	-	-	0,5	1	1	0,5	0,5	1,5	(1)	1
Oktanzahl Rec.-Methode	-	82,3	75	86,4/100	83	84	-	82,8	84	79,5	-	77,8	-	-	-	-	91,3/105
Motor-Methode	77,2	74,7	72	77	77,4	77	79,5	74	77	74	76,3	77,4	76,3	74,1	74,7	-	80,2
Motor- " + 0,12 % Pb.	-	85,6	83,5	91,1	93,2	90,5	94	88,7	93,5	89,9	90,6	93,5	91,8	91,0	-	-	95
Bombentest mit Pb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Abfall Atm	-	1,5	-	1,2	0	0	0	0	Abfall	-	0	0	0	0	Abfall	-	0,7
Glasschale vorher mg	-	1,7	-	0	1,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0,8	1,8	0	0
Glasschale nachher mg	-	366/186	-	66/54	10,3/5,6	83,3/65,9	11,5	5,1	22,5/6,5	28,8/23,1	1,8	1,3	1,3	1,8	1,8	1,3	1,3
Cu-Schale	-	12,4	-	1,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Dampfdruck Atm	-	-	-	0,528	0,548	0,455	-	0,416	-	0,451	-	0,451	0,352	0,569	-	-	-

aus Bronzähl

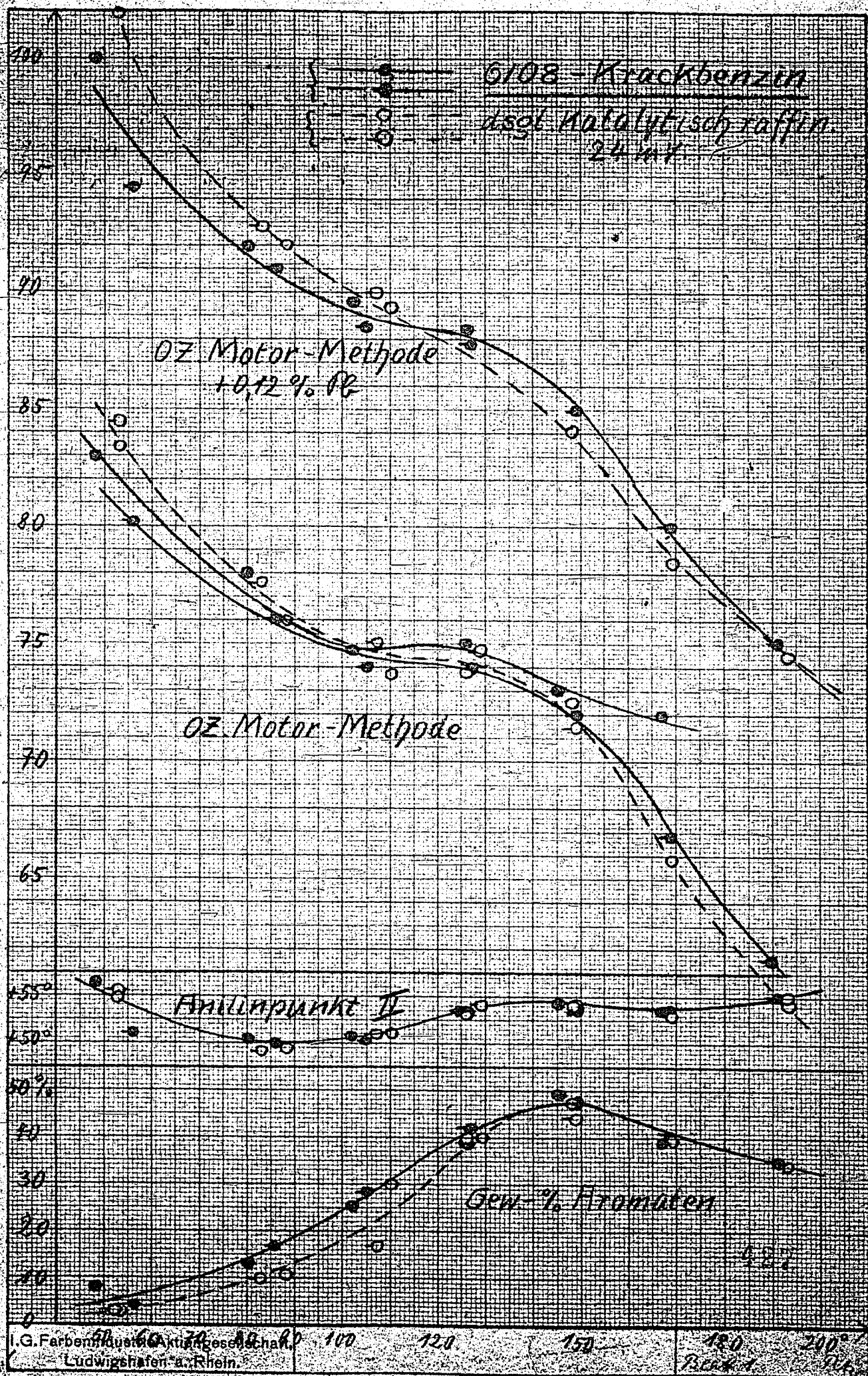
Tabelle 3a:

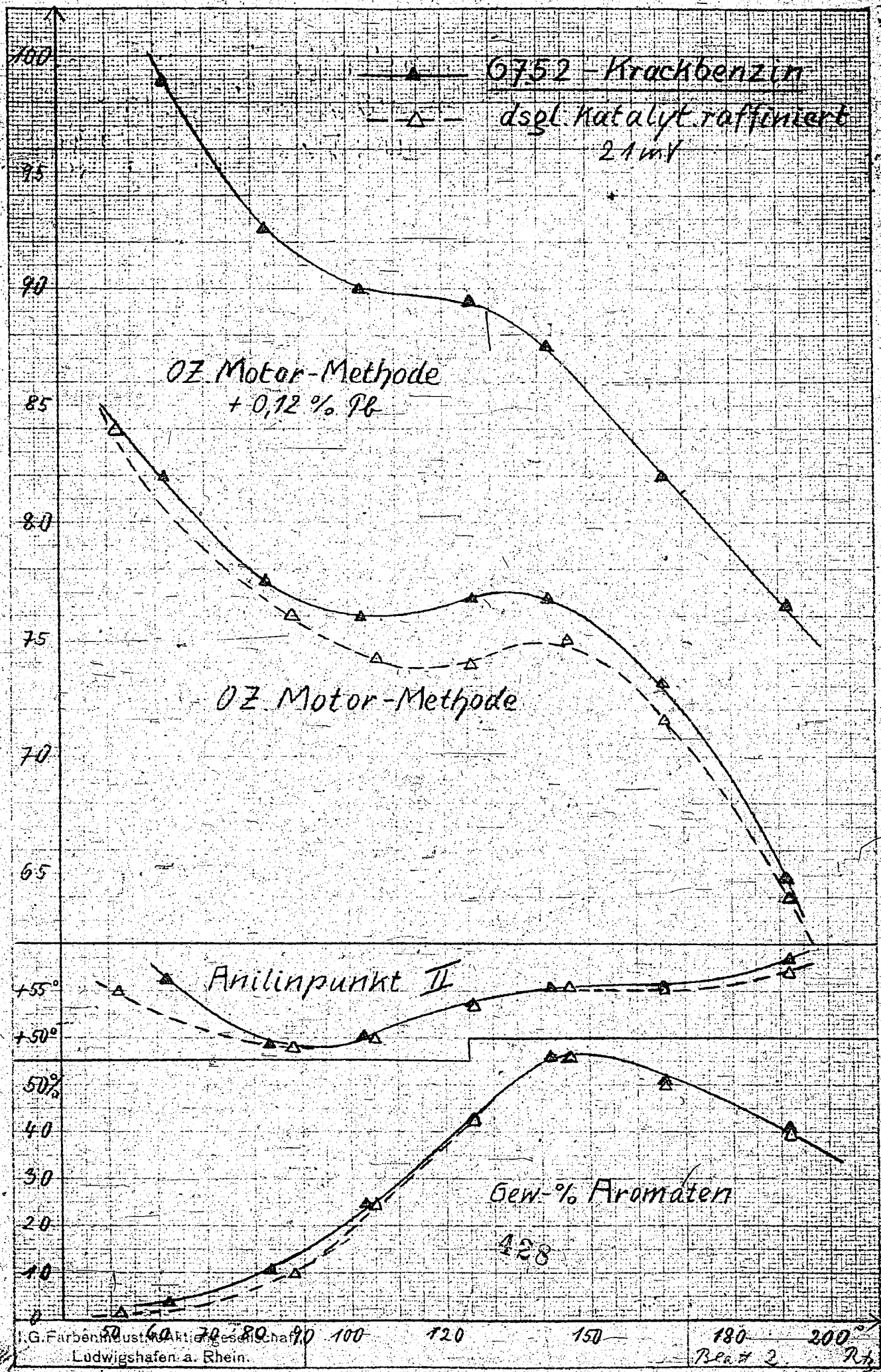
Fractionszerlegung zu Tabelle 3

Ort Datum 1941	6108 - Krackbenzine katalyt. raffin.					762-Krackbenzine katalyt. raffin.			600 Atm-Benzolherung				250-Atm-Bz katalyt. raffin.	250-Atm-Bz + DHD Schmelz 54:46
	601 5.11.	6-9.11	308/I 14.11.	601 10.-11 11.	303/II 20.-21 11.	601 29.11- 7.12.	308/I 8.-13.12.	308/III 5.-11.11.	14.-21.11	15.11	21.-28. 11	29.-29 11.	315	316/1-13.12- 303/1/21-25.12.
Fraktionen														
-75° Gew.%	42,2	20,3	14,8	20,0	24,9	10,0	17,2	49,4	21,1	47,5	19,5	21,9	27,0	
Spez. Gew./15°	0,710	0,667	0,673	0,660	0,659	0,694	0,668	0,705	0,673	0,688	0,656	0,666	0,663	
Anilinpunkt I/II	+ 40,5/ 54,2	+ 47,8/ 51	+ 52,2/ 54,8	+ 50/ 56,5	+ 52,8/ 55,4	53,1/ 56,5	+ 53,5/ 55	+ 49,7/ 53,6	+ 54,5/ 55,8	+ 53/ 55	+ 54,5/ 56,5	+ 55,5/ 56,5	+ 54,5/ 56,6	
50 % - Punkt	73	56	53	48	53	2	52	72	55	67	50	52	50	
Gew. % Aromaten	15,5	4	3	8	3		1,5	5	1,5	2,5	2,5	1	5	
OZ: Res.-Methode	-	91,5/106	88,6	91,5/106	-	-	-	85,7	-	86,3	-	-	-	
M.-M./M.-M. + 0,12 Pb	80,5/-	80,2/ 94,5	83,4/102	83,7/100	84,5/-	2/99	84/-	80,2/ 96,8	83,2/102	82/100	83,4/102	82,5/-	82,4	
Restbenzin OZ-Mot.- Methode berechnt.	-	79,7	83	82	84,2	1,5	84	>	85	>	83,2	82,5	81,8	
75-100° Gew.%		11,7	16,1	27,4	29,4	6,3	14,4		24,0		36,5	28,9	26,4	
Spez. Gew./15°		0,750	0,751	0,739	0,742	0,743	0,746		0,738		0,736	0,731	0,746	
Anilinpunkt I/II		+ 35,8/ 50,1	+ 38,5/ 45,4	+ 39,5/ 50,6	+ 41/ 45,3	40,2/ 49,6	+ 40,8/ 49,1		+ 45,2/ 49,8		+ 43,2/ 50	+ 47,5/ 50,5	+ 36,8/ 50,3	
50 % - Punkt		85	88	80	83	3	86		83		84	84	84	
Gew. % Aromaten		17	11	13	10	1	10		5,5		8,5	4,0	3,6,0	
OZ: Res.-Methode		87,8	82,6	84,1/97	-	4	-		-		-	-	-	
M.-M./M.-M. + 0,12 Pb		76/91	76/92	78/92	77,6/ 92,8	7,5/ 2,5	76/-		77,8/ 91,8		77,5/ 91,8	77,2/ 93,8	76,3	
Restbenzin OZ-Mot.- Methode berechnt.		72,4	73,8	75,7	76	5,5	74		77		76	76,5	73	
100-120° Gew.%	21,3-125°	12,6	11,4	22,9	22,8	4,1	15,3	26,4-125°	25,4	29,6-125°	18,9	19,4	21,0	
Spez. Gew./15°	0,787	0,780	0,785	0,774	0,779	0,776	0,778	0,770	0,762	0,762	0,766	0,760	0,795	
Anilinpunkt I/II	+ 19,2/ 53,5	+ 25,5/ 50,6	+ 24,9/ 51,2	+ 28,3/ 50,8	+ 37/ 51,1	28/ 50,3	+ 29/ 50,1	+ 37,5/ 50,8	+ 42,2/ 51	+ 42,5/ 51	+ 37,4/ 50,8	5/ 52	+ 8,7/ 52	
50 % - Punkt	109	105	110	102	107	103	105	107	105	105	105	106	105	
Gew. % Aromaten	36	28,5	30	25,5	17	5	24,5	16	10,5	10	16	7	45	
OZ: Res.-Methode		83,2	-	81,8/95,3	-	2	-	76	-	76,1	-	-	-	
M.-M./M.-M. + 0,12 Pb	75,5/-	74/89,5	73,7/89,3	74,7/89,6	75/90	6/90	74,2/-	72,5/ 89,3	73/89	72,5/90	73/89,8	72,5/ 88,6	-	
Restbenzin OZ-Mot.- Methode berechnt.		66,2	65,2	67	-	0,2	68		10,8		69	71	-	

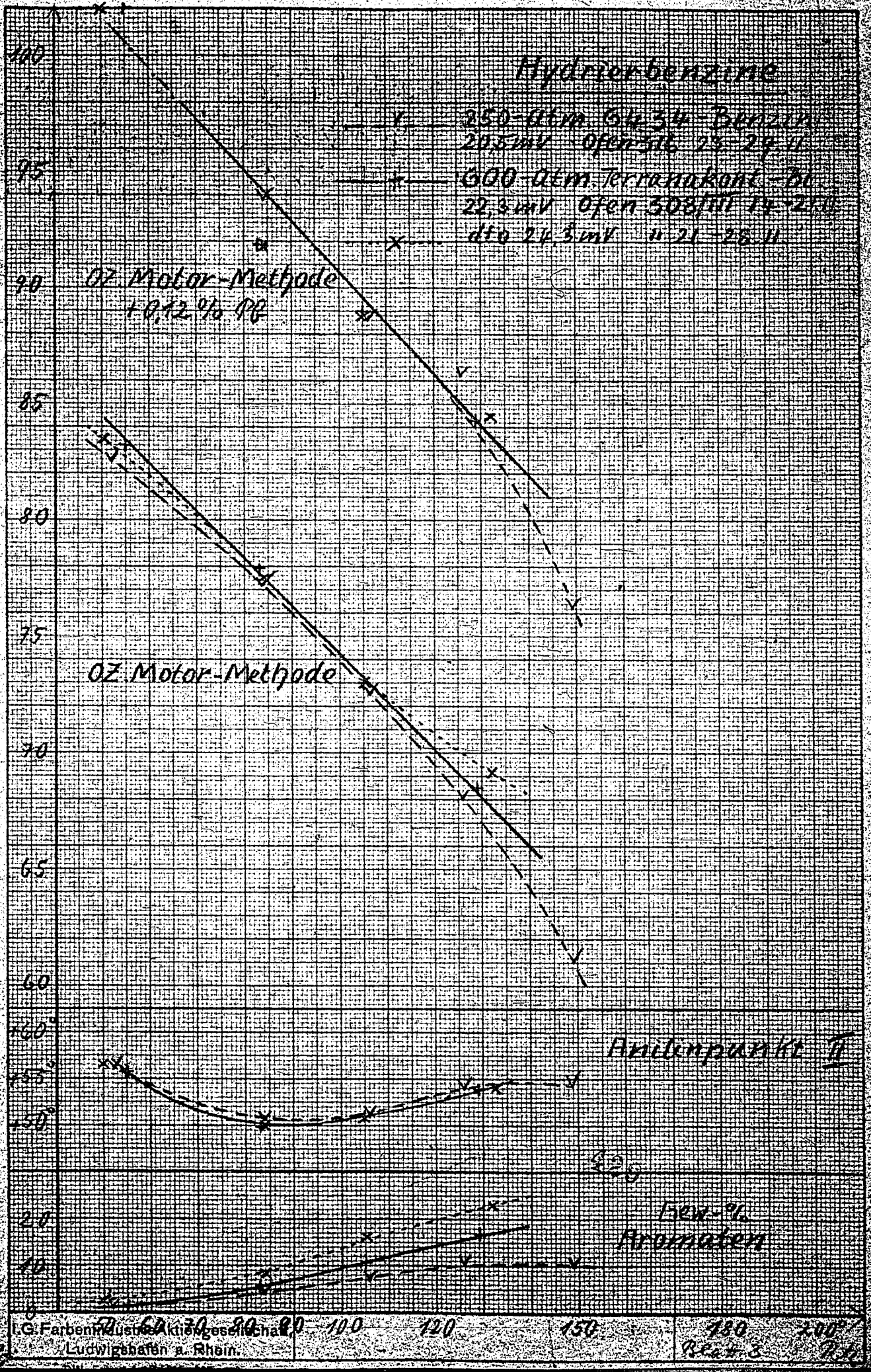
Restbenzinuntersuchungen

	6108 - Trachbenzine				6152 - Trachbenzine		6255 - Benzine		6351 - Benzine		6409 - Benzine	
	200°	cto kat raffin.	cto kat raffin.	cto kat raffin.	cto kat raffin.	cto kat raffin.	(600 atm)	(600 atm)	(250 atm)	(250 atm)	(250 atm)	(250 atm)
Ofen	601	308/1	601	308/1	601	393/1	393/1	393/1	393/1	393/1	393/1	393/1
Datum 1941	5.9.41	14.11.	10.11.11	20.21.12	28.11.3.12	2.11.12	14.21.11	21.23.11	27.21.11	3.12	14.12.11	14.12.11
Druck atm.	1	1/25	1	1/25	1	1/25	600	600	250	250	250	250/23
Temperatur mV	24	24/15	24	24/15	21	21/15	22-22,5	24-24,5	20,5	21	21/27-27,5	
Durchsatz kg/Ltr/Std.	0,5	0,5/0,7	0,5	0,5/0,9	0,5	0,5/0,7	1,0	1,0	1,0	1,2	1,2/0,5	
Probe Nr.	1 b	2 b	1 c	2 c	3	4	6	7	8	9	10	
Grundleistung	0,20	-	0,12	-	0,16	-	0,40	0,40	0,33	0,30	-	
Benzinkonzentration	46	-	28	-	46	-	44	46	39	32	-	
Benzin-Endpunkt °C	200	200	155	155	155	-	147	144	155	155	165	
Vergasung	~23	(24)	~34	(35)	32	(33)	12,8	18,0	~11	~10	22	
% Bl auf flüss. Produkt	46	-	28	-	46	-	100	100	100	32	100	
Restbenzin	-200°	-200°	-200°	-200°	-200°	-200°	-200°	-200°	-200°	-200°	-200°	-200°
Gew.% vom Gesamtbenzin	69,0	74,0	74,5	83,0	74,5	76	91,5	87,2	91,0	93	64	
Spez. Gewicht/15°	0,755	0,770	0,723	0,725	0,73	0,732	0,732	0,730	0,732	0,730	0,705	
Anilinpunkt I	+ 51,5	+ 48,4	+ 52,2	+ 52,3	+ 52,7	+ 52,5	+ 52,4	+ 52,5	+ 52,4	+ 52,3	+ 54,3	
Anilinpunkt II	+ 52,8	+ 52	+ 53,6	+ 52,8	+ 53,7	+ 53	+ 53	+ 52,6	+ 52,8	+ 52,8	+ 54,8	
Siedebeginn °C	34	48	34	42	39	46	50	47	51	42	38	
% - 50	5	-	4,5	2,5	5	0,5	-	0,5	-	1,2	4,5	
% - 70	17	7	22	20,5	22	14	12	6,5	11,5	11,5	31	
% - 100	38,5	30	64,5	66	63	59	57,5	59	43	49,5	81	
% - 120	52,5	45,5	85	87	83	82	85	85	72	80	93,5	
% - 140	61	57	92,5	95,5	93,5	93	93	97	92	95	-	
% - 150	64,5	62	94,5	-	95,5	96	-	-	95,5	-	-	
% - 180	84	82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Endpunkt	201	202	158	148	155	155	139	141	155	144	140	
Destillations-Verlust	2,2	2,0	1,5	1,2	1,0	0,6	1,5	1	1	1,2	1,1	
Zusammensetzung												
Paraffine	40,5	39	44,5	42	45,5	43,5	43,5	42	43	42	49,5	
Naphthene	57	57,5	53	57	53	56	55,5	57,5	56,5	58	49,5	
Aromaten	1,5	3,5	1,5	0,5	1	0,5	0,5	0,5	0,5	-	0,5	
Ungesättigte	1	-	1	0,5	0,5	-	0,5	-	-	-	0,5	
Oktanzahl Res.-Methode	70	-	79,4	-	77,5	-	-	-	-	-	-	
Motor	67,5	53	75,4	76,3	74,5	75	75,5	74	73,7	73,0	73,8	
Motor + 0,12% Pb	84,7	81	92,5	-	92	92	-	-	-	91,5	-	
Extrakt Gew.%	31,0	26,0	25,5	17,0	25,5	0,24	8,5	12,8	7,0	7,0	36	
Spez. Gewicht/15°	0,883	0,888	0,856	0,871	0,870	0,872	0,868	0,868	0,866	0,870	0,873	
% Benzol	-	-	-	9	6	-	10,4	10	-	-	-	
Toluol	-	-	-	37	26,5	-	38,9	39	-	-	-	
Xylol	-	-	-	42,5	49	-	45,4	46	-	-	-	
Höhere Aromaten	-	-	-	11,6	16,8	-	5,3	5	-	-	-	
Restbenzin < 100°												
Oktanzahl Res.-Methode	86,4	-	86,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
Motor	80,8	-	79,9	79,0	-	79	79,1	78,5	77,4	-	79,0	
Motor + 0,12% Pb	ca 96	-	94,2	-	-	96,5	94,5	95,5	-	-	-	
Restbenzin > 100°												
Gew.% v. Gesamtbenzin	42,4	-	27,6	28,4	32,6	30,0	43,2	38,8	49,5	-	14,4	
Spez. Gewicht/15°	0,803	-	0,771	0,769	0,769	0,774	0,766	0,767	0,772	-	0,760	
Anilinpunkt I	+ 51,7	-	+ 51	+ 50,4	+ 50,3	+ 50,8	+ 51,3	+ 52	+ 52,1	-	+ 49,8	
Anilinpunkt II	+ 53,6	-	+ 54	+ 52,6	+ 52,3	+ 52,8	+ 53,0	+ 53	+ 52,8	-	+ 53,3	
Siedebeginn °C	108	-	105	107	103	97	105	107	109	-	100	
% - 120	5	-	42	49	34	40	55	44	34	-	74,5	
% - 150	39,5	-	90	94	92	91,5	-	-	92	-	95,5	
% - 180	76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	95,5	
Endpunkt °C	204	-	165	160	162	162	144	145	162	-	157	
Zusammensetzung												
Paraffine	44,5	-	45	41	40,5	43	43,5	43,5	43	-	42,5	
Naphthene	52	-	50	56	57	55	55	55,5	56	-	52,5	
Aromaten	2,5	-	4	2,5	2	2	1	1	1	-	4,5	
Ungesättigte	1	-	1	0,5	0,5	-	0,5	0	0	-	0,5	
Oktanzahl Res.-Methode	49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Motor	50	-	65,2	67	66	61,4	67,1	66,4	68	-	67	
Motor + 0,12% Pb	73,8	-	83	-	83	82,7	85,2	-	-	-	-	
Überladung	-	-	5953 (100-5973)	-	6122	6151	6040	6038	6033	-	6243	

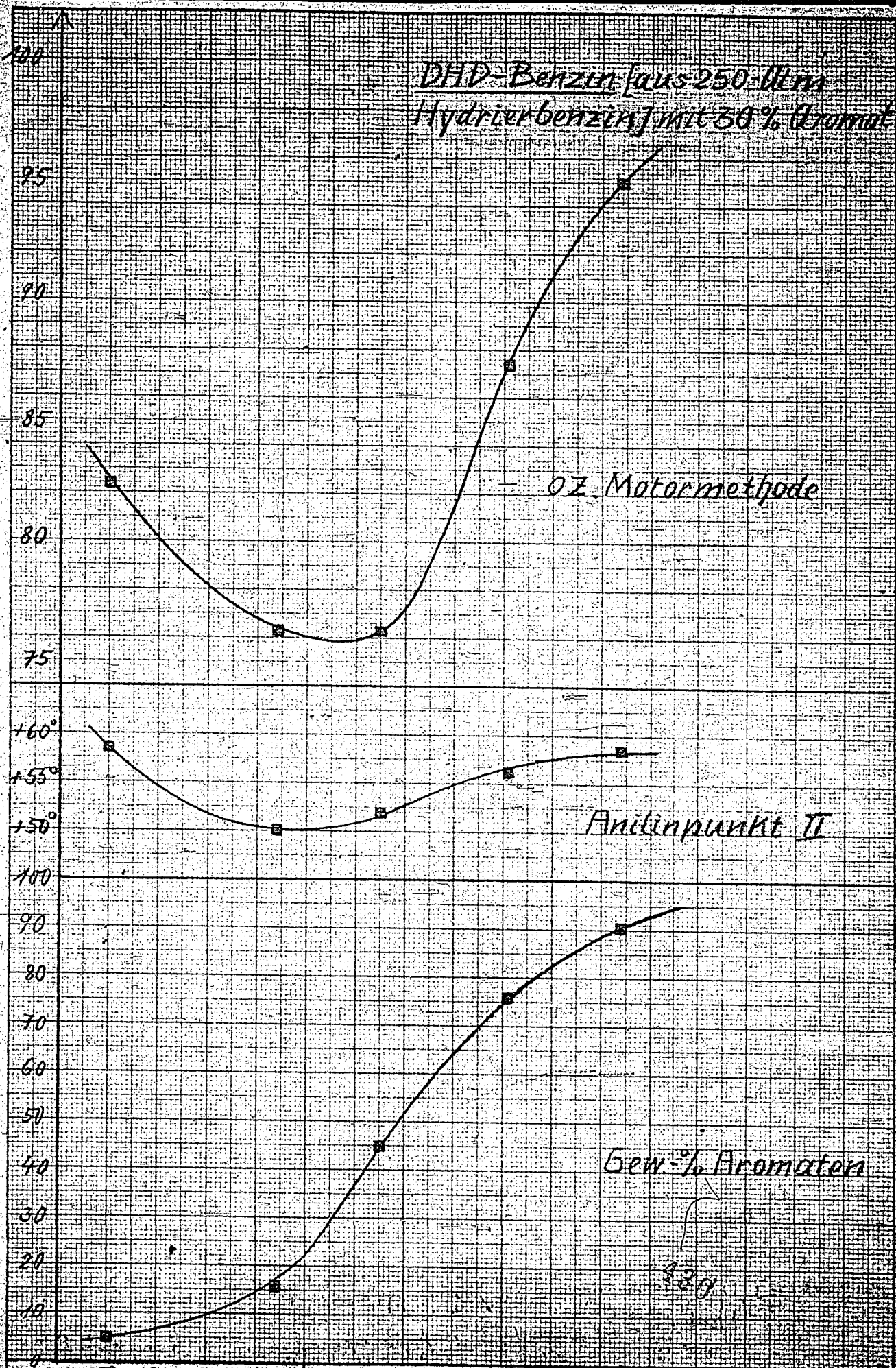


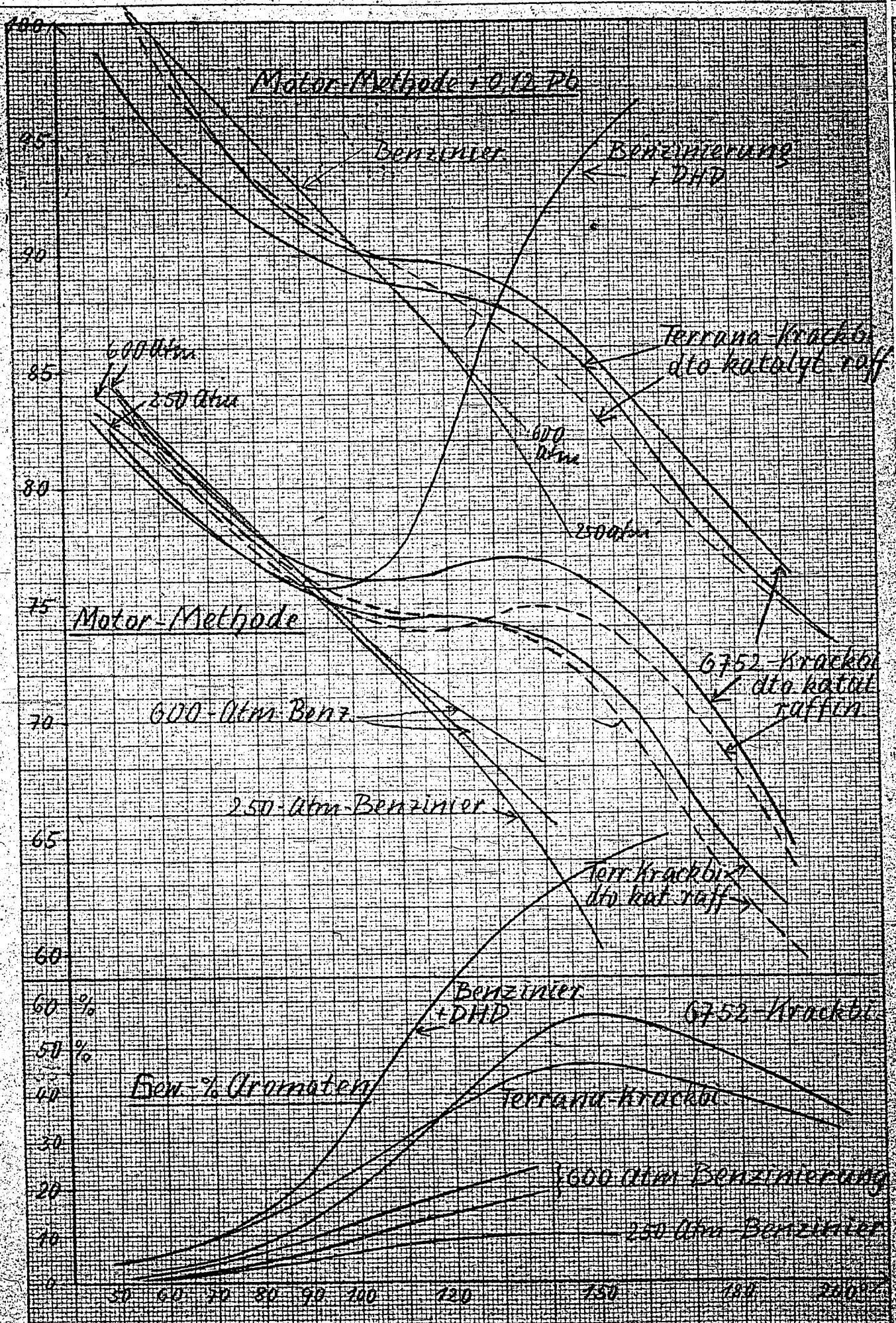


76.9.1924

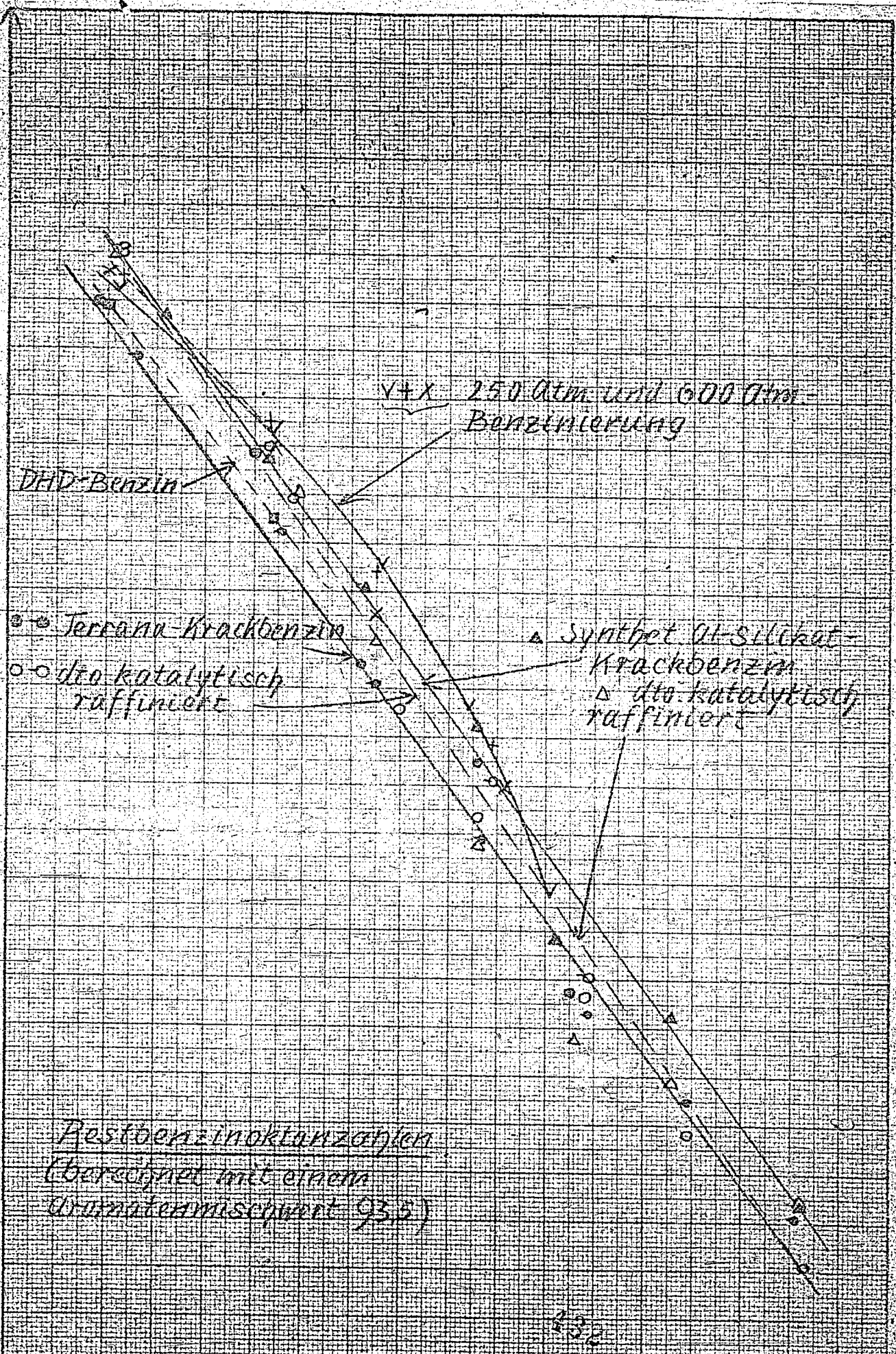


DHD-Benzol (aus 250-mlm
Hydrierbenzol) mit 30% Bromat





85
80
75
70
65
60
55
50
45
40



Y+X 250 atm und 600 atm
Benzinerzeugung

DHD-Benzin

Terrana-Krackbenzin
hydro-catalytisch
raffiniert

Synthet. dt-Silicat-
Krackbenzin
hydro-catalytisch
raffiniert

Druckloser Aufschluß von Konzentrat aus
estnischem Schiefer.

Zusammenfassung:

Bei dem drucklosen Aufschluß von mit Öl angeriebenem Schieferkonzentrat im Kugelofen entsteht eine pechartige Substanz von 86-90° Erweichungspunkt.

Mit dem Flotationskonzentrat aus estnischem Schiefer (aus Griesheim)¹⁾ wurden drucklose Aufschluß- bzw. Schmelzversuche unter Anreibung mit Öl angestellt. Das Schieferkonzentrat wurde 40 : 60 mit Rückstand aus estnischem Schieferschmelztee angerieben. Im diskontinuierlichen kleinen Kugelofen (30 kg Füllung) wurde das flüssige (pumpbare) Gemisch in etwa 3 Stunden auf 357° aufgeheizt, auf dieser Temperatur ca. 30 Minuten gehalten und dann die Temperatur noch (in etwa 30 Minuten) auf etwa 408° gesteigert. Dabei destillierte ebensoviel Öl ab, als zum Anreiben verwendet worden war. Der Destillationsrückstand stellt eine homogene pechartige Substanz mit Erweichungspunkten von 86 - 110° dar, welche heiß aus dem Kugelofen entleert wurde. Der Kugelofen enthielt die übliche Kugelfüllung und wurde mit den üblichen Tourenzahlen gedreht. Das abdestillierte Öl wurde für die nächste Anreibung eingesetzt. Der Versuch wurde ohne Fremddölzusatz dreimal wiederholt. Die beigelegte Tabelle enthält die analytischen Daten der eingefüllten bzw. angefallenen Produkte.

Wenn das mit Benzol fällbare organische Feste als Maßstab für den Aufschluß genommen wird, und angenommen wird, daß die anorganische Substanz des Schiefers bei der Wärmebehandlung keine oder vernachlässigbare Veränderungen erleidet, so errechnet sich ein Abbau des Kerogens zu Öl von etwa 78 - 81 %.

Der entstandene Aufschluß (Schmelzprodukt) enthält viel s-Asphalt, ist unfiltrierbar und kommt also für Verwendungszwecke in Frage, bei denen der Aschengehalt nicht stört (Brikettzusatzmittel usw.).
(ca. 20 % Glührückstand)

Nach den in Ludwigshafen bzw. in Scholven vorliegenden Erfahrungen ist anzunehmen, daß das Verfahren im kontinuierlich betriebenen großen Kugelofen ohne Schwierigkeiten durchzuführen sein wird.

Die Verwendung einer Destillationskolonne für das Verfahren müßte hinsichtlich der Verweilzeit bzw. hinsichtlich einer möglichen Temperaturerhöhung bei geringerer Verweilzeit und hohen Strömungsgeschwindigkeiten in der Aufheizung geprüft werden.

Gemeinsam mit

Dr. Gieg.

1) S 26 vom 18. 5. 43: 85,46 % Kerogen.

Analytische Daten.

Versuch Nr.	1	2	3	4
Datum	6.10.43	7.10.43	8.10.43	12.10.43
<u>Einfüllmischung:</u>				
% Benzolfestes	41,7	44,4	44,3	39,1
% Asche im Festen	19,0	17,6	16,6	20,0
<u>Aufschluß:</u> (Destillationsrückstand)				
% Benzolfestes	39,0	38,0	35,4	
% Asche im Festen	53,6	60,6	49,4	
% Asphalt im Öl		43,0	26,5	
Erweichungspunkt °C (Körner-Sarnow)	88-90	102-103	110-111	86-90
<u>Destillat:</u> (Anschleißöl)				
% Wasser		6,0	1,5	0,5
% Benzolfestes		1,5	1,6	0,5
Gewichts-Angler:				
-3250		36,5	39,0	48
-350		49,5	52,0	64
Abbau des organisch Festen	ca.78%	ca.81%	ca.80,5%	

434

Druckloser Aufschluß von Konzentrat aus
estnischem Schiefer.

Zusammenfassung:

Bei dem drucklosen Aufschluß von mit Öl angeriebenem Schieferkonzentrat im Kugelofen entsteht eine pechartige Substanz von 85-90° Erweichungspunkt.

Mit dem Flotationskonzentrat aus estnischem Schiefer (aus Griesheim)¹⁾ wurden drucklose Aufschluß- bzw. Schmelzversuche unter Anreibung mit Öl angestellt. Das Schieferkonzentrat wurde 40 : 60 mit Rückstand aus estnischem Schieferschwelteeer angerieben. Im diskontinuierlichen kleinen Kugelofen (30 kg Füllung) wurde das flüssige (pumpbare) Gemisch in etwa 3 Stunden auf 357° aufgeheizt, auf dieser Temperatur ca. 30 Minuten gehalten und dann die Temperatur noch (in etwa 30 Minuten) auf etwa 408° gesteigert. Dabei destillierte ebensoviel Öl ab, als zum Anreiben verwendet worden war. Der Destillationsrückstand stellt eine homogene pechartige Substanz mit Erweichungspunkten von 86 - 110° dar, welche heiß aus dem Kugelofen entleert wurde. Der Kugelofen erhielt die übliche Kugelfüllung und wurde mit den üblichen Tourenzahlen gedreht. Das abdestillierte Öl wurde für die nächste Anreibung eingesetzt. Der Versuch wurde ohne Fremddölzusatz dreimal wiederholt. Die beigelegte Tabelle enthält die analytischen Daten der eingefüllten bzw. angefallenen Produkte.

Wenn das mit Benzol fällbare organische Feste als Maßstab für den Aufschluß genommen wird, und angenommen wird, daß die anorganische Substanz des Schiefers bei der Wärmebehandlung keine oder vernachlässigbare Veränderungen erleidet, so errechnet sich ein Abbau des Kerogens zu Öl von etwa 78 - 81 %.

Der entstandene Aufschluß (Schmelzprodukt) enthält viel α -Asphalt, ist unfiltrierbar und kommt also für Verwendungszwecke in Frage, bei denen der Aschegehalt nicht stört (Brikettiermittel usw.).
(ca. 20 % Glührückstand)

Nach den in Ludwigshafen bzw. in Scholven vorliegenden Erfahrungen ist anzunehmen, daß das Verfahren in kontinuierlich betriebenen großen Kugelofen ohne Schwierigkeiten durchzuführen sein wird.

Die Verwendung einer Destillationskolonne für das Verfahren müßte hinsichtlich der Verweilzeit bzw. hinsichtlich einer möglichen Temperaturerhöhung bei geringerer Verweilzeit und hohen Strömungsgeschwindigkeiten in der Aufheizung geprüft werden.

Gemeinsam mit:

Dr. Gieg.

1) S. 25 vom 18. 5. 43: 85,46 % Kerogen.

Analytische Daten.

Versuch Nr.	1	2	3	4
Datum	6.10.43	7.10.43	8.10.43	12.10.43
<u>Einfüllmischung:</u>				
% Benzolfestes	41,7	44,4	44,3	39,1
% Asche im Festen	19,0	17,6	16,6	20,0
<u>Aufschluß:</u> (Destillationsrückstand)				
% Benzolfestes	39,0	38,0	35,4	
% Asche im Festen	53,6	60,6	49,4	
% Asphalt im Öl		43,0	26,5	
Erweichungspunkt °C (Erämer-Sarnow)	88-90	102-103	110-111	86-90
<u>Destillat:</u> (Anreibeöl)				
% Wasser		6,0	1,5	0,3
% Benzolfestes		1,5	1,6	0,3
Gewichtsb-Engler:				
%-325°		36,5	39,0	48
-350		49,5	52,0	64
Abbau des organisch Festen	ca.78%	ca.81%	ca.80,5%	

4. Juli 1941 Hl/Py

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Ölschiefer in Russland.

Vorräte und Förderung:

Russland besitzt über 100 Ölschieferorkommen, deren Gesamtvorräte auf 60 Milliarden t geschätzt werden und von denen nur wenige und auch die bedeutenderen unvollständig erforscht sind.

Die bedeutendsten Vorkommen liegen in Estland (Vorräte 5 Milliarden t) und in deren Fortsetzung im Leningrader Gebiet (Gdow, Tschudowski-Vorkommen) (Vorräte 2,5 Milliarden t). Ausgedehnte Lagerstätten finden sich weiter an der Wolga (Kuibyschew, Saratow) (Vorräte ca. 6 Milliarden t). Brennschieferorkommen von geringerem Umfang und ohne besondere Bedeutung gibt es in verschiedenen Teilen Russlands, wie z.B. im Gebiet von Gorjki, in der Tschuwaschen-Republik, im fernen Osten, Kasachstan, Georgien usw.

Neben der Förderung an Erdöl und Kohle spielt die Ölschiefergewinnung im eigentlichen Russland bisher eine ganz untergeordnete Rolle. Sie dient fast nur der örtlichen Brennstoffgewinnung. Obgleich Russland über 10mal so viel an Ölschiefervorräten hat wie Estland, beträgt doch die Gewinnung nur 1/3 der estländischen:

Gesamtförderung Russland 1939	580 000 t
Estland	1 650 200 t.

Der geringe Umfang der russischen Ölschiefergewinnung ist zum Teil auf technische Schwierigkeiten zurückzuführen. Die Vorkommen sind zum grossen Teil verkehrsmässig sehr günstig gelegen.

Eigenschaften und Verarbeitung:

Von den hochwertigen estnischen Schiefen unterscheiden sich der Gdowker Schiefer und der des neu entdeckten Tschudower (Leningrad) Gebietes nur wenig. Dagegen weisen die anderen Schiefer in der chemischen Zusammensetzung stark davon ab. Die Teerausbeute des estnischen Schiefers beträgt 60-65 % der organischen Masse bei der Destillation. Der Gdowker Schiefer verhält sich ähnlich, hat aber einen um 30% geringeren Heizwert als der estnische. Der Wolga-Schiefer gibt eine Teerausbeute von 30-35 % und hat einen Schwefelgehalt von 5-6 %. Der Ostkasachstaner Schiefer gibt 50% Teer bei der Destillation und enthält wenig Schwefel.

Zum überwiegenden Teil wird der Ölschiefer als Brennmaterial benützt. Es ist jedoch eine weitgehende Aufarbeitung des Ölschiefers in Aussicht genommen. Destillationsanlagen befinden sich in Leningrad und Kaschpir. Das Institut für flüssige Kraftstoffe und Gase hat mehrere Verfahren zur Verarbeitung von Ölschiefer entwickelt. Danach werden bei 900-1000° aus 1 t Schiefer ca. 450 cbm Gas gewonnen. Ausserdem soll im Laufe der nächsten zwei Jahre eine Station zur unterirdischen Vergasung der Schiefer des Wolga-Gebietes für Versuchszwecke errichtet werden.

Am besten entwickelt ist die estländische Brennschieferindustrie. 1939 wurden aus der Förderung von 1 650 200 t 182 405 t Öl und andere Erzeugnisse gewonnen. (Für Russland sind über die Ölgewinnung aus Schiefer keine Zahlen bekannt gegeben, weil sie wahrscheinlich zu gering war.)

In der estländischen Brennschiefergewinnung stand die Erste Estländische Brennschiefer A.G. an erster Stelle, in der Ölgewinnung die Estländische Steinöl A.G. Nach der Angliederung an die Sowjet-Union ist eine erhebliche Steigerung der Schiefer- und Ölgewinnung in Estland vorgesehen: 14 neue Schächte und 10 neue Ölfabriken bzw. Schwelanlagen sollen errichtet werden.

Provinz	Vorräte (1936) Mill.t	Förder- kapazi- tät der Bergwer- ke in t	Förderung		1942 (Plan) t	Ölge- winnung 1939
			1938 t	1939 t		
Leningrad	2500	-	-	-	-	sehr gering, keine Zahlen bekannt- gegeben.
Gdow	-	300000	239000	242800	-	
" 2. Grube im Bau	-	-	-	-	1200000	
Tschudowsk	-	-	-	-	-	
Wolga	ca 6000	-	-	-	-	sehr gering, keine Zahlen bekannt- gegeben.
Kuibyschew (Bergwerk Kaschpir)	4280	1000000	231000	-	-	
Saratow (Berg- werk Saweljew- ka)	3140	500000	90000	-	-	
(Bergwerk Osinski im Bau)	-	-	-	-	200000	
Tschuwaschen- Republik	-	150000	-	-	-	sehr gering, keine Zahlen bekannt- gegeben.
Russland gesamt	60000	-	562000	580000	4000000	
Estland	5000	-	1472000	1650200	-	
						182405

Literatur:

Öl u. Kohle 36 (1940) Nr. 42, 342
 37 (1941) Nr. 3, 64
 Nr. 15, 272
 Dae chem. Ind. N. 63 (1940) Nr. 33, 497.

gez. Henkels

Versuche mit estnischem Schiefer und seinen Konzentraten in Ia.

a) Erhitzung bei Eigendruck ohne Wasserstoff.

Einfluss der Erhitzungstemperatur:

Bei höherer Temperatur (ca. 408°C) geringere Asphaltbildung und bessere Filtrierbarkeit, aber bereits geringe Aufspaltung des aufgeschlossenen Bitumens zu Koks und Gas. Bei 380°C kann Koksbildung weitgehend vermieden werden, jedoch Produkt schwerer filtrierbar als bei 408°C. Aufschlussprodukte aus Konzentrat asphaltreicher und schwerer filtrierbar als aus Originalschiefer. Erhitzen des Schiefers ohne Öl gibt unfiltrierbare Produkte; jedoch durch Lösen in entsprechende Menge Mittelöl möglicherweise filtrierbar.

Einfluss des Anreibeöls und Löseversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Mittelöl günstiger als Schwerölanreibeung.
Phenolreiche und aromatische Öle günstiger.

Löseversuche bei trocken erhitztem (geschmolzenen) Schiefer und Konzentrat mit verschiedenen Lösungsmitteln zeigten beste Lösbarkeit in Dichloräthan und Pyridin, schlechteste in Neosolvan, Ketyl und Benzol, während Tetralinkresol und Chloroform mittleres Lösevermögen besitzen. Die Filtrierbarkeit läuft etwa umgekehrt zum Lösevermögen, die in Tetralin-Kresol und Chloroform gelösten Produkte waren unfiltrierbar.

b) Extrahierende Hydrierung bei hohem Wasserstoffdruck.

Bei mäßigem Wasserstoffangebot (ca. 0,35 m³/kg Schiefer) und Mittelölanreibeung guter Kerogenabbau, geringe Vergasung und im Anfallöl geringer Asphaltgehalt. Filtrierbarkeit etwas besser als beim Aufschluss ohne Wasserstoff. Anreibeöleinfluss ähnlich wie beim Aufschluss.

c) Hydrierversuche.

Bei 250 und 600 atm mit Originalschiefer, Konzentrat und aschefreiem Filtrat (Pech) bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Kontakten. Einfluss der Asche bei der Hydrierung deutlich. Bei aschearmen bzw. aschefreiem Schiefer (Pech) bringt Temperaturerhöhung bzw. Druckerhöhung wesentliche Verbesserung in Asphaltreduktion und Spaltung. Vergasung und Abbau der organischen Substanz bei aschearmen Schiefer besser und bei 600 atm günstiger als bei 250 atm. Entschter Schiefer und aschefreies Filtrat geben je nach dem Aschegehalt höheren Asphaltgehalt als Originalschiefer.

d) Durch einmalige Behandlung des Schiefers mit CO₂ und Wasser unter Druck wurden ca. 20 - 25 % des in der Asche enthaltenen Ca als Bicarbonat gelöst. Drucklose wiederholte Behandlung löste ca. 60 % des Calciums heraus.

Herr Wehn ist über die hier aufgeführten Versuchsergebnisse informiert mit Ausnahme der Löseversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

20.7.42

Versuche mit estnischem Schiefer und seinen Konzentraten in Est.

a) Erhitzung bei Eigenruck ohne Wasserstoff.

Einfluss der Erhitzungstemperatur:

Bei höherer Temperatur (ca. 408°C) geringere Asphaltbildung und bessere Filtrierbarkeit, aber bereits geringe Aufspaltung des aufgeschlossenen Bitumens zu Koks und Gas. Bei 380°C kann Koksbildung weitgehend vermieden werden, jedoch Produkt schwerer filtrierbar als bei 408°C. Aufschlussprodukte aus Konzentrat asphaltreicher und schwerer filtrierbar als aus Originalschiefer. Erhitzen des Schiefers ohne Öl gibt unfiltrierbare Produkte; jedoch durch Lösen in entsprechende Menge Mittelöl möglicherweise filtrierbar.

Einfluss des Anreibeöls und Löseversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Mittelöl günstiger als Schwerölanreibeung.
Phenolreiche und aromatische Öle günstiger.

Lösungsversuche bei trocken erhitztem (geschmolzenen) Schiefer und Konzentrat mit verschiedenen Lösungsmitteln zeigten beste Lösbarkeit in Dichloräthan und Pyridin, schlechteste in Neosolvan, Toluol und Benzol, während Tetralinkresol und Chloroform mittleres Lösevermögen besitzen. Die Filtrierbarkeit läuft etwa umgekehrt zum Lösevermögen, die in Tetralin-Kresol und Chloroform gelösten Produkte waren unfiltrierbar.

b) Extrahierende Hydrierung bei hohem Wasserstoffdruck.

Bei mäßigem Wasserstoffangebot (ca. 0,35 m³/kg Schiefer) und Mittelölanreibeung guter Kerogenabbau, geringe Vergasung und im Anfallöl geringer Asphaltgehalt. Filtrierbarkeit etwas besser als beim Aufschluss ohne Wasserstoff. Anreibeöleinfluss ähnlich wie beim Aufschluss.

c) Hydrierversuche.

Bei 250 und 600 atm mit Originalschiefer, Konzentrat und aschefreiem Filtrat (Pech) bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Kontakten. Einfluss der Asche bei der Hydrierung deutlich. Bei aschearmen bzw. aschefreiem Schiefer (Pech) bringt Temperaturerhöhung bzw. Druckerhöhung wesentliche Verbesserung in Asphaltreduktion und Spaltung. Vergasung und Abbau der organischen Substanz bei aschearmen Schiefer besser und bei 600 atm günstiger als bei 250 atm. Entschter Schiefer und aschefreies Filtrat geben je nach dem Aschegehalt höheren Asphaltgehalt als Originalschiefer.

d) Durch einmalige Behandlung des Schiefers mit CO₂ und Wasser unter Druck wurden ca. 20 - 25 % des in der Asche enthaltenen Ca als Biskarbonat gelöst. Drucklose wiederholte Behandlung löste ca. 60 % des Calciums heraus.

Herr Wehm ist über die hier aufgeführten Versuchsergebnisse informiert mit Ausnahme der Löseversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Besuch bei Dr. K. Winkler

Zurück an

am 11. III. 42.

Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Betr.: Rostin-Verfahren.

Bei der Suche nach Raffinationsverfahren für das in Estland anfallende Benzin wurde Dr. Winkler auch auf das ^{Rostin-}Verfahren aufmerksam. Für das Verfahren sei in Deutschland die Kontinentale Gas A.G. Treuhänderin, für das Ausland Herr Jastro? Herr Rostin sei Jude. Die Rostin-Anlage baut Pintsch.

Wie Herr Schick von der DEA Herrn Winkler mitteilte, hat sich die DEA neuerdings entschlossen eine Rostin-Anlage zu bauen.

Dr. Winkler besichtigte die in Edderitz auf Basis Braunkohlen schwebbenzin laufende Rostin-Anlage.

Die Anlage sei klein. Die Anlage habe einen guten Eindruck gemacht. Es werden in Edderitz 5-7 t/dt durchgesetzt. Das Benzin rieche nach einer H_2SO_4 -Wäsche eigenartig aber nicht unangenehm. Das Rohbenzin habe 4 % Phenole 1,9 % Schwefel und sei sehr ungesättigt. Das Fertigbenzin sei stabil, Schwefelgehalt 0,8 %. Im Jahre 1939 seien auch Versuche mit estnischem Benzin gemacht worden, es lasse sich leichter raffinieren. Der Schwefel-Gehalt sei von 1,1 auf 0,4-0,5 % Schwefel gesunken. Der Verlust betrage 1,6 % im Katalysator Turm

3,5-4 % H_2SO_4 Verlust

0,5 % redestillierter Verlust

5,6-6,1% Verlust.

Es wird mit 1,5 % 96%iger H_2SO_4 /Rohbenzin nachraffiniert. Kontakt ist lothringische Minette, der Kontaktverbrauch sei 0,5-1% /to Rohbenzin.

Die Minette koste einschließlich Transport 22-25 RM.

Das Rohbenzin wird auf 140° vorgewärmt, gelangt dann in einen Verdampfer (Herausziehen von Rückstand, wenn ein Verdampfer voll wird auf den nächsten geschaltet). Die Dämpfe gelangen in einen Misch-turm, wo gleichzeitig auf 500° erhitztes Generatorgas + H_2O -Dampfgemisch zugegeben wird, sodaß auf 200° aufgeheizt wird.

Es werden $150 m^3$ Generatorgas + 150 kg H_2O Dampf gefahren.

Von 200 auf 360-370° wird in einem Vorheizer aufgeheizt. In Edderitz steht 1 Ofen, \varnothing 2,8m, 3 m kat. Höhe. Der Kontakt liegt auf einem Rost. Durch Rütteln des Rostes¹⁾ wird 1/2 - 1% Kat./to Rohbenzin geschleust. 60 % der Phenole werden hydriert. Die Anlage habe nur geringen Platzbedarf.

Dr. Winkler wurden noch folgende Angaben gemacht, die er aber nicht für sicher hält, daⁱⁿ Edderitz nur „handwerksmäßig“ gearbeitet werde.

Frischgas		Endgas
% CO ₂	-	10,0
" CO	18,2	14,8
" H ₂	38,3	36
" C ₂ H ₄	2,7	0,0

H₂-Verbrauch 40 Ltr./Ltr. Benzin.

Die Oktanzahl des Benzins ist wenn nur mit H₂SO₄ behandelt 68 nach Rostin aber 81.

In Estland fallen bei einem Anfall von 560 000 Rohöl ca. 100 000 Jato Benzin + Motor Petroleum (-250°) an. Das Benzin wird in Estland wegen seiner schlechten Eigenschaften um 40 RM/to billiger verkauft. Eine Anlage für 80 000 Jato (=240 tato) kostet ohne H₂SO₄-Wäsche 400 000 RM²⁾ einschließlich Gebäude und Motore. Mit H₂SO₄-Wäsche kostet die Anlage 700 000 RM.

Die Verarbeitungskosten incl. H₂SO₄-Wäsche sollen 8-10 RM betragen. Dr. Winkler macht dann folgende Rechnung. Die Verarbeitungskosten für H₂SO₄-Wäsche seien nach seinen Erfahrungen

mindestens RM 5.-

Somit Verarbeitungskosten für Rostin RM 5.-

Das Rostin-Verfahren liefert 4-5% mehr Produkt d.h. für 1 to. Durchsatz 45 kg mehr Ausbeute à 30 Pfg. = 13,50 RM mehr Erlös

- 5.- " für Rostin

bleiben 8,50 RM.

8,5 RM^{80 000 Jato} = 680 000 RM

d.h. die Rostin-Anlage ist allein durch die höhere Ausbeute nach einem Jahr bezahlt.

1) Einmal pro Schicht, wenn es nicht vergessen wird!

2) Die H₂SO₄-Wäsche ist in Estland sowieso erforderlich.

Dr. Winkler will im Mai in Estland durch die Kontinentale Gas A.G. in seiner Gegenwart Versuche durchführen lassen, um zu prüfen, ob das Schwelgas in Estland geeignet ist und wie weit die Raffination bei estnischen Benzin geht. Hinsichtlich des guten Klopfwertes macht Herr Dr. Winkler noch folgende Ausführungen. Er glaube, daß die hohe Oktanzahl (81) hauptsächlich auf unges. Kohlenwasserstoff beruht, die bei nur H_2SO_4 Raffination herausgenommen werden. Er habe raff. Versuche mit steigenden Mengen H_2SO_4 durchführen lassen und dabei festgestellt, daß mit steigender H_2SO_4 Menge die Oktanzahl abfällt.

Zusammenfassend ergibt sich:

Das Rostin-Verfahren läuft bei der Benzolraffination in mehreren Anlagen mit Erfolg; auch bei Braunkohle-Schwelbenzin hat das Verfahren sich bestens bewährt. Die von Dr. Winkler besichtigte Anlage in Edderitz macht einen sehr guten Eindruck. Die Anlagekosten sind billig. Das Verfahren hat nur einen Schönheitsfehler, daß der Schwefel nicht restlos entfernt wird. Für das estnische Benzin beabsichtigt Herr Dr. Winkler eine Rostin-Anlage für 80 - 100 000 Jato Durchsatz zu errichten.

Dr. Winkler würde es begrüßen wenn hier Versuche in dieser Richtung angestellt werden könnten. In Laufe der Unterhaltung ergaben sich etwa folgende Punkte, worüber Versuche zweckmäßig erscheinen.

- 1.) Kontakt-Versuche
- 2.) Bessere Schwefelreduktion.
- 3.) Versuche über Zusammensetzung des Arbeitsgases und in diesem Zusammenhang Menge des Gases und H_2O -Dampfes sowie H_2 -Verbrauch.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß Dr. Eisenhut früher Versuche über Rostin-Verfahren gemacht habe.

gez. Oettinger

14. April 1943. Rtz/ag

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

Fluorverarbeitung von Lurgischmelz aus
Puertollano-Ütschiefer

(nach Versuchen im 1 Ltr.-Ofen)

Zusammenfassung:

Lurgischmelz aus Puertollano-Ütschiefer (E.G.N.-Zer-
mittelöl im anfallverhältnis, zeitweise mit zugehörigen Vorflü-
ter) wurde nach dem FFD-Verfahren bei 250-250 atm und Barostz
0,45 kg/ltr., Std. verarbeitet. Als Kontakte wurde K 5058 mit nach-
geschaltetem K 6376 (Vol.-Verhältnis 2:1) verwendet. Der Zer-
fluss sich bei Temperaturen von 17,5 - 19 mV (anstiegend) des K9058
und 21,5 mV des K 6376 gibt verarbeiten, wobei neben guten Ausbeu-
ten an Paraffin, Spindelöl und Schmieröl von V.J. 80 ein Dieselöl
mit guter Cetanzahl erhalten werden. Die wichtigsten Daten sind in
der folgenden Tabelle denjenigen der Verarbeitung bei 1 mV höherer
Temperatur, bei Steinkohlenschmelzmittelblausatz und der FFD-Ver-
arbeitung mit K 5058 allein gegenübergestellt.

Zurück

Paarweise	GTH.			MSK	THH-Abstreifer: mitn (P 1559 v.18. 12.42) z. Vgl. K 5058
Kontakt	K 5058+K 8376 (2 + 1)			K 5058	
Temperatur mF	Ofen 1	17,5-19	18,5-20	18,5-20	20-21
	Ofen 2	21,5	22,5	22,5	
<u>Benzin -185°</u>				1)	
Gew. %		3,2	3,6	10,0	19,4
					15,7
<u>Mittelöl 185-250°</u>					
Gew. %		46,8	58,4	54,9	65,4
Cetanzahl		52,7	52,5	51	65
Stockpunkt °C		-11	-12	-15	-21
Basenzahl mg/Ltr.		464	72	326	12
<u>Paraffin (mit Butanon- Benzol)</u>					
Gew. %		13,2	11,6	10,5	12
Spez. Gew./70°		0,790	0,789	0,790	0,789
Schmelzpunkt °C		+ 50	+ 50	+ 48	+ 55
AP. °C		-119	-118	-115	
<u>Spindelöl (2° E bei 50°)</u>					
Gew. %		16,7	15,0	13,8	17,2
Stockpunkt °C		-12	-15	-16	
<u>Schmieröl (H₂SO₄ Ref. Finters)</u>					
Rohschmieröl Gew. %		19,8	11,0	10,3	15,7
Raffinationsansichte		97,7	95,5	94,4	nicht raff.
Viskosität S. 99° C		1,09 ⁰	1,05 ⁰	1,067 ⁰	1,06 ⁰
Viskositätsindex		81	98	90	15
Stockpunkt		-19	-14	-16	9

Das Mittelöl eignet sich auch gut als Ausgangsstoff für das katalytische Cracken, ist aber auf Grund seiner hohen Basenzahl zur direkten Benziniierung über K 6434 ohne vorhergehende Schwefelsäurewäsche unbrauchbar. Zusatz von 6 % Mittelöl aus Steinkohlenschwefeltee ändert die Produktqualitäten nur unbedeutend.

- 1) 6 % Steinkohlenschwefeltee in Ausgangsprodukt.
- 2) Über das Ergebnis einer Schmierölzerlegung in Fraktionen verschiedener Viskosität vgl. Bericht 213401 von Dr. Donath v. 1.4.4 u. Schiffmann

Bei einer Gesamtversuchsdauer von etwa 1100 Stdn. wurde kein Kontaktabklingen beobachtet.

Ausgangsöl.

Zu den Versuchen wurde ein bei uns am 16.11.42 eingegangenes spanisches Schieferöl (P 1547) verwendet, das von der Lurgi, Frankfurt a.M. durch Spülgasschwelung von Puertollano-Schiefer erhalten und in folgenden getrennten Fraktionen angeliefert worden war (vgl. auch Tabelle 1 sowie Bericht 210071 vom 18. Januar 1943 von Dr. Schiffmann):

- 1) Mittelöl
- 2) E.G.R.-Teer
- 3) Vorkühlerteer.

Nach Angabe von Lurgi betrug das Anfallverhältnis der 3 Fraktionen 31 : 56 : 3, doch ist im Normalfall nach Angabe von Dr. Jäck wohl mit einer grösseren Menge an Vorkühlerteer zu rechnen (5 - 10 %). Da bei dem relativ hohen Chlorgehalt des Mittelöls und E.G.R.-Teers von 0,024 bzw. 0,035 % mit der Möglichkeit von Korrosionen bei der Hydrierung gerechnet werden muss, wurden einige Versuche zur Ermittlung der Herkunft des Chlors und der Art seiner Bindung im Teer gemacht:

- 1) Analyse einer Ölschieferprobe von der Lurgi vom 15.2.43:

Gesamt-Cl 0,052 %
Wasserlösliches Cl 0,027 %

Asche-Analyse

SiO_2	54,68 %	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,62 %
Fe_2O_3	13,27 "	SO_2	2,48 "
Al_2O_3	20,79 "	P_2O_5	0,64 "
CaO	2,26	Cl	Spur
HgO	2,88	H_2O	0,75 "

Das Cl scheint also teils organisch, teils anorganisch gebunden zu sein.

- 2) Eine von Dr. Lemme mit 20g-Probem des Ölschiefers in der Fischerretorte durchgeführte Schwelung hatte folgendes Ergebnis:

Schmelztemperatur °C	300	400	550	600
% Schwelrückstand			83,15	79,14
% <u>Cl</u>	Noch kein Abschwe- len		11,70	14,70
% Wasser: Feuchtigkeit im Schiefer			1,00	1,00
// Bildungswasser			2,80	3,50
% Gas + Verlust			2,35	2,65
Cl-Gehalt des Schwelöls			0,021%	0,017%

Danach scheint das Chlor bis zu gewissem Grade unabhängig von den Schmelzbedingungen in den Teer zu gelangen.

- 3) Versuch zum Auswaschen des Chlors aus dem Teer (Waschtemperatur etwa 60°):

	Cl-Gehalt vorher	nachher
Mittelöl	0,024 %	0,023 %
E.G.R.-Teer	0,035 "	0,015 "
Vorkühlerteer	0,002 "	0,005 "

Das Cl lässt sich demnach höchstens beim E.G.R.-Teer teilweise auswaschen. Der höhere Cl-Gehalt des E.G.R.-Teers gegenüber dem Mittelöl sowie gegenüber dem Schmelzprodukt aus der Fischerratornte beruht demnach anscheinend auf anorganisch gebundenem, auswaschbarem Chlor.

Da das Schieferöl noch Spuren von Asche enthielt, wurde es vor der Verarbeitung filtriert, wobei im Kleinversuch 2/3 der Filterleistung wie bei Braunkohlenschmelztee erzielt wurde (vgl. Bericht 212071 vom 6. März 43 von Dr. Rank).

Versuchsbedingungen.

Der TH-Versuch wurde bei anfänglich 230, später 250 atm¹⁾ Gesamtdruck entsprechend einem H₂-Partialdruck von 220 (213) atm am Ofeneingang bzw. etwa 220 (246) atm am Ofenausgang in 2 hintereinandergeschalteten Öfen durchgeführt, von denen der 1. 500 ccm K 5056 (1185 g), der 2. 250 ccm K 8375 J.Br. 249 (262 g), beide Kontakte in Form von F-Pillen, enthielt. Zum Schluss des Versuches wurde noch eine kürzere Fahrperiode mit Ofen 1 allein durchgeführt. Die Kontakte waren mit Braunkohleverflüssigung Leuna (P 1251) bei 18 mV (Ofen 1) und 20,5 mV (Ofen 2) angefahren wor-

- 1) Die Umstellung wurde wegen häufiger Druckstörungen des von Oppau unter 230 atm ankommenden Nullgases vorgenommen.

mit Aufwärtsströmung.

den (36 Stdn.), dann 344 Stdn. mit Zeitzer Teer (P 1517) bei Temperaturen von anfänglich 16,5 - 18 mV gestaffelt, später 17 - 18,5 und zuletzt 17,5 - 19 mV im Ofen 1 und von 20,5 bzw. 21 und 21,5 mV im Ofen 2 in Betrieb gewesen und vor Umstellung auf das Schieferöl nochmals 36 Stdn. mit P 1251 bei 18 bzw. 20,5 mV sauber gefahren worden. Die Laufzeit des Versuches mit Schieferöl betrug 709 Stdn., darauf wurden noch weitere 384 Stdn. mit Ofen 1 (K 5058) allein weitergefahren. Der Kontaktaufbau war sehr gut, er ergab beim K 5058 5 % halbe Pillen, 1,7 % Staub, beim K 8376 5,5 % halbe Pillen, 1,1 % Staub.

Der Durchsatz betrug 0,45 kg/Ltr. Gesamtkontakt u. Std. mit Ausnahme einer kürzeren Fahrperiode mit Mittelölrückführung (2 : 1), in welcher der Gesamtdurchsatz auf 0,6 erhöht wurde, entsprechend einem Frischöldurchsatz von 0,4. Die Gasmenge betrug 3 cbm/kg Öl bzw. in der Fahrperiode mit Mittelölrückführung 2,2 cbm/kg Gesamtöl = 3,3 cbm/kg Frischöl. Der Einspritzung wurde 0,5 % CS_2 zugesetzt. Der hohe N-Gehalt des Frischteeres (21 %) machte eine Wassereinspritzung in die Ausgangsleitung zur Beseitigung der Ammonsalzabscheidungen erforderlich. In der Fahrperiode mit Ofen 1 (K 5058) allein fielen mit dem Spülwasser bezogen auf Einspritzung 0,14 % H_2S , 0,24 % NH_3 , 0,012 % Cl und etwas CO_2 an. Ob mit diesen Zahlen die Salzausscheidungen quantitativ erfasst wurden, ist allerdings nicht sicher.

In der Fahrperiode mit den beiden hintereinandergeschalteten Ofen traten öfter Verstopfungen in der Übergangsleitung zwischen Ofen 1 und 2 auf, die offenbar auf Salzabscheidungen an kühleren Stellen der ungenügend isolierten Leitung zurückzuführen waren und daher im Grossen nicht zu befürchten sein werden.

Temperatur und Zusammensetzung der Einspritzung wurden verschiedentlich variiert, vgl. folgenden Abschnitt.

Übersicht über die einzelnen Fahrperioden.

- 1) E.G.R.-Teer + Mittelöl (68 : 32, ohne Vorkühlerteer)
 - a) Ofen 1 17-18,5 mV ansteigend, Ofen 2 21 mV, 43 Stdn., Spez.Gewicht des Abstreifers anfangs 0,833/50°, zuletzt 0,840/50°.
 - b) Ofen 1 17,5-19 mV, Ofen 2 21,5 mV, 48 Stdn., Spez.Gew. 0,834 - 0,836/50°.
 - c) Ofen 1 16,5-18 mV, Ofen 2 20,5 mV, 16 Stdn., Spez.Gew. 0,850/50°.
 - d) Ofen 1 18,5-20 mV, Ofen 2 22,5 mV, 393 Stdn., Spez.Gew. schwankend zwischen 0,818 und 0,831/50°, in Mittel 0,825; kein sichtbares Abklingen. Gegen Ende dieser Fahrperiode Druck von 230 auf 250 atm erhöht (s.o.)

2) Vorkühlerteer + E.G.R.-Teer + Mittelöl (3 : 66 : 31)

Temp. wie 1d, 93 Stdn., Spez. Gew. schwankend zwischen 0,825 und 0,833/50°, im Mittel 0,829/50°.

3) Mischung wie unter 2) + P 1540 (Lurgi Schmelzteer aus Oberschles. Kohle) - A-Mittelöl (94 : 6).

Der Zusatz von Steinkohleschmelzteer-Mittelöl erfolgte mit Rücksicht auf die im Projekt Puertollano vorgesehene Mitverarbeitung von Schmelzteer-Mittelöl. Die Puertollankohle ähnelt als junge Steinkohle den Oberschlesischen Kohlen. Temp. wie 1d und 2, 67 Stdn., spez. Gew. schwankend zwischen 0,829 und 0,835/50°, im Mittel 0,832/50°.

4) Mischung wie unter 2) + Rückführungsmittelöl aus der Fahrperiode 2 (2:1).

Temp. unverändert, Durchsatz erhöht auf 0,6 kg/Ltr. u. Std. entsprechend einer Verringerung des Frischöldurchsatzes von 0,45 auf 0,4; 52 Stdn., spez. Gew. 0,822/50°. In dieser Fahrperiode sollte festgestellt werden, ob durch Rückführung des Mittelöls seine ausserordentlich hohe Basenzahl, die eine direkte Benzolierung ohne Schwefelsäurewäsche unmöglich macht, eventuell wesentlich gesenkt werden könnte. Die Basenzahl ging hierbei von 300 auf 95 mg/Ltr. zurück, was damit aber für eine direkte Benzolierung immer noch zu hoch.

- 5) a. Mischung wie unter 2, Ofen 1 (K 5058) allein, 332 Stdn.
Der Ofen 2 wurde abgehängt. In dieser abschliessenden Fahrperiode die Vermutung zu bestätigen, dass die häufigen Verstopfungen zwischen den Öfen (s.o.) nur auf eine zu kalte Übergangsleitung zwischen denselben zurückzuführen wären und keinen prinzipiellen Charakter hätten. Erwartungsgemäss blieb die Strömung in dieser Fahrperiode tatsächlich aus. Durchsatz 0,45 kg/Ltr. u. Std. wie in Fahrperiode 2. Zur Erzielung des gleichen spez. Gewichtes des Abstreifers war die relativ hohe Temperatur von 20 bis 21 mV ansteigend erforderlich (mit lares spez. Gew. 0,830/50°), d.h. im Mittel über den ganzen Ofen praktisch die gleiche Temperatur wie vorher im Mittel über beide Öfen (K 5058 + K 5076). Zu der sich bei dieser Feststellung aufdrängenden Frage, ob der K 5058 inzwischen etwas abgeklingen sei, lässt sich folgendes sagen: In der Fahrperiode 1d wurde nach 175 Betriebsstdn. mit Schieferteeröl hinter Ofen 1 bei einer mittleren Temperatur desselben von 19,3 mV ein spez. Gewicht von 0,851/50° ermittelt, in der Fahrperiode 5a) bei einer mittleren Temperatur von 19 mV 0,859/50° (720 Betr. Stdn. mit Schieferteer) bzw. bei einer mittleren Temperatur von 20 mV 0,843/50° (800 Betr. Stdn.). Berücksichtigt man noch, dass in der Fahrperiode 1d kein Vorkühlerteer zugesetzt war, dessen Zusatz eine Erhöhung des spez. Gewichtes um 0,004 mit sich brachte, so besteht nach diesem Vergleich kein Grund zur Annahme, dass der K 5058 inzwischen abgeklingen wäre.

5) b. wie 9a, aber I mit höherer Temp., 21 bis 22 mit ansteigend
mit Fahrweise, 52 Std., spez. Gewicht 0.835/50°.

Proben des Mittelöls aus der Fahrperiode I d werden an
Dr. Peters für Benzinierversuche (vgl. Bericht 210051 vom
19.1.43) und an Dr. Frey für Krackversuche (vgl. Bericht 212241 vom
9.3.43) abgegeben, eine Probe des Schweröls an Dr. Eisenhut für
Entparaffinierungsversuche.

Versuchsergebnisse (vgl. Tabellen 2 und 3.)

Bei der TH-Verarbeitung des Ülschiefereschwefeltees mit
K 5058 + K 3376 (2:1) fallen nur 3-4 % Benzol -155° mit ca. 14 %
Aromaten, daneben je nach der Temperatur 47 - 50 % Mittelöl -155°
mit Cetanzahlen über 50 und Stockpunkten unter -10°, während sich
der Rückstand > 350° zu etwa gleichen Teilen auf Paraffin, Spindel-
öl und Schmieröl aufteilt. Das Mittelöl ist auf Grund seiner sehr
hohen Basenzahl (eine Folge des sehr hohen N-Gehaltes des Schiefer-
tees von ca. 1 %) für eine direkte Benziniierung ohne vorherige
H₂SO₄-Wäsche nicht geeignet. Das Paraffin dürfte nach Siedekurve,
spez. Gew., Anilinpunkt und Schmelzpunkt für Schmierölsynthese über
Kracken und Polymerisieren sowie für Öl-Heissdampfzylinder-syn-
these über Chlorieren brauchbar sein, nicht aber für die Fettsäure-
herstellung durch Oxidation. Das Spindelöl mit ca. 2,3 % bei 50°
hat einen Stockpunkt von etwa -15°, das Schmieröl hat bei Stock-
punkten zwischen -14 und -19° einen sehr guten V.J., und zwar je
nach der Verarbeitungstemperatur bei 20 % Schmierölsausbeute (bezogen
auf verarbeiteten Teer) V.J. 50 bzw. bei 10 % Schmierölsausbeute
V.J. 100. Nach diesen Zahlen ist, wie sich auch insbesondere aus
der Gegenüberstellung mit dem aus Zeitsper Teer erhaltenen Produk-
ten ergibt (vgl. Tabelle der Zusammenfassung), der Ülschiefer-
ein sehr gutes Ausgangsprodukt für die TH-Verarbeitung, das dem
Braunkohlenteer (mit alleiniger Ausnahme vielleicht der Paraffin-
qualität) beträchtlich überlegen ist. Die Vergasung wurde bei der
TH-Verarbeitung zu fast 2 % ermittelt, bei sehr niedrigem G₂- und
I₂-G₂-Gehalt.

Die soeben angeführten Zahlen wurden bei der Verarbeitung
der Mischung aus Mittelöl + H.G.R.-Teer ohne Vorkühlerteer erhalten,
werden aber bei Mitverarbeitung von 5 % Vorkühlerteer, wie
die 3. Spalte von Tabelle 2 zeigt, nur unwesentlich geändert. Die
starke Erhöhung der Basenzahl des Mittelöls ist vielleicht auf den
Vorkühlerteerzusatz zurückzuführen. Das Schweröl, das bei Vorküh-
lerteerzusatz nicht zerlegt wurde, ist im spezifischen Gewicht um
14 Punkte schwerer als ohne Vorkühlerteer, der Vergleich mit dem
Schweröl von ähnlichem spez. Gewicht aus der späteren Fahrperiode
mit Zusatz von Steinkohlenschwefeltee-Mittelöl lässt es möglich er-
scheinen, dass der V.J. durch den Vorkühlerteerzusatz um ca. 8 Punkte
erniedrigt wird. Der Unterschied könnte aber noch innerhalb
der Versuchstreuung liegen.

Bei Zusatz von 6 % Steinkohlenschweltesmittelöl zu der
Ülschiefertemischung (Mittelöl + E.G.R. - Öl + Vorkühleröl)
erhöht sich bei gleichem Gesamtdurchsatz und gleicher Temperatur
die Benzinnenge im Fil-Abstreifer deutlich (von ca. 5 auf 10 %
nach der Kolonnensarlegung, während nach der Engleranalyse des
Abstreifers der Unterschied nicht ganz so gross zu sein scheint.¹⁾
Abgesehen von einer geringen Erniedrigung des Benzin-Anilinpunktes
sowie der Diesellosetanzahl ergeben sich keine deutlichen Ände-
rungen der P₂-Eigenschaft durch das Steinkohlenschweltesmittelöl.
Entsprechend der Erhöhung des Mittelölums in der Einspritzung
geht die Schwermenge von 38 auf 35 % zurück, wobei sich der
Rückgang auf Paraffin, Spindelöl und Schmieröl gleichmässig ver-
teilt. Auf die geringe Senkung des V.L. gegenüber der Verarbei-
tung ohne Steinkohlenschweltesmittelöl und ohne Vorkühleröl wurde
bereits oben hingewiesen. Die Änderung der Paraffineigenschaften
sind nur gering und liegen nicht in eindeutiger Richtung.

Bei Rückführung des Fil-Mittelöls im Verhältnis 2 : 1,
d.h. Rückführung etwa der Hälfte des Mittelöls, die zur Verbesse-
rung der Basenzahl des Mittelöls versucht wurde, sind die Verän-
derungen nur gering. Bei diesem Versuch wurde als Frischöl der
reine Ülschiefertöl (Mittelöl + E.G.R. - Öl + Vorkühleröl)
verwendet und der Durchsatz nur in dem Maße erhöht, dass der
Frischöldurchsatz noch etwas niedriger war als bei der Fahrweise
ohne Rückführung (0,40 gegenüber 0,45). Es zeigte sich eine Er-
höhung der Diesellosmenge um 6 % auf Kosten des Schweröls, das
Dieselöl war nach dem A.P. etwas stärker aufhydriert, ohne dass
sich aber ein Anstieg der Cetanzahl bemerkbar machte. Die Basen-
zahl war zwar beträchtlich gesenkt (von 300 auf ca. 100), lag
aber für eine direkte Benziniierung des Mittelöls über K 5034 in-
mer noch viel zu hoch.

III. - Verarbeitung mit K 5058 allein. Aus dieser Fahrperi-
ode liegt eine eingehendere Produktuntersuchung vor, bei welcher
der Abstreifer bei 20 - 21 mV Öltemperatur praktisch das glei-
che spez. Gewicht hatte wie der K 5058/3376-Abstreifer von
29.1. (Fahrperiode 2). Der Benzingehalt war im K 5058-Abstreifer
mit 3,7 gegen 5,2 % etwas niedriger, wobei das Benzin höheres
spez. Gewicht und niedrigeren Anilinpunkt hatte. Auch die Mittel-
ölmenge war mit 37,3 gegen 36,7 % bei K 5058 etwas niedriger.
Es fällt auf, dass bei gleichem spezifischen Gewichte und glei-
chem Anilinpunkt der Mittelöls das 5058-Mittelöl einen 4^{ten} niedri-
geren Stockpunkt und 5,5 Punkte schlechtere Cetanzahl hatte. In
der Siedekurve lag das 5058-Mittelöl etwas niedriger, worauf der
Stockpunktunterschied zurückzuführen sein könnte. Das Schweröl
> 350° ist bei K 5058 spezifisch leichter und hat etwas höhere
Viskosität als bei der Kontaktkombination. Im Ganzen zeigt sich
also bei K 5058 allein gegenüber K 5058/3376 eine schwächere
Hydrierung der unteren Fraktionen und eine stärkere Hydrierung
der oberen Fraktionen, wie sie auch bei der Vorhydrierung bekannt
ist. Ob der Vergasungsunterschied (1 % höhere Vergasung bei
K 5058) reell ist, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen.

- 1) Im 2. Falle lagen der Siedebeginn des Mittelöls höher und die
S₂ - 22° niedriger als im 1. Falle, woraus sich der Unterschied
der Benzinnengen s. Teil erklären könnte.

mit 70% Verfestung mit F 5058 allein. Bei Erhöhung der
Temperatur um 10° auf 21 bis 23° ansteigend nahmen Spalten
und Auflockerung stark zu. Der Abstreifer enthielt nunmehr 20 %
Benzin mit nur mehr 3 % Aromaten und 0,2 % Mot. 51 sowie
ein Waldöl mit Siedepunkt 180° und Cetanzahl 53. Steer
punkt 21. Sauerzahl 12 mg, also ein ausgezeichnetes Dieselöl
dessen Sauerzahl schon an die für Benzinierung zulässige Grenze
heranreift. Der Schwefergehalt betrug nur noch 17 % und wurde
nicht weiter zerlegt. Verglichen mit HMI. Abstreifer Zeitz liegen
die Verhältnisse ähnlich wie bei HMI. Weniger Benzin und besseres
Dieselöl als bei Zeitz. Das HMI-Benzin Zeitz hat mit 0,2 % Mot. 51
was besser als das HMI-Benzin aus dem Schieferöl mit 0,2 % Mot. 51.

gez. Reitz

Gemeinsam mit

Dr. Donath, Dr. Schiffmann,
Dr. Nonnenmacher, Dr. Rotter,
Dr. Meier, Dr. Witmann, Dr. Dehn.

Anfall aus Mischungsverhältnis	Komponenten			Mischungen				
	# 1547 - Fuertollano Schieferöl aus Lurgi Spülgasschwelung Mittel 5	EGR-Teer 55	Verkohler- Teer 3	# 1540 - A-Mittel aus Lurgi Spülgasschwelung aus O.S. Teer 100	# 1541 - B-Mittel aus Lurgi Spülgasschwelung aus O.S. Teer 100	Mischung 1 wie 1 Mittel 5	Mischung 2 wie 2 Mittel 5	
Wassergehalt %	0,1	Spur	0,1			66,32	66,31	66,3
Benzenlösliches %	0,02	0,04	0,23			0,1		
Asche i. G. %	Spur	Spur	0,02			0,04		
n-Asphalt %	0,1	1,0	4,5			0,013		
Paraffin nach Heide % (Sammel- punkt)	1,0	0,6	0,0			0,8	10,9	10,6
Elementaranalyse						6,2(+49°)	5,5	6,1
% C	83,62	86,46	86,19			85,49	86,49	86,0
% H	11,33	10,27	10,27			11,30	11,46	11,4
% N	1,05	1,05	1,05					
% S	0,05	0,05	0,05					
% O	0,02	0,02	0,02					
% Chlorgehalt g/100 g C	0,024	0,025	0,002					
g Chlor auf 100 g C	24,0	25,0	11,02					
Wassergehalt	0,860/20°	0,927/50°	0,961/50°	0,32/20°	0,972/50°	12,9	12,9	12,7
Flaschenabw. 50		9,5				0,895/50°	0,897/50°	0,900/50°
Stocher		3	42					0,850/50°
Gen. Erzeug. Mengen								
\$ 200	155	302	255	100	100	202		
\$ 225	120							
\$ 250	100							
\$ 275	80							
\$ 300	60							
\$ 325	40							
\$ 350	20							
Endpunkt °C	300	300	300	300	300	300	300	300
% Paraffin	2,0							
% Ungesättigte	2,0							
Anfluspunkt	10							

Zahlen in Klammern geschätzt.

Tabelle 2: Schmelz- u. Paraffin Untersuchungen.

Versuchsbedingungen	1. 2.1		5. 15.1.		1.2.								
	2 1547 M 51 (52:68)	BRZ Teee	P 1547 M 51 (52:68)	BRZ Teee	P 1547 M 51 (52:68)	BRZ Teee							
Temp. Ofen 1 (K 5050)	17,5	19	18,5	20	18,5	20							
Ofen 2 (K 8370)	21,5		22,5		22,5								
Schweröl über 350° Gew. % in Anfall	50		23,1		35								
Paraffinfraktionierung mit Eutanon-Benzol (1:1 bei 20° (I-III Stufe)													
Paraffin Gew. % in Anfall bei 200° mit 1% Ferrana behan- delt:	13,2		11,5		10,8 ⁶⁾								
Farbe	gelb		gelblich		dunkelgelb								
Spez. Gew. / 10°	0,790		0,785		0,790								
Schmelzpunkt	50,0		50,0		48								
Anilinpunkt	119,5		118		115								
Öl Gew. % in Anfall	26,6		26,6		24,5								
Farbe	blaugrün		blaugrün		blaugrün ⁴⁾								
Spez. Gew. / 20°	0,898		0,897		0,898								
Viskosität bei 50°	4,11		3,0		3,08								
Paraffin % Hartparaffin b. 15°			7,3		8,5								
Spez. Gew. / 70° AP			0,783 / 119,5		0,783 / 119,5								
Schmelzpunkt °C			55,5		53,9								
% Weichparaffin b. 15°			4,2		4,3								
Spez. Gew. / 70° AP			0,787 / 118		0,781 / 108,5								
Schmelzpunkt °C			58,8		42,9								
Öl verlost im Vakuum bei 9 mm in Spindel	31-245	Schmelz- 81-245	Paraffin 81-245	Spindel 31-245	Schmelz- 81-245	Paraffin 81-245	Spindel 31-245	Schmelz- 81-245	Paraffin 81-245	Spindel 31-245	Schmelz- 81-245	Paraffin 81-245	Spindel 31-245
Farbe		blaugrün	gelbgrün	gelb	blaugrün	gelb	blaugrün	gelb ²⁾	gelb	gelbgrün	gelbgrün	gelbgrün	
Spez. Gew. / 20°	0,895	0,906	0,904	0,896	0,890	0,899	0,897	0,897	0,908	0,902			
Anilinpunkt °C	77,5	96		82	102		74		92	92			
Schmelzpunkt °C	226°	232°		223°	230°		232°		238°				
Viskosität bei 20°	6,26 ^E			5,72 ^E			6,37 ^E		6,21 ^E				
28°		16,55 ^E	15,1 ^E		8,60 ^E	8,44 ^E			10,73 ^E	9,45 ^E			
50°	2,10 ^E	8,74 ^E	7,98 ^E	2,05 ^E	5,45 ^E	5,01 ^E	2,11 ^E	2,09 ^E	5,94 ^E	5,37 ^E			
99°		1,96 ^E	1,91 ^E		1,65 ^E	1,65 ^E			1,75 ^E	1,67 ^E			
Viskositätsindex		19	81		95	98			88	90			
Stöckzahl		17,1	17,0					18,6	17,9				
Stöckpunkt	12°		19°	15°	14°	14°	15						
Molgewicht (Siedemeth. Benzol)	316		301	319		330							

- 1) In Verdünnung mit Benzol 1:2 mit 2 % H₂O bei Zimmertemp. und anschliessend mit 2 % Ferrana bei 200° raffiniert
- 2) 91 % Weichparaffin mit Schmelzpunkt 50°
- 3) 82 % Weichparaffin mit Schmelzpunkt 40°
- 4) Stöckpunkt 16°
- 5) Säurezahl 0, Verteilungszahl mit 0,2 1,04
- 6) Paraffinfraktionierung s. Tab. 4

Tabelle 4a:

Elementaranalyse v. em der TEH-Abstreifer.

Datum 1943	1.-2.1.	5.-13.1.
Einspritzung	P 1547 M ⁶¹ + HGR-Teer (32:68)	
Temp. mV Ofen 1	17,5 - 19	18,5 - 20
" Ofen 2	21,5	22,5
% C	86,77	86,55
" H	13,22	13,43
" O	0,00	0,18
" N	0,062	0,024
" S	0,022	0,025
g H auf 100 g C	15,24	15,55
g H disp. auf 100 g C	15,22	15,54

Tabelle 4b:

Paraffinfraktionierung

Datum: 1.2.43

Einspritzung: P 1547-M⁶¹ + HGR-Teer + Vorkühler-teer
(31:66:3) P 1540 A-M⁶¹ (94:6)

Temp. mV: Ofen 1 16,9 mV, Ofen 2 22,5 mV.

10,8 % Paraffin aus Anfall

Spez. Gewicht 0,790/70°

Schmelzpunkt 48°

Erweichpunkt 115°

Durch Destilla-tion zerlegt bei 10 mm

	% der Fraktion	% Ges.	Spez. Gew.	Schmp.	AP.	
210-250°	20,0%	20,0%	0,781/70°	40,8°	106,5°	weich
248°	19,7%	39,7%	0,781 "	45,0°	110,5°	
270°	19,9%	59,6%	0,783 "	49,5°	114,0°	hart
295°	19,6%	79,4%	0,791 "	53,5°	118,0°	
Rü.	20,5%	99,9%	0,810 "	59,5°	126,0°	

Betr. Rostin-Verfahren.

Von der Estnischen Steinöl A.G. in Kiviõli ist im Jahr 1937 (?) Schwelbenzin aus estnischem Schiefer an Dr. Rostin für Raffinationsversuche gesandt worden. Dir. Dr. von Harpe von der Estnischen Steinöl A.G. war bei den Versuchen, die in einer Versuchsanlage in der Umgebung Berlins (Mariendorf?) ausgeführt wurden, zugegen. Zweck der Versuche war es, vor allen Dingen den unangenehmen Geruch des Brennschieferbenzines zu entfernen (Desodorierung). Darüber hinaus sollte der Schwefelgehalt möglichst unter die Grenze von 0,4 % gebracht werden, die bei der Raffination mit Schwefelsäure unter wirtschaftlich tragbaren Bedingungen technisch erreicht wird. Dr. Rostin versprach sich von seinem Verfahren, da es schonender sei als die H_2SO_4 -Raffination, noch eine Steigerung der Ausbeute und Verbesserung der Oktanzahl.

Das Rostinverfahren besteht darin, dass Benzin- oder Benzoldämpfe drucklos bei Temperaturen von etwa 300-360° über Eisenerz (Lothringische Minette) geleitet werden. Als Trägergas verwendete Dr. Rostin Wassergas, nach neueren Patenten ein Gemisch von Generatorgas und Wasserdampf. Die Regenerierung des Katalysators geschieht durch "Rösten" und anschließende Reduktion.

Die Versuche in Berlin wurden bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und zwar bei ca. 290, 320 und 360°. Bei 290° war die Raffinationswirkung ungenügend. Bei 360° waren die Verluste sehr hoch. Bei 320° wurde ein gut raffiniertes Benzin in einer Ausbeute von ca. 90 % erhalten. Der unangenehme, für Schieferbenzin typische Geruch war fast vollständig verschwunden. Der Aromatengehalt des Benzins war verglichen mit H_2SO_4 -raffinierten von etwa 7 % auf ca. 25 % angestiegen, der Gehalt an Naphthenen + Paraffinen dementsprechend gesunken. Der Gehalt an Olefinen hat nur sehr unwesentlich abgenommen. Die Tests (Glasschale, Kupferschale, Kupferstreifen, Dokortest) waren gut. Der Schwefelgehalt betrug etwa 0,4 %. Je eine Probe des nach Rostin raffinierten und von der Estnischen Steinöl A.G. betriebsmässig (H_2SO_4 -Raffination) hergestellten Benzines wurde an die DVL zur Oktanzahlbestimmung geschickt. Die DVL fand in beiden Proben praktisch gleiche Oktanzahlen von ca. 65 - 66 nach Motor-Methode und ca. 71 - 72 nach Res. Methode.

Das Kontaktvolumen der Rostin'schen Versuchsanlage betrug ca. 30-35 Liter, der Durchsatz 300 g/Stunde. Der Versuch dauerte insgesamt etwa 11 Stunden.

Weitere Versuche wurden im Laboratorium der Estnischen Steinöl A.G. ausgeführt. Elektrisch beheizte Öfen von ca. 120-140 ccm Kontaktraum, Durchsatz 10-60 ccm/Stunde. Die Versuche werden ausgeführt: ohne Trägergas, mit Wasserstoff, H_2 + CO , CO + Wasserdampf, und mit Schwelgas. Untersucht wurde ein Temperaturbereich von ca. 260-370°. Entsprechend neueren Patenten von Dr. Rostin wurden auch Versuche mit gestaffelten Temperaturen durchgeführt.

1.) Sämtliche in dieser Aktennotiz angegebenen Zahlen sind aus dem Gedächtnis niedergeschrieben und sind nicht absolut zuverlässig.

Ergebnisse.

Es findet gleichzeitig Entschwefelung und selektive Krackung statt. (Ablagerung von Koks an Kontakt, Vorhandensein von Wasserstoff, Methan und Äthan in der Vergasung). Vor allen Dingen findet scheinbar Abspaltung von Seitenketten von aromatischen Kohlenwasserstoffen statt. Die Spaltaktivität des Kontaktes ist zu Beginn der Periode sehr hoch, klingt jedoch sehr bald ab. Die Desodorierung geht scheinbar mit der Spaltung parallel. Die Menge des zur Zufriedenheit desodorierten Benzines beträgt pro Periode weniger als 25 % bezogen aufs Katalysatorgewicht. Nach je 2-4 Stunden Arbeitszeit musste der Katalysator regeneriert werden (Kösten mit anschließender Reduktion). Die Regenerierung dauerte 6-8 Stunden. Der Kontakt konnte mehrmals regeneriert werden. Die Verluste betragen bei 300° etwa 10-12 %. Durch drucklose Schwefelung des Kontaktes wurde die Spaltspitze herabgesetzt, wodurch auch die Gesamtverluste der Periode zurückgingen. Die entschwefelnde Wirkung war viel anhaltender. Es konnte über eine längere Periode ein Benzin mit unter 0,4 % Schwefel erhalten werden, das jedoch noch einer Nachraffination bedurfte. Anstelle von Wasserstoff oder Wassergas kann mit gleichem Erfolg entschwefeltes Schwelgas verwandt werden, sofern sein H₂-Gehalt etwa 10 % beträgt. Wesentlich wasserstoffärmeres oder unentschwefeltes Schwelgas sind ungeeignet.

Zusammenfassend kann aufgrund der damaligen Versuche gesagt werden, dass das nach Rostin behandelte Benzin im Vergleich mit nur H₂SO₄ raffinierten Benzin eine gewisse Geruchsverbesserung und evtl. etwas geringeren S-Gehalt hat. Die Klopfwerte der nach den beiden Verfahren raffinierten Benzine scheinen sich nicht wesentlich zu unterscheiden.

gez. Lajus.

Autoklavenversuche mit estnischem Ölschiefer.

1) Aufschlussversuche ohne Wasserstoff.

Estnischer Schiefer (S 5 vom Nov. 1928) mit etwa 45 % Kerogen lässt sich durch Erhitzen mit Schieferöl (1:1) auf 360 bis 390° weitgehend aufschliessen. Durch Extraktion des so vorerhitzten Produktes mit Benzol erhält man nach Abzug des eingesetzten Anreiböls einen Ölgewinn von ca. 70 - 75 % bezogen auf die organische Substanz des Schiefers. Aus dem Benzolunlöslichen errechnet sich der Abbau der organischen Substanz zu 75 bis 78 % und das Benzollösliche enthält ca. 25 bis 30 % Asphalt.

Mahlung des Schiefers in der Kugelmühle auf ca. 40 % Durchgang durchs 10 000er Maschensieb erhöht die Ölausbeute um einige Procente, erschwert jedoch die Abtrennung der Asche erheblich. Beim Schwelen gab dieser vorgemahlene Schiefer keine höhere Ölmenge. Druckerhitzung mit Wasserstoff (20 atm Anf. Druck) anstelle von Stickstoff bringt keine Verbesserung. Schiefermittelöl anstatt Schweröl als Anreibemittel gibt bei gleicher Ölausbeute praktisch gleiche Asphaltneubildung auf Kerogen. Das Benzollösliche enthält ca. 20 % Asphalt und das Benzolunlösliche ist leichter abzutrennen, jedoch liegen die Filtrierzeiten noch nicht im technisch notwendigen Bereich. Pyritzusatz erhöht die Ölausbeute. Erhöhung der Temperatur bis 390°C und Verkürzung der Verweilzeit auf 10 bis 15 Minuten brachte etwas höhere Ölausbeute.

Ein Aufschlussversuch bei 410° C mit einem Konzentrat aus estnischem Schiefer (ca. 14 % Asche) gab etwa 89 % Abbau des Kerogens und ca. 79 % Öl auf organische Substanz. Als Anreiböl wurde Schiefermittelöl verwendet. Die Filtrierzeit betrug im Druckfilter bei 160° über 55 Minuten. Die Vergasung besteht zu 30 bis 40 % aus CO₂ + CO und beträgt bei 360° ca. 2-3 %, bei 410° etwa 6 - 7 % vom Kerogen.

2) Extrahierende Hydrierung bei hohem Wasserstoffdruck.

Um filtrierbare Produkte zu erzielen, wurde estnischer Schiefer bei hohem Druck (600 atm) und mässigem Wasserstoffangebot (ca. 0,36 cbm/kg Schiefer), ähnlich wie Steinkohle, extrahierend hydriert. Die beste Filtrierzeit (46''/500 g) wurde bei Steinkohlenmittelöl 160 - 260° als Anreiböl erhalten, wobei 1 Stunde bei 380° vorbehandelt wurde. Der Füllungsgrad war hierbei 3 mal so gross wie bei den Aufschlussversuchen ohne Wasserstoff. Die organ. Substanz wurde zu 81 % abgebaut und der Ölgewinn beträgt 78 % + 79 % auf organische Substanz. Das Anfallöl hat nur 5 % Asphalt und die Vergasung beträgt etwa 3 % auf Kerogen bzw. 4 % auf Ölgewinn + Vergasung. Die Zusammensetzung der Vergasung ist, ähnlich wie beim Aufschluss, reich an CO₂ (ca. 30 %). Erhöhung der Temperatur bringt keine Verbesserung in Filtrierzeit; lediglich der Abbau und vor allem die Asphaltreduktion wurde noch etwas günstiger. Mit Schiefermittelöl war bei gleichguter Asphaltreduktion die Filtrierzeit ca. 8 - 10 mal so gross als bei Steinkohlenmittelöl und die Vergasung etwas höher. Mit einer Mischung aus Schiefermittelöl und Schweröl (1:1) als Anreibemittel wurde bei 408° ebenfalls ein filtrierbares Produkt erhalten, doch beträgt dabei die Vergasung bereits 12% auf Kerogen bzw. 14% auf Ölgewinn + Vergasung.

Zu bemerken ist, dass die Filtrierzeiten bei Anwendung von Steinkohlensulfid als Extraktionsmittel mit der Schichtdicke des Filterkuchens nur langsam ansteigen, während der Anstieg mit Schieferöl sehr stark ist. Bei der extrahierenden Hydrierung war der Kerogenabbau durchschnittlich 82 bis 84 % und der Ölgewinn auf Kerogen lag mit 73 bis 80 % etwas besser als beim Aufschluss ohne Wasserstoff. Während beim Aufschluss die Asphaltneubildung auf Kerogen ca. 60 % beträgt, ist sie hierbei unter 18 %. Pro Tonne Ölgewinn errechnet sich bei der extrahierenden Hydrierung ein Wasserstoffverbrauch von 350 bis 500 cbm je nach der Verarbeitungstemperatur.

3) Hydrierversuche bei 300 atm Druck.

Der estnische Schiefer mit 39 % Asche (Glührückstand) und ca. 45 % Kerogen gibt bei der Verschmelzung in der Fischerretorte 60 bis 65 % Öl auf Kerogen. Ein von Dr. Lemme daraus mit CaCl_2 -Lösung hergestelltes Konzentrat mit etwa 10 % Asche gab keine höhere Schwelausbeute auf Kerogen. Dagegen wurde aus einem Konzentrat von Schweden mit ca. 14 % Asche und einem Konzentrat von der baltischen Öl G.m.b.H. mit ca. 18,5 % Asche beim Schwelen in der Fischerretorte 70 bis 72 % Öl auf Kerogen erhalten. Diese Unterschiede können darauf zurückzuführen sein, dass das Ausgangsmaterial für die Konzentrate nicht dasselbe war, da der seit 1928 hier liegende estnische Schiefer (S 5) durch Verwitterung verändert sein kann. Vermutlich aus dem gleichen Grunde liess sich auch bei den Hydrierversuchen mit den verschiedenen Konzentraten keine deutliche Abhängigkeit der Hydrierbarkeit vom Aschegehalt des Schiefers feststellen, denn das Konzentrat von der balt. Öl Gesellschaft mit 18,6 % Asche liess sich etwas besser hydrieren, als das in Lu aus S 5 hergestellte nur 10 % Asche enthaltende Konzentrat. Dies könnte neben der Verschiedenartigkeit des Ausgangsmaterials auch auf verschiedene Art der Herstellung (Schwimm- oder Floationsmethode), die möglicherweise unterschiedliche Aschezusammensetzung zur Folge hat, zurückzuführen sein.

Verglichen mit Originalschiefer geben die Konzentrate bei der Hydrierung höheren Kerogenabbau und demzufolge höheren Ölgewinn. Die Vergasung ist bei gleicher Spaltung und Neubildung etwa gleichgross, auf Ölgewinn infolge des höheren Ölgewinns beim Konzentrat entsprechend geringer. Der Asphaltgehalt im Öl ist beim Konzentrat (ähnlich wie bei entsalzter Kohle) etwa doppelt so hoch als beim Originalschiefer. Bayermasse als Kontakt bringt beim Konzentrat vor allem in Asphaltreduktion Verbesserung.

Ein Versuch, bei dem der Schiefer zuerst bei 360° wie unter 1) vorbehandelt und hierauf hydriert wurde, gab praktisch gleiche Ergebnisse wie bei Hydrierung ohne Vorbehandlung.

4) Versuche zur Entfernung des Calciums aus der Asche.

Durch wiederholte (12 malige) drucklose Behandlung mit CO_2 und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wurden rund 60 % des in der Schieferasche enthaltenen Calciums als Bikarbonat herausgelöst.

Im Kippfilter bei 10 atm Druck lösten sich bei einmaliger Behandlung ca. 20 - 25 % des Calciums. Die auf diese Weise teilweise entkalkten Schiefer gaben in der Fischerretorte keine höhere Schwelausbeute als der Originalschiefer.

Stand der Versuche zur Herstellung von
Konzentraten des estnischen Schiefers.

1. Schwimm-Sink-Verfahren.

Feingemahlener Schiefer (88^u) wird in einer wässrigen CaCl_2 -Lösung (spez. Gew. 1:1) 1:3 suspendiert und geschleudert. Es bildet sich eine an organische Substanz angereicherte Schicht, die leicht abtrennbar ist. Die Ausbeute betrug ca 40 % bezogen auf organische Substanz. Der Aschegehalt des Konzentrates betrug 10 %. Durch HCl-Behandlung kann man den Aschegehalt auf 8,3 % erniedrigen, sodaß hierdurch die organische Substanz im Konzentrat auf 91,2 % steigt (der Originalschiefer hat ca 45 % organische Substanz).

2. Flotation.

Feingemahlener Schiefer (88^u) wird 1:3 in Wasser suspendiert und unter Zusatz von höheren Alkoholen der i-Butylherstellung und Flotol (Alkoholen der Terpenreihe) flotiert. Nach 2maliger Flotation erhält man 68 % auf organische Substanz bezogen. (Das Flotat fällt in einer auf Kerogen bezogene Ausbeute von 93,5 % und einer Reinheit von 73 % an, entsprechend 27 % Asche). Durch HCl-Behandlung dieses Flotates kann man den Aschegehalt weiterhin auf 18,8 % erniedrigen, sodaß hierdurch organische Substanz auf 91,2 % steigt. Griesheim lieferte ein Flotat in einer Ausbeute von 70 % bezogen auf organische Substanz (entsprechend 95 % Ausbeute in Reinheit von 74 %). Durch HCl-Behandlung läßt sich die Asche von 26 % auf 16,8 % erniedrigen.

3. Säurebehandlung.

Wird der feingemahlene Schiefer mit 10-20%iger HCl im Überschuß behandelt (bei 60° gerührt), so erhält man nach Auswaschen des noch anhaftenden Cl (dies geht rascher und besser als beispielsweise bei der Kohlentaschung) einen Schiefer mit 25,7 % Asche.

4. Makroskopische und mikroskopische Untersuchungen.

Beim Betrachten der durch Schwimm-Sink-Verfahren hergestellten Konzentrate und der durch Flotation hier und in Griesheim erhaltenen ist zu bemerken, daß das Griesheimer Konzentrat stark gelbstichig ist und unsere Konzentrate rotstichig sind. In der Literatur ist darauf hingewiesen, daß ein rötlicher Farbton auf oxydierten bzw. verwitterten Schiefer deutet, während der Farbton von frisch gebrochenem oder nur kurz gelagertem Schiefer mehr gelbstichig ist.

Im polarisierten Licht ist zu erkennen, daß die in den Konzentraten noch vorhandene Asche nur zum Teil mit der organischen Substanz verwachsen ist, im übrigen frei verteilt ist. Sie besteht zu einem wesentlichen Teil aus Kieselsäure.

5. Zusammenfassende Tabelle.

	Schwimm-Sink- Verfahren	Flotation Lu	Flotation Griesheim	Verf. der ^{x)} Balt. Ölges.
Ausbeute auf organ. Substanz bezogen	40 %	68 %	70/72%	unbekannt
Asche im Kon- zentrat	10 %	28,1 %	26,6 %	18 %
Farbton des Konzentrates	rötlich	rötlich	gelblich	rötlich

x) - Verfahren noch unbekannt

gez. Lemme

Aktenvermerk

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Halbtechnische Apparatur für Schieferterehydrierung
in Spanien.

In Puertollano fallen 25 tato Schieferöl an. Die Spanier haben den Wunsch, dieses Schieferöl in Fliegerbenzin überzuführen.

Auf Grund eines telefonischen Anrufes vom Reichsamt (Dr. Kranepuhl) wurde geifert, ob eine solche halbtechnische Apparatur zur Verfügung steht.

- 1) In Ludwigshafen kann derzeit keine ähnliche Apparatur freige-
macht werden.
- 2) Auf der Zeche Concordia Oberhausen II/III befindet sich eine
Druckapparatur, die von Slatineanu für Versuchszwecke benutzt wurde.
Die Apparatur ist für 2 000 atm Druck geeignet, teilweise sogar für
5 000 atm Druck. Vorhanden sind:

- | | |
|--|-------------------------------|
| 1 Druckkörper mit elektr. Innenheizung mit 650 Ltr. Inhalt | (ohne |
| 1 Druckkörper | Heizungs- |
| 1 Druckkörper | mit 150 Ltr. Inhalt einrichtg |

Mit diesem Reaktionsraum könnten ca 7 - 10 tato Schieferterehydrierung
verarbeitet werden.

Ein Vorheizgerät ist nicht vorhanden. Auch Transformatoren für
elektrische Vorheizung fehlen.

Die Verwendung der vorhandenen Maschinen ist unklar:

Es sind 2 vierstufige Hofer-Kompressoren a 36 cbm H₂/Std., sowie
ein Zusatz-Kompressor für 2 000 atm vorhanden. Vielleicht ist ein Um-
bau dieser Kompressoren möglich. Man müßte etwa 300-500 cbm Wasser-
stoff stündlich für die Schieferterehydrierung komprimieren.

Umlaufpumpen sind nicht vorhanden.

Es steht eine Mittelölpumpe von Balcke, die 20 Ltr/Std. bei
2 000 atm fördert und ursprünglich für 300 Ltr/Std. gebaut war. Durch
Umbau dieser Pumpe läßt sich vielleicht die erforderliche Leistung er-
zielen.

Produktkühler ist nicht vorhanden. Desgleichen fehlt ein
Wärmeaustauscher.

Destillation, Stabilisation und Tanks stehen nicht zur Ver-
fügung.

Es fehlen fast sämtliche Meßinstrumente, wie Druckwaagen,
Manometer. Ein vorhandener kleiner Multithermograph ist unzureichend.
Armaturen und Ventile fehlen. Rohrleitungen müssen geliefert werden.

20.19.51

Nach den Aufzeichnungen von Dr. Peters, die im großen und ganzen in dem Aktenvermerk wiedergegeben sind, ist praktisch nur ein Reaktionsofen und ein Abstreifer ohne weiteres verwendbar, die aber auch noch mit den erforderlichen Einbauten versehen werden müßten.

Bei den Maschinen könnten evtl. Kompressoren und eine Einspritzpumpe nach Umbau verwendet werden, dies muß jedoch an Ort und Stelle noch geprüft werden. Umlaufpumpen müssen beschafft werden.

Zusammenfassend kann man sagen: Da sämtliche Zubehörteile fehlen, ist der Arbeitsumfang für die Aufstellung einer Hydrierapparatur in Spanien, auch bei Verwendung der vorhandenen Teile der Slatineanu-Apparatur, praktisch gleichbedeutend mit einer Neueinrichtung.

gez. Becker

gez. Raichle



	Braunkohlen-Schmelteer	Technisches Schieferer- 81	Pacura
<u>Kopfrückstände als Einspr. Prod. in</u> <u>Phase 209 atm</u>			
Ausgangszustand der Rückstände	C-Gehalt 84,36 H disp./100 C 12,0	83,5 10,25	85,2 14,8
des Ölgewinnes	s-Benzin % im Ölgewinn 29 bis 200° C-Gehalt 85, H disp./100 C 16,68	20 bis 160° 87,7 15,05	39 bis 200° 84,5 18,5
s-Mittelöl	C-Gehalt 87,45 bis 325° H disp./100 C 13,38	65,37 bis 350° 11,7	65,7 bis 350° 15,5
Sumpfphase Vergasung	13 % ¹⁾	12 % ²⁾	13 % ³⁾
H ₂ -Verbrauch je to Frischprod. in 3-Phase	405 m ³	403 m ³	387 m ³
" " " Ölgewinn	483 "	482 "	447 "
Wärmetönung ⁴⁾ je to Frischprod. in 3-Phase	229 600 WE	234 700 WE	206 000 WE
Durchsatz je m ³ Reaktionsraum u.h	0,36-0,4 ⁵⁾	0,4	0,35

gez. v. Hochstetter
gez. Reitz
gez. Hupfer

- 1) In 10 Ltr.-Ofen 12,5 % Vergasung
- 2) Es liegen keine Versuche vor. Bilanz vom 23.4.38 gibt für 700 atm 11 % an.
- 3) Mit Riechagener Erdöl-Rückstand im 10 Ltr.-Ofen 12 % Vergasung bei 300 atm und 11 % bis 700 atm
- 4) 6,5 WE je gr H₂; für O₂-Reduktion zusätzlich 5,7 WE/gr H₂.
- 5) Durchsatz in Magdeburg im November 1943 0,36 bei 60 % > 325° im leichtölfreien Teer.

Untersuchung von schwedischem Schieferöl.

Die Kgl. Marineverwaltung Stockholm schickte uns eine Trommel Schieferrohöl.

Die allgemeine Untersuchung des Öls enthält Anlage 1, die Eigenschaften der Gasölfraktion und der Rückstände $>325^{\circ}\text{C}$ bzw. $>350^{\circ}\text{C}$ sind in Anlage 2 zusammengestellt.

Ergebnis:

Es zeigt sich, dass das schwedische Schieferöl sehr arm an Paraffin, Asphalt und Phenolen ist. Sein Wasserstoffgehalt ist gering, sein Schwefelgehalt ziemlich hoch.

Das Benzin, das keine bis 100°C siedenden Anteile enthält, ist stark ungesättigt und aromatenreich. Es hat die Research-Oktananzahl 84,5.

Die Cetanzahl der Gasölfraktion liegt unter 0; die Rückstände $>325^{\circ}\text{C}$ bzw. $>350^{\circ}\text{C}$ sind sehr viskos, haben hohe Koksreste und Stockpunkte.

Vor etwa drei Jahren erhielten wir bereits eine größere Sendung (über 1 t) Schieferöl von Schweden. Wie aus Anlage 1 zu ersehen, hatte dieses Öl zwar einen etwas geringeren Bensingehalt als die neue Probe, im übrigen stimmen die Eigenschaften aber gut überein.

Einen Vergleich des schwedischen Öls mit württembergischem, estnischem und schottischem enthält die Zusammenstellung 17 4341 vom 11.10.1940.

gez. Schiffmann.

Anlage 1.

Schieferöle aus Schweden.

Absender	Zgl. Marineverwaltung Stockholm	
Menge	300 kg	7 Fass
Eingang	28.3.1941	5.8.1938
Wassergehalt %	1,0	0,8
Benzolunlösliches %	0,08	0,06
Asche i. Ganzen	0,01	0,01
Asphaltgehalt %	0,6	0,2
Paraffin n-Holde %	Spur	0,02
% C)	86,66	86,67
% H)	10,18	10,22
% O) wasserfrei	1,04	0,72
% N) berechnet	0,31	0,34
% S)	1,81	2,05
g H/100 g C	11,75	11,85
H disponibel	11,39	-
Chlor %	0,023	-
Spez. Gewicht bei 20°C	0,942	0,953
Viskos. bei 20°C °E	1,7	-
St. erkpunkt °C	unter -30	-
Siedekurve: Beginn °C	86	-
% -180°C	15,1	11,1
% -200°C	20,6	16,3
% -225°C	27,2	-
% -250°C	32,9	-
% -275°C	39,7	-
% -300°C	45,5	42,9
% -325°C	52,5	50,1
% -350°C	62,5	57,3
<u>Mit Kolonne zerlegt in:</u>		
% Benzin -180°C	18,7	13,4
% Mittelöl -325°C	32,8	35,8
% Rückstand > 325°C	48,4	50,7

(Fortsetzung s. nächste Seite)

Fortsetzung von Anlage 1

Eingang des Öls:		28.3.41	5.8.38
Vom Benzin:			
spez. Gewicht		0,792	0,796
Anilinpunkt I °C		16,6	17,8
" Ia °C		23,2	-
" II °C		65,2	-
A.S.T.M-Kurve: Beginn °C	98 °C	Zusammensetzung:	
% -110 °C	1,5	Paraffine	40,5%
% -120 °C	11,8	Naphthene	7,5%
% -130 °C	28,0	Aromaten	32,0%
% -140 °C	46,5	Ungesättigte	20,0%
% -150 °C	63,0	O.Z.Res.Meth.	84,5
% -160 °C	78,5		
% -170 °C	89,0		
% -180 °C	94,5		
% -190 °C	98,5		
vom Mittelöl:			
spez. Gewicht		0,910	0,917
Phenolgehalt %		1,6	1,3
Anilinpunkt °C		-9	-11
% -225 °C	19,4	86,31 % C	-
% -250 °C	46,4	10,43 % H	-
% -275 °C	69,7	1,69 % O	-
% -300 °C	88,2	0,22 % N	-
% -325 °C	97,4	1,35 % S	-
vom Rückstand >325 °C:			
spez.Gew. bei 50 °C		1,027	1,028
Vol.-Kurve bei 15 mm Hg		Spez. Gewicht	
% -225 °C	13,0	0,987 bei 20 °C	15,8 0,986
% -275 °C	49,4	1,003 " 40 °C	49,2 1,007
% -325 °C x)	70,1	1,022 " 60 °C	73,6 1,025
% Rückstand	29,8	Kramer-Sarnow: 63 °C	26,4 -

x) ab 300 °C ca. leichtes Kracken.

Anlage 2.

Gasöl und Heizöluntersuchung des schwedischen Schieferöls

vom 28.3.1941.

vom Rohöl	41,0 % (Fr. 180- 350°C)	vom Rohöl	39,2 % Rückst. >350°C	48,4 % Rückst. >325°C
Farbe	blaugrün	Farbe	schwarz- braun	schwarz- braun
Spez. Gew. bei 20°C	0,922	Spez. Gew. bei 50°C	1,044	1,027
Anilinpunkt °C	-11	Viskos. bei 50°C	- °E	ca. 120 °E
Cu-Streifen	schwach korrod.	" " 80°C	30,1 °E	11,6 °E
Viskos. b. 20°C	1,42 °E	" " 100°C	9,1 °E	4,4 °E
" " 38°C	1,24 °E	Stockpunkt °C	+ 18	+ 7
Stockpunkt °C	unter -35	Flammpunkt °C	210	190
Jodzahl	44,8	% C	-	87,21
Siedekurve Beg.:	192°C	% H	-	8,60
% -225°C	13,7	% S	-	1,93
% -250°C	35,6	unterer Heiz- wert cal/kg	-	9289
% -275°C	54,6	unterer Heiz- wert cal/Ltr.	-	9700
% -300°C	74,8	Benzolunlös. %	-	0,12
% -325°C	89,4	Asche i. Ganzen %	-	0,04
% -350°C	98,1	Kokstest %	9,3	8,2
<u>Cetanzahl</u>	unter 0	n-Asphalt %	1,4	1,3

I.G. Griesheim

I.G. Ludwigshafen
HochdruckversucheZurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

P/Lu 558 25.5.43

Anorgan. Abt. 514 Frankfurt (Main) -
Dr. Wa/Bs. Griesheim den
1.6.1943Betreff: Estnischer Ölschiefer.

Das Ihnen am 12.5.1943 übersandte Ölschieferkonzentrat wurde aus einem im Desintegrator naßgemahlene Rohschiefer gewonnen. Die nasse Vermahlung im Desintegrator hat sich sehr gut bewährt. Die Einführung von Desintegratoren für die Aufbereitung des Ölschiefers, welche das Verfahren außerordentlich vereinfachen würde, ist aber abhängig von dem Verschleiß. Aus unseren hiesigen Versuchen, die nur mit einer relativ kleinen Menge angestellt werden konnten, lassen sich keine Angaben darüber machen. Wir schlagen daher vor, die Baltische Öl AG zu veranlassen, an Ort und Stelle mit einem - ev. geliehenen - großen Aggregat die Verschleißprüfung durchzuführen.

Da die Ausbeute für das Ihnen übersandte Ölschieferkonzentrat nicht bestimmt wurde, lassen wir die Ergebnisse eines unter gleichen Bedingungen flotierten Versuches folgen:

Flotation eines Rohschiefers mit 38,4 % Kerogengehalt

Naßvermahlung im Desintegrator.

Siebanalyse: Auf Din-Sieb 40 (0,15 mm) = 6,4 %
" " " 100 (0,06 mm) = 19,8 %
kleiner = 73,8 %

Reagentienzugabe: 600 g/t FP-Schäumer (unterteilt zugesetzt)
3 kg/t Wasserglas (" ")

Flotationszeit 10 Minuten Trübedichte 1 : 4

Ergebnis:

Produkt	Gew. %	% Kerogen	% Ausbringen
Konzentrat	32,7	89,88	76,46
Mittelprod. III	4,9	64,54	8,35
" II	5,4	25,16	3,58
" I	11,2	11,45	3,31
Berge	45,8	6,99	8,30
Aufgabe	100,0	38,4	100,0

Wenn man Konzentrat und Mittelprodukt III zusammenfaßt, ergibt sich also ein Konzentrat mit 86,5 % Kerogengehalt und ein Ausbringen von 84,81 % während bei besonders hohen Anforderungen auch ein Konzentrat mit 89,9 % Kerogen gewonnen werden könnte, bei allerdings etwa 10 % niedrigerem Ausbringen. Durch Aufarbeitung der Mittelprodukte würde sich praktisch das Ausbringen erhöhen.

Auf Grund unserer Versuche ließ sich überschlagsmäßig die in der Anlage folgende Aufstellung über die Betriebskosten machen, die natürlich nur ganz unverbindlich gegeben werden kann, wie wir stets betont haben. Die Kosten für Zerkleinerung und Trocknung mußten dabei unberücksichtigt

bleiben, da uns die notwendigen Unterlagen dazu fehlen.

Hinsichtlich der Zerkleinerung bemerken wir noch, daß eine Naßzerkleinerung in Kugelmühlen infolge des Aufschwimmens von Mahlgut Schwierigkeiten bereitet. Es wäre daher erfreulich, wenn der Verschleiß von Desintegratoren sich in tragbaren Grenzen bewegte, damit diese Verwendung finden könnten. Vielleicht sind die Schleudermühlen der Wedag mit auswechselbaren Winkeln geeignet.

Wir haben unsere Kosten-Aufstellung auf den Jahresdurchsatz von 1 Million Jato aufgebaut. Bei Durchsatz der doppelten Menge würden sich die Betriebskosten von etwa RM 5.- auf etwa RM 4.50 pro Tonne Konzentrat ausschließlich Zerkleinerung und Trocknung ermäßigen.

Wir wären Ihnen dankbar, wenn Sie der Baltischen Öl-G.m.b.H. die Angaben über die Betriebskosten weiterleiten wollten.

gez. Siedler

Anlage

NS.

Falls die Baltische Öl-AG. Schwierigkeiten darin sieht, die Verschleißversuche an Desintegratoren selbst vorzunehmen, so sind wir auch bereit, diese entweder bei uns, oder bei einer der in Betracht kommenden Maschinenfabriken, z.B. der Wedag, durchzuführen. Es wäre dann allerdings erforderlich, daß uns etwa 20 Tonnen Ölschiefer zur Verfügung gestellt werden.

gez. Siedler

Überschlag über die Betriebskosten einer Flotationsanlage ohne Zerkleinerung und Trocknung zur Aufbereitung von estnischem Ülschiefer.

Bei Annahme eines Tagesdurchsatzes von 3.000 t Haufwerk würden sich unter Zugrundelegung einer Trübedichte von 1:4 und einer Flotationszeit von je 10 Minuten folgende überschlagsmäßige Aufstellung ergeben.

<u>Zellenzahl:</u>	100 Zellen à 2500 l	= 800 KW
<u>Pumpen:</u>	(einschl. Wasser- u. Bergepumpen)	= 140 "
<u>Schaumzerstörer:</u>		= 50 "
<u>Filteranlage:</u>	(10 Scheibenfilter à 25 qm)	= 760 "
		<u>1750 KW</u>

Mit Zuschlag für Förderbänder usw. 2000 KW

Daraus errechnen sich die Kosten bei Zugrundelegung von 0,5 Rpf. pro Kilowattstunde auf RM 0,08 pro t Roherz oder RM 0,20 t Konzentrat.

Reagentienkosten	= RM 0,75	pro t Konzentrat
Lohnkosten	= " 1,---	" " "
Amortisation	= " 1,50	" " "
Verschleiß	= " 1,---	" " "
Verschiedenes	= " 0,50	" " "
(Gehälter, Labor usw.)		

Die Betriebskosten insgesamt zu etwa 5 RM/t Konzentrat.

Bem. Die Gesamtanlagekosten schätzen wir auf etwa 8 Millionen.

Ffm.-Griesheim, den 2.6.1943

gez. Siedler

Dr. Wa/Bs.

472

15. März 1943 Pf/Ki

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Herstellung von aschefreiem Bitumen
aus estnischem Schieferflotationskonzentrat.

Die Filterleistung beim Aufschließen estnischen Schiefers und von Flotationskonzentraten blieben unbefriedigt, gleichgültig welches Lösungsmittel man zum Aufschluß verwendete. Die Filterleistungen schwankten meist zwischen 20 und 60 kg/qm/Stunde.

Bei den Aufschlußversuchen wurden Temperaturen zwischen 18 und 21 MV angewandt und Verweilzeiten von 1 - 2 Stunden; die Verdünnung war 1:1 bis 1:1,25; der Einfluß des Verdünnungsöls auf Filterleistung war sehr gering, es wurde sowohl Schiefermittelöl wie aromatisches Steinkohlenteermittelöl verwendet; das aromatenreiche Öl ergab weniger Filterrückstand, hatte also, wie zu erwarten, die bessere Lösefähigkeit.

Bei Erhöhung der Aufschlußzeiten auf das Doppelte wurden die Filterzeiten wesentlich besser, eine nochmalige Verdoppelung ergab dann sehr gute Filterzeiten unter 1 Min. im Testversuch, das sind mehr als 500 kg/qm/St. Die optimalen Bedingungen wurden mit 8 - 10 Stunden Aufschlußzeit bei Temperaturen von 20,5 - 21,0 MV erzielt, dabei steigt der Gasdruck auf rund 100 atm bei einem Füllungsgrad des Reaktionsgefäßes von 0,5. Da unter dieser Bedingung nur sehr geringe Durchsätze möglich wären - bei 1:1 Verdünnung nur Durchsatz 0,03 - so wurde versucht, ohne Lösungsmittel auszukommen. Tatsächlich gelang es durch Trockenaufschmelzen des Konzentrates bei 20,5 MV dieselben guten Filterzeiten zu erzielen, wobei der aufgeschlossene Schiefer hinterher mit Lösungsmittel verdünnt wurde. Die Testfilterzeiten bei 160° waren dabei folgende: Aufschluß 1:1 verdünnt mit estnischem Schiefermittelöl.

1.)	500 g	-	35	Sekunden
2.)	500 g	-	75	"
3.)	500 g	-	95	"
4.)	500 g	-	130	"
5.)	500 g	-	220	"
5.)	500 g	-	265	"

Diese Zeiten entsprechen einer Filterleistung von rund 1 000 kg/qm/Std wobei es bemerkenswert ist, daß der Abfall der Filterleistung bei Verdoppelung der Durchsatzmenge ohne Entfernung des Filterkuchens sich nicht einmal verdoppelt, der Kuchen ist also sehr porös.

Die beim Aufschluß erhaltenen Ausbeuten an Reinbitumen sind aber weniger befriedigend, wie folgende vorläufige Bilanz zeigt:

Das verwendete Schieferkonzentrat hatte folgende Zusammensetzung: 18 % Asche, 3,5 % Wasser, 79,5 % Kerogen. Beim Aufschluß ohne Lösungsmittel bei 20,5 MV wurden erhalten:

37,0 % Aufschlußprodukt, Erweichungspunkt 30°
13,0 % Gas und Verlust

Gaszusammensetzung:

25 - 35 % CO₂ + H₂S
50 - 60 % Kohlenwasserstoff.

Bei der Filtration wird erhalten aus 100 Aufschlußprodukt

58 Tl. Filtrat, ölfrei gerechnet
40 Tl. Filtrerrückstand
2 Tl. Verlust.

Beim Abschwelen des Filtrerrückstandes werden erhalten aus
100 Tl. Filtrerrückstand

7,9 % Schwelöl
7,5 % Schwelrückstand mit 44,0 Asche
9,6 % Gas + Verlust.

Das Gesamtausbringen stellt sich somit wie folgt:

50,5 % Reinbitumen, Erweichungspunkt ca. 30°, Aschegehalt 0,09 %
8,3 % Schwelöldestillat
22,8 % Schwelrückstand mit 44 % Aschegehalt
18,4 % Gas und Verlust.

Der Abbau des Schiefers beträgt danach auf das Rohkonzentrat bezogen
12,4 % nicht umgesetzten Kohlenstoff, d. s. 84,4 % vom Kerogen.

Um die Verdünnung zu sparen, wurde versucht, den heißen
Rohausfluß ohne Zusatz von Verdünnungsöl zu filtrieren, was
jetzt ebenfalls mit guter Geschwindigkeit möglich ist.

Die Versuche wurden zunächst in einer 5-Ltr. Rührbombe
durchgeführt. Inzwischen ist ein 40-Ltr. Rührgefäß aufgestellt
worden, in dem ca. 20 kg Schiefer aufgeschlossen werden können.
Der Druck konnte bis jetzt auf rund 40 atm gesenkt werden, sodaß eine
Verbesserung der Apparatur möglich wird; drucklose Aufschlüsse
haben zu vollkommen unbrauchbaren und unfiltrierbaren Produkten
geführt. Die Versuche werden fortgesetzt.

gez. Pfirrmann

474

Aufschluß- und Hydrierversuche im Autoklaven mit estnischem und anderen Schiefen sowie Schieferkonzentraten.

Zusammenfassung.

Entaschter Schiefer (Konzentrat) schmilzt beim Erhitzen (ohne Wasserstoff) leichter als nichtentaschter Schiefer.

Bei 408°C wurden bei Agreibung mit Schiefermittelöl günstigere Daten erhalten als bei 360°. Das bei 408° aufgeschlossene Produkt hat weniger Asphalt und ist filtrierbar, während bei 360° praktisch unfiltrierbare Produkte erhalten wurden.

Mit Steinkohlemittelöl oder Tetralin-Kresol als Anreibemittel erhält man Aufschlußprodukte mit Filtrierzeiten, die im technischen Bereich liegen. Konzentrate geben beim Aufschluß schwerer filtrierbare Produkte als Originalschiefer. Die durch Filtrieren aschefrei gemachten und vom Anreibeöl befreiten Produkte sind pechähnlich, enthalten noch ca 0,01 % Asche und schmelzen bei 20 bis 25°.

Nach früheren Versuchen mit estn. Schiefer S5 wird bei Mittelölreibung bessere Ölausbeute und höherer Abbau des Kerogens erhalten als bei Schwefelölanreicherung. Ähnlich wie beim Schwelen scheint auch beim Aufschluß eine Abhängigkeit der Ölausbeute vom dispon. Wasserstoff der organ. Substanz und im geringeren Maße als beim Schwelen vom Pyritgehalt zu bestehen. Von den bisher untersuchten Schiefen gibt der estn. Schiefer, der verhältnismäßig wasserstoffreich und pyritarm ist, die günstigsten Daten (s. Tab. I). Die Asphaltneubildung ist beim estn. Schiefer am größten.

Aus den Hydrierversuchen, die in Tab. II enthalten sind ergibt sich, daß die Entaschung eine deutliche Erhöhung des Ölgewinns auf Kerogen und des Abbaues bewirkt. Außerdem ist bei entaschtem Schiefer die Vergasung geringer. Andererseits geben entaschte Schiefer ähnlich wie entaschte Kohlen höheren Asphaltgehalt, je nach dem Entaschungsgrad.

gez. Grassl

Gemeinsam mit

Dr. Schiffmann
Dr. Lemme.

A) Vorläufige Versuchsergebnisse im Autoklaven mit estn. Schiefer (S24)
und Schieferkonzentrat (S 26) von Griesheim.

Aufschlußversuche (Erhitzung ohne Wasserstoff).

Estnischer Schiefer S 24, der als Ausgangsschiefer für die Flotation in Griesheim dient, hat 36,7 % organ. Substanz und ca 49 % Glührückstand. Bei der Verschwelung in der Fischerretorte wurden ca 60 % Öl auf Kerogen erhalten.

Das von Griesheim erhaltene Flotat S 26 enthält 79,2 % Kerogen.

Beim Erhitzen auf 360° (ohne Ölzusatz) schmilzt das Konzentrat, während der Originalschiefer noch pulverförmig bleibt. Das bei 350° behandelte Konzentrat ist ein weichpechartiges Produkt. Untersuchung steht noch aus. Der Originalschiefer gab beim Erhitzen auf 408° ein ähnliches Produkt, das zu 27 % in Benzol löslich ist, was ca 69,5% Öl auf Kerogen entspricht. Der Abbau der organ. Substanz errechnet sich zu 73,5 %. Ein Versuch, bei welchem bei 360° das Gas entspannt und dann auf 405° gefahren wurde, gab die gleichen Zahlen.

Ein Versuch bei 360° und mit Schiefermittelöl -350° 1:1 angerieben gab 77 % Abbau und 67 % Öl auf Kerogen. Das Anfallprodukt hatte 14,8 % Asphalt, war nicht filtrierbar. Derselbe Versuch gab bei 408° ca 84 % Abbau des Kerogens und 70 % Öl auf Kerogen. Der Asphalt im Öl beträgt nur 7,4 %. Das Produkt gab im Druckfilter bei 160° eine Filtrierzeit von 13 Minuten und 30 Sekunden.

Ähnliche Zahlen wurden mit Steinkohlemittelöl bis 260° erhalten, jedoch war hiermit das Produkt gut filtrierbar (Filtrierzeit 3 Minuten 15 Sekunden).

Schieferkonzentrat von Griesheim gab mit Schiefermittelölanreibe bei der Erhitzung auf 408° ein Produkt, das sehr viel schwerer filtrierbar war, als das aus dem Originalschiefer.

Die filtrierten und vom Anreibeöl befreiten Produkte aus Originalschiefer sehen pechartig aus und schmelzen bei 20 bis 25°. Sie enthalten neben ca 1-2% Benzolunlöslichem nur noch 0,01 % Asche und ca 25 % s-Asphalt.

Schiefer	Anreibe- öl	Temp. C	Aus- sehen	%Benzol- löslich	% Öl aKerogen	%Abbau dKerogens	Filtrier- zeit
Original							
S 24	ohne	360°	nicht geschm.	-	-	-	-
" S 24	"	408°	schwarz pechartig.	26	69,5	73,5	-
" S 24	"	360°/ 408°	" "	28	69,5	74	-
Konzer- trat S26	"	360	pechartig.	-	-	-	-
" S26	"	408	"	-	-	-	-
Original	Pl317am - 350°	360	d'braun- grün	-	67	77	nicht filt:
" S 24	"	408	"	-	70	84	13Min. 30Sel
" S 24	Steink. M'81	408	braun- grün	-	68	78	3 " 15 "
Konzen- trat S26	Pl317am - 350	408	d'braun z.dick	-	ca. 88	ca. 94	132 " 15 "

Hydrierversuche. Der estn. Schiefer S 24 gab bei 250 atm und 425° mit geschwefelter Bayermasse ca 63 % Öl auf Kerogen und ca 79 % Kerogen - abbau. Hydrierergebnisse mit Konzentrat von Griesheim S'26 liegen noch nicht vor.

B. Aufschlußversuche mit estnischem und anderen Schiefen und Schieferkonzentraten.

Der estnische Schiefer S 5, mit dem bisher die Aufschluß- und Hydrierversuche ausgeführt wurden, entspricht nach seinem Kerogen- und Aschegehalt nicht den Durchschnittszahlen von estn. Schiefer, sondern ist möglicherweise ausgeklaubtes Material. Gegenüber dem jetzt aus Griesheim eingegangenen Schiefer S 24 ist er wesentlich reicher an Kerogen (45 % gegen 36,7 %). Mit S 5 wurden beim Aufschluß bei 360° und Schwerölanreicherung ca 78 % Öl auf Kerogen erhalten; bei einem Versuch mit Mittelölanreicherung ca 88 % Öl.

Bulgarischer Schiefer, der aschereicher als estn. Schiefer ist, gab beim Aufschluß ca 65 % Öl, während bei Messelschiefer, der im Aschegehalt näher bei estn. Schiefer liegt und sehr geringen Pyritgehalt aufweist, keine höhere Ölausbeute erhalten wurde.

Schwedischer Schiefer, der aschereicher ist und besonders höheren Pyritgehalt und geringeren Wasserstoffgehalt als die vorerwähnte Schiefer hat, gibt sowohl beim Schwelen, wie auch beim Aufschluß sehr viel weniger Öl. Entaschung von 63,2 auf 31,9 % bringt beim schwedischen Schiefer etwa Verdoppelung der Ölmenge und Steigerung des Kerogenabbaues von 50 auf ca 87 %, dagegen beim Schwelen keine höheren Ölmenngen.

Ähnlich wie bei der Hydrierung nimmt der Asphaltgehalt des Öles mit zunehmendem Aschegehalt des Schiefers ab und entaschter Schiefer gibt auch beim Aufschluß höheren Asphaltgehalt als nichtentaschter Schiefer. (Tabelle I) Die Asphaltneubildung auf Kerogen ist beim estn. Schiefer am größten, beim Messelschiefer am geringsten.

C. Hydrierversuche mit estnischem und schwedischem Schiefer und Konzentraten aus diesen Schiefen.

In Tabelle II sind Hydrierversuche mit nichtentaschtem estn. Schiefer verglichen mit 2 Konzentraten von verschiedenen Aschegehalten, die mit Chlorkalzium bzw. Salzsäure + Chlorkalzium hergestellt wurden. Beide Konzentrate geben höheren Kerogenabbau und deutlich höheren Ölgewinn auf organ. Substanz. Bei den Schieferkonzentraten ist die Vergasung geringer als beim Originalschiefer. Das Konzentrat mit dem geringsten Aschegehalt gab die geringste Vergasung. Die Asphaltgehalte im Öl steigen mit fortschreitender Entaschung an.

Der schwedische Schiefer gibt geringen Abbau und Ölgewinn und hohe Vergasung. Der Asphaltgehalt im Öl ist entsprechend dem hohen Aschegehalt dieses Schiefers gering. Entaschung von 63,2 auf 31,9 % bringt in Abbau, Ölgewinn und Vergasung ähnlich wie beim estn. Schiefer große Verbesserung. Der Asphaltgehalt ist hierbei nur wenig erhöht, da noch 32 % Asche als Verteilungsmittel vorhanden sind und die Restasche des schwedischen Schiefers reicher an katalytisch wirksamen Schwermetallen ist als z.B. die Restasche im estn. Schieferkonzentrat.

I. Aufschlussversuche mit verschiedenen Schieferen im Autoklaven.

Schiefer	Estn.-Schiefer S 5	Bulgar.-Schiefer S21	Messelschiefer S20	Schwed.-Schiefer S 18 (Konzentr. von Griesheim
Temperatur	360°	360°	360°	360°
Verweilzeit	1 1/2 Std.	1 1/2 Std.	1 Std.	1 1/2 Std.
Anreibedl.	Schiefer- 61 > 350	Schieferöl > 350	Schieferöl > 350	Schieferöl > 325 aus Schwed.-Schiefer
% Asche (Glührückstd.)	39,07	57,3	43,2	63,2
% Pyrit	2,34	2,86	0,63	3,3
% H/100 gC i. Kerogen	12,5	11,3	11,7	9,55
% auf eingesetztes Kero- gen (Organ. Substanz)				
Öl	78,0	59,0	59,2	37,2
Wasser (neu)	2,2	5,1	0	4,0
Gas	2,0	3,4	4,6	7,3
Festes (organ)	19,0	35,0	38,4	51,8
% Abbau d. Kerogens	ca 81,6	ca 67	ca 62	ca 48
Spez. Gew. v. Benzol- löslichem / 100	1,012	1,012	1,046	1,026
% - 325° i. Benzollösl.	6,8	5,0	6,6	3,8
% Asphalt i. "	28,4	20,5	19,2	13,0
% s-Asphalt Neubildung a. Kerogen	62	41	30	37
				ca 51
				1,022
				2,1
				11,5
				33
				ca 87
				1,080
				4,7
				17,3
				34

II. Hydrierversuche mit Schiefen im Autoklaven.

Höchst - Druck ca 275 atm

Anreibung 1:1 mit Schieferöl-Rückstand 350°

Schiefer	Estn. Schiefer S 5	Konzentr. aus S 5	Konzentr. aus estn. Schiefer	S18 Konzent. aus schwed. Schiefer v. Griesheim	Schieferkonzent. aus schwed. Schi- fer v. Schweden
Temperatur °C	450°	448°	435°	450°	442°
Verweilzeit Std.	1 1/2	1 1/2	2	1 1/2	1 1/2
% Kerogen	45,0	90	79,8	32,8	68,1
% Öl b. Schwelen a. Kerogen	ca 62	ca 62	71,7	23,5	24,0
% a. einges. Kerogen:					
Öl	65,8	77,0	78,7	44,6	75,3
Wasser (neu)	2,5	9,0	1,3	4,5	-
Gas	22,5	7,9	16,2	33,2	13,5
Festes (organ)	9,0	4,0	1,8	14,3	7,4
Spez. Gew. v. Öl/20°	0,944	0,968	0,956	0,998	1,018
% - 180°	13,9	15,8	12,5	3,8	8,4
% - 325°	48,3	42,6	48,6	27,6	42,1
% Asphalt i. Öl	2,8	8,1	5,3	1,8	2,2
% Asphalt i. Schwer- öl	5,4	14,2	10,3	2,5	3,6
% Asphalt-Neubil- dung a. Kerogen	-16,4	+ 3,5	-2,0	-0,17	+ 1,6
Kerogen-Abbau	ca 91 1)	ca 96	ca 98	ca 85	ca 92
Neubildung -325°	204,5	100	125	196	105
KW-Vergasung a. Neubildung-325° + Vergasung	13,9	8,4	11,3	24,0	14,6

1) Der Abbau des Kerogens ist beim estn. Schiefer infolge seines hohen Karbonatgehaltes, der im Benzinunlöslichen noch stark angereichert vorliegt, ungenau, da beim Veraschen derartig karbonathaltiger Substanzen häufig noch Carbonat im Glührückstand zurückbleibt.

Die früher angegebene Abbauzahl von 78 % ist zu nieder, da bei der Berechnung des Kerogenabbaues, die bei der Veraschung des Benzinunlöslichen weggehende CO₂ unberücksichtigt blieb.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Shale oil

(11)

Anreicherung der organ. Substanz in estnischen
Schiefer.

1. Methoden

Fein gemahlener Schiefer (Durchgang durch das 4900er Sieb = 88) wird in einer wässrigen CaCl_2 -Lösung von spez. Gewicht 1,1 suspendiert und geschleudert. Es bilden sich 3 Schichten.

- 1) aschereicher Wandbelag
- 2) CaCl_2 Lösung
- 3) aschearmes Konzentrat.

Das leicht abtrennbare Konzentrat wird mit Wasser leicht vom anhaftenden CaCl_2 freigesprochen und bei 105° im N_2 Strom getrocknet. Der aschereiche, stark tonhaltige Anteil braucht zum Auswaschen des CaCl_2 ca. 20 mal so lange infolge des durch Ton bedingten kolloiden Charakters.

2. Ergebnisse

Ausbeute an Konzentrat 22,0 % entspr. 34,5 % bez. auf organ. Substanz

Asche des Konzentrats auf Trockensubstanz bezogen 9-10 %

Schwelausbeute des Konzentrats auf Trockensubstanz bezogen 54,1 % entspr. 60% bez. auf organ. Substanz

Asche des aschereichen Anteils 48-50 %

Zum Vergleich:

Asche des Ausgangsschiefers 41,7 %

Schwelausbeute des Ausgangsschiefers 27,7 % entspr. 47 % bez. auf organ. Substanz

19748

3. Vergleichende Daten der Konzentrate aus Schweden und von Lu.

	Durchgang durch 4900er	Asche	Schwelaus- beute bes. a.org.Subst.	Benzollösl.auf organ.Substanz bezogen
Konzentrat Schweden	88,7 %	16,5	67 %	2,3 %
Konzentrat Ludwigshafen	100 %	9-10	60,0 %	2,0 %
Ausgangsschiefer für Konzentrat Ludwigshafen	-	41,7	47,0	1,55

Bem. Ausgangsschiefer für Konzentrat Schweden stand nicht zur Verfügung.

gez. Lemme

12

Zurück an

Vorzimmer Dir. Dr. Pflüger

Aufschlussversuche mit Schiefer von der Grube Messel (S. 20)
in Drehautoklaven.

Zusammenfassung:

In der Tabelle sind Aufschlussversuche von Messelschiefer im Vergleich zu Ergebnissen mit estnischem Schiefer und Konzentrat aus schwedischem Schiefer zusammengestellt.

Der Messelschiefer hat etwa ebensoviel Asche wie estnischer und bedeutend weniger als schwedischer Schiefer. Sein Gehalt an CO_2 und Ca ist viel geringer als beim estnischen Schiefer und der Pyritgehalt ist mit 0,6 % sehr gering.

Bei der Schwelanalyse nach Fischer gibt Messelschiefer ca. 46 % Öl auf organische Substanz, d. i. etwa 70 % der Olausbeute des estnischen Schiefers.

Beim thermischen Aufschluß werden aus Messelschiefer ca. 60 % Öl auf organische Substanz erhalten gegen ca. 75 % aus estnischem Schiefer. Die Asphaltneubildung auf organische Substanz ist beim Schiefer von Grube Messel geringer als beim estnischen Schiefer. Als Anreibeöl diente Rückstand über 350° aus estnischem Schieferöl, womit 1:1 angerieben wurde.

Wie bei Kohle scheint auch bei Schiefer eine Abhängigkeit der Schwelölbeute vom dispon. Wasserstoff der organischen Substanz zu bestehen.

Gemeinsam mit Dr. Schiffmann

gez. Graf

1. Tabelle.

Analytische Daten und Ergebnisse bei Aufschlussversuchen von
verschiedenen Schiefen im Drehautohären.

Schiefer	S 20		S 5		S 18	
	Messel v. 3.7.41		Estnischer Schiefer		Konzentrat aus schwed. Schiefer von Griesheim v. 28.3.41	
Asche a. Trockenschiefer (Glührückstd.)	43,20		39,07		63,18	
% Kohlensäure	3,22		16,24		0,53	
% Pyrit	0,61		2,34		11,93	
% Anorgan. Bestandt.	48,50		54,33		70,21	
% Kerogen (organ. Substanz)	51,50		45,67		29,79	
Dispon. H des Kerogens	7,9		9,6		ca. 6,7	
<u>Schwelung n. Fischer</u>						
% Öl auf Trockenschiefer	23,7		29,54		7,70	
% Öl auf Kerogen	46		64,5		26,0	
<u>Aufschlussversuche</u>						
Temperatur	18,2 (360°C)	19,5 (382°C)	18,2 (360°C)	18,2 (360°C)	18,2 (360°C)	19,4 (380°C)
Druck (atm) N ₂	75	75	85	25	15	28
Verweilzeit	1 ^h	15 ^o	1 1/2 ^h	1 1/2 ^h	1 1/2 ^h	1 1/2 ^h
% Öl auf Trockenschiefer	ca. 31,2	ca. 31,2	ca. 33,5	ca. 34,6	ca. 8,9	ca. 9,1
% Öl auf Kerogen	ca. 60,3	ca. 60,7	ca. 74	ca. 76	ca. 29,7	ca. 30,5
% Asphalt i. Öl	19,2	20,6	27,4	33,8	13,0	15,0
% Asphalt-Neubildung a. Kerogen	33,5	38,0	59	75,3	40,8	46

13

Zur Frage des Ausbaues der Estnischen Ölschieferindustrie II.

(vgl. Zusammenstellung vom 14.2.1940)

I. Grundsätzliche Fragen.

Vorhandene Firmen. Ausbau nach 2 Varianten:¹⁾

- 1) Estnische Steinöl A.G., Estnische Patent A.G., Estländisches Ölschieferkonsortium A.G., Maschinenfabrik "Franz Krull",
- 2) Estländisches Ölschieferkonsortium A.G.

Finanzierung, Produktionsbasis (Refination), Baufirmen.

II. Organisatorisch-wirtschaftliche Fragen.

Organisation; Personelles: Technische Leitung,¹⁾ Beamte, Arbeiter.

Patente, Konzessionen, Kolonie, soziale Fragen, Transport, Lagerung, Verkauf und Absatz.

III. Produktionstechnische Fragen.

- 1) Bergwerk, Vorkommen, Abbau, Korngrösse, Feinzeugverwertung, Aufbereitung, Selbstkosten.
- 2) Schwelerei, Ofenkonstruktionen, Ausbeute,¹⁾ C- u. H-Bilanzen,¹⁾ Eigenschaften, Selbstkosten.
- 3) Raffinerie-Benzin: Eigenschaften, Erweiterung, neue Raffinationsverfahren.
- 4) Raffinerie-Sorten^{öle}, gegenwärtiger Stand, ~~De~~hydrierung, selektive Lösungsmittel,¹⁾ Polymerisation¹⁾
- 5) Nebenprodukte, Schwelgase (Schwefel und Kohlenwasserstoffe), Abwasser (Aceton), Schwelrückstand (Kunststeine)
- 6) Laboratorium, Einrichtung, Betriebskontrolle, Forschung.
- 7) Hilfsbetriebe, Kraft, Dampf, Reparaturwerkstätten.

1) *Info auf Bilanzen.*

104831

Zur Frage des Ausbaues der Estländischen Schieferindustrie II.

^{vgl.}
(~~XXX~~ Zusammenstellung vom 14.2.1940)

1) Grundsätzliche Fragen.

Wie in der ersten Zusammenstellung schon angegeben, beträgt die Gesamtproduktion der Estnischen Ölschieferindustrie zur Zeit 180 000 bis 200 000 t und verteilt sich auf die einzelnen Werke wie folgt:

- | | |
|---|-----------------------|
| 1.) <u>Estnische Steinölä A.G., Kiviõli.</u>
(Volksdeutsches Kapital) | ca. 70-75 000 t |
| 2.) <u>Erste Estnische Schieferindustrie A.G., Kohtel.</u>
(Estnisches Kapital, staatlich) | ca. 60-65 000 t |
| 3.) <u>Estländisches Ölschieferkonsortium A.G.</u>
<u>Sillamäe (Schwedisches Kapital)</u> | ca. 40-45 000 t |
| 4.) <u>New Consolidated Goldfields Ltd.</u>
<u>Kohtel (Englisches Kapital)</u> | ca. 10-15 000 t |
| | Sa. ca. 180-200 000 t |

Von diesen vier Gesellschaften sind für einen Ausbau von privater Seite nur 1) und 3) von Bedeutung, da 2) sich in der Hand des ~~schwedischen~~ ^{estnischen} Staates befindet und 4) wirtschaftlich und technisch uninteressant ist. Ausserdem soll, nach letzten Informationen 2) schon von Seiten des Staates ausgebaut und die Produktion dieses Werkes auf ca. 120 000 t gebracht werden.

Wird 1) von privater Seite um 25 % vergrössert und 3) um 100%, wozu die Voraussetzungen gegeben sind, so würde sich die Gesamtproduktion an Schieferöl in Estland auf ca. 370 000 bis 400 000 t erhöhen.

Zur Verwirklichung dieses Ausbaues wäre es notwendig, in erster Linie die Estnische Steinöl A.G. und die Estnische Ölschieferkonsortium A.G. zu erwerben oder zum mindesten Einfluss auf dieselben zu erlangen.

Dieses dürfte nicht schwerfallen, da "Sillamägi" als schwedische Gesellschaft wegen der politischen Ereignisse der letzten Zeit wahrscheinlich von den Inhabern gern abgestossen werden würde, und "Kiviöli" sich in der Hand des Bankhauses Scheel u.Co. befindet, an dem Volksdeutsches Kapital sehr stark beteiligt war.

Darüber hinaus befindet sich in der Hand des Bankhauses Scheel & Co. auch noch die Estnische Patent A.G., die Inhaberin aller Patente ist, nach denen die Estnische Steinöl A.G. arbeitet, und die Maschinenfabrik "Franz Krull", welche für die Vergrößerung der Werke als Baufirma in erster Linie in Frage kommt.

Demnach nimmt das Bankhaus Scheel im privatwirtschaftlichen Sektor der estnischen Ölschieferindustrie eine Schlüsselstellung ein, und daher ist jede private Gesellschaft, die ohne Einflussnahme auf das Bankhaus Scheel zum Ausbau der Estnischen Ölschieferindustrie schreitet, sagen wir durch Erwerb z.B. nur des "Ölschieferkonsortiums", allein von vornherein bestenfalls zu einer untergeordneten Stellung verurteilt. Im ungünstigen Fall kann sie sogar auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen, weil in Estland sich eine ganze Reihe politischer und völkischer Fragen überschneiden, und das Bankhaus Scheel leicht in Hände geraten könnte, die einem deutschen Unternehmen nicht wohl ^{sinn} ~~gerade~~ sein würden.

Darüber hinaus ist noch folgendes zu berücksichtigen: -3-

1.) Die Estnische Steinöl A.G., resp. die Estnische Patent A.G. und die Estnische Ölschieferkonsortium A.G. haben ein und dieselbe Ofenkonstruktion mit nur geringen Abweichungen und eine Reihe gemeinsamer Patente. Die Patentstreitigkeiten wurden durch ein gütliches Übereinkommen beendet. Werden nun beide Werke in einer Interessengemeinschaft vereinigt, so fällt die Gefahr evtl. erneuter Schwierigkeiten auf diesem Gebiet weg und es können die Vorzüge beider Konstruktionen und ^{die} Erfahrungen beider Werke für den geplanten Ausbau voll ausgenutzt werden. Sieht man noch ~~die~~ hinzu die Patente über Konstruktionsverbesserungen, die sich im Besitz des eigentlichen Erfinders des Tunnelofens der Estnischen Steinöl A.G. - ~~Mr. Kanx~~ Mr. Kulschinski befinden, so hat man alles was zur Zeit über Tunnelöfen vorhanden ist in einer Hand vereinigt ohne Konkurrenz. Dieses kann besonders nach dem Kriege von grosser wirtschaftlicher Bedeutung sein, da Tunnelöfen sich vorzüglich zur Verschmelzung kerogenreicher und daher schmelzender Materialien eignen, wie z.B. des australischen Schiefers (Ölausbeute bis zu 50%) und ~~ähnlicher~~ ^{anderer ähnlicher} Materialien. Aber auch für die Aufarbeitung holstein'scher Ölkreide scheint zur Zeit der Tunnelofen die einzig brauchbare Konstruktion darzustellen, wie es eingehende Versuche der D.P.A.G. in Estland gezeigt haben.

2.) Abgesehen davon, dass die Estnische Steinöl A.G. z.Zt. das grösste Unternehmen dieser Branche in Estland darstellt, ist es auch das am besten organisierte, technisch ausgerüstete und das am besten mit technischen Kräften versehene Werk. Gerade jetzt in der Kriegszeit, wo man bestrebt sein muss, den ~~aufbau~~ ^{ausbau} Ausbau möglichst schnell zu vollziehen und die Produktion aufzunehmen, ist das von grosser Bedeutung.

Man muss damit rechnen, dass z.B. das Ölschieferkonsortium weder über gute technische Einrichtungen noch über technische Kräfte in genügender Anzahl verfügt. Ausserdem fehlt in Sillamägi eine Wohnkolonie, was Schwierigkeiten bei der Beschaffung von neuen Arbeitern und Beamten ergeben würde.

Zusammenfassend kann man somit sagen, dass für die Lösung des Problems des Ausbaus der estländischen Ölschieferindustrie in vollem Umfange eine Interessengemeinschaft der estländischen Steinöl A.G., der Estländischen Patent A.G. und der Estländische Ölschieferkonsortium A.G. sowie - wenn möglich - der A.G. Franz Krull geschaffen werden müsste. Der Erwerb des "Konsortiums" allein würde beim Ausbau neben einem relativ grösseren Aufwand an Zeit und Geld auch eine Reihe von Schwierigkeiten ergeben. Auch in der Nachkriegszeit würde die wirtschaftliche Basis der Interessengemeinschaft viel sicherer sein als des "Ölschieferkonsortiums" allein.

Trotzdem ist natürlich auch die Variante einer Teillösung des Ausbauprogrammes möglich, wenn man die Nachteile derselben in Kauf nehmen will, oder der Erwerb der Estnischen Steinöl A.G. auf Schwierigkeiten stossen sollte, resp. grosse finanzielle Opfer verlangen würde.

Zur Frage des Ausbaues der Estländischen Ölschieferindustrie II.

Beilage.

Derzeitiger Stand der technischen Leitung:

Estnische Steinöl A.G.

1. Generaldirektor: Dipl. Ing. K. Keltser, (hat in Russland studiert),
Volksdeutscher, ca. 62 Jahre alt.
2. Technischer Direktor: Dipl. Ing. E. Schiffer (Sihver)
(in Frankreich studiert) ca. 40 Jahre alt, Este.
3. Leiter des Bergwerkes: L. Plätzer, Praktiker, ca. 40 Jahre alt,
Russe.
4. Betriebsleiter der Schwelerei: Ing. S. Usna (russisches Techni-
kum), ca. 32 Jahre alt, Este.
Revaler
5. Gehilfe von 4): Dipl. Ing. Maring (in Deutschland studiert),
ca. 40 Jahre alt, Este.
6. Betriebsleiter der Raffinerie: Dipl. Ing. E. Helmer (in Dresden
studiert), Chemiker, ca. 35 Jahre alt, Volksdeutscher.
7. Leiter des Betriebslaboratoriums: Dipl. Chem. B. Wallander (in
Dorpat ^{at} studiert), ca. 45 Jahre alt, Russe.
8. Leiter des Forschungslaboratoriums: Dipl. Chem. M. Eischinski
(in Dorpat studiert), ca. 35 Jahre alt, Russe.
9. Bauingenieur.: N. Paulsen, ca. 45 Jahre alt, Russe.
10. Leiter des Konstruktionsbüros: Dipl. Ing. W. Schelomov (Tech-
nische Hochschule Reval), ca. 30 Jahre alt, Russe.

Ausserdem 4 Chemiker und eine grosse Anzahl technischer
Hilfskräfte, Meister, Arbeiter, Laboranten.

Im ganzen hat die Estnische Steinöl A.G. ca. 1500 Arbei-
ter und ca. 150 Angestellte.

Estländisches Ölschieferkonsortium A.G.

1. Leitender Direktor: Dr. jur. L. Pumpianski, ca. 50 Jahre alt, Jude.
2. Technischer Leiter: Dipl. Ing. Lasberg (technische Hochschule Danzig), ca. 35 Jahre alt, Este.
3. Chemischer Leiter: Dipl. Chem. Kahr (in Dorpat studiert), ca. 35 Jahre alt, Este.
4. Leiter der Schwelerei: Obermeister Söderblom, ca. 40 Jahre alt, Schwede.
Genaueres unbekannt, auf jeden Fall ein Mangel an technischen Hilfskräften.

Für den Ausbau in Frage kommende Kräfte:

1. Dipl. Berging. M. Kalschinsky (in Russland studiert), ca. 55 Jahre alt, Russe, Staatsangehöriger von Estland, z.Zt. in Italien, Leitender Direktor der Estnischen Steinöl A.G. bis 1935 und eigentlicher Erfinder des Tunnel-ofens, Inhaber neuer Patente über Tunnelöfen.
2. Heinrich Jucum, ca. 55 Jahre alt, Balte, z.Zt. Reichsdeutscher, bis 1935 Bürochef, Oberbuchhalter und Prokurist der Estnischen Steinöl A.G.
3. Leo Gabler, Nationalökonom (in Dorpat studiert), 36 Jahre alt, Balte, z.Zt. Reichsdeutscher, bis 1937-1939 Bürochef und Prokurist der Estnischen Steinöl A.G.
4. Kruse, ca. 35 Jahre alt, Balte, z.Zt. Reichsdeutscher, bis 1939 Leiter der Verkaufsabteilung der Estnischen Steinöl AG, Prokurist.

weiterer
Ausserdem eine Reihe ~~meistens~~ gewesener Angestellter der Estnischen Steinöl A.G., Balten, die sich zurzeit im Reich befinden.

gez. Wehm.

Zur Frage des Ausbaues der estnischen Schieferindustrie II.

Beilage 2

Mittlere Ausbeuten an Schmelprodukten, bezogen auf trockenen Schiefer mit 35 % organischer Substanz

	<u>Ausbeuten</u>	
	in % vom Trocken- schiefer	in % der organ. Sub- stanz
Rohbenzin	4,7	13,4) 64% = rd. 95%
Rohöl (entbenziniert)	17,8	50,9) der Ölausbeute
Gas ca. 23 cbm	3,0	8,6 n. Fischer
Wasser	3,5	10,0
Schmelrückstand	71,0	17,1
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

C-Bilanz.

Unter der Voraussetzung, dass die organische Substanz 76% C enthält, wäre der Gehalt des Trockenschiefers an C = 26,6% oder 266 kg/t.

Davon entfallen auf

47 kg Rohbenzin mit 85,8 % C-Gehalt	-	40,4 kg C = ca. 15,2% v. Ges.
178 " Rohöl " 83,0 % "	-	147,8 kg C = " 55,5% " C
710 " Schmelrückstand " 8,4 % "	-	59,6 kg C = " 22,4% "
30 kg Gas	-	ca. 18,2 kg C = " 6,9% "
		<u>266,0 kg C = 100,0% "</u>

H₂-Bilanz.

Die organische Substanz des Schiefers enthält im Mittel 9,2 % H₂, das wären, bezogen auf trockenen Schiefer 3,22 H₂ oder 32,2 kg H₂/t.

Davon entfallen auf

47 kg Rohbenzin mit 13,4% H ₂ -Gehalt	6,3 kg H ₂ = ca. 19,6% d. Ges.
178 kg Rohöl " 10,1% "	17,9 kg " = " 55,4% " H ₂
35 kg Schmelwasser "	3,9 kg " = " 12,2% "
30 kg Gas	3,6 kg " = " 11,2% "
710 kg Schmelrückstand	0,5 kg " = " 1,6% "
	<u>32,2 kg 100,0%</u>

Zur Frage des Ausbaues der Estländischen Ölschieferindustrie I

Beilage 3

Aufarbeitung des Rohöles:

Laboratorisch ist die Aufarbeitung des entbenzinierten Rohöles mittels selektiver Lösungsmittel (Spiritus u. Furfurol) auf Schmieröl (Maschinenöl), Treiböl, Heizöl, saure Bestandteile (Phenole) und Bitumen durchgeführt worden. Die Qualität der erhaltenen Schmier- und Treiböle ist abhängig von der Ausbeute und nimmt mit steigender Ausbeute ab. ^{Im folgenden} ~~infolgedessen~~ sind mittlere Ausbeuten und Eigenschaften der erhaltenen Produkte wiedergegeben:

Ausbeuten:

Treiböl	17-24 %
Schmieröl	6-11 %
Heizöl	28-41 %
Phenole	ca. 18 %
Bitumen	12-27 %

Eigenschaften:

	<u>Treiböl</u>	<u>Schmieröl</u>	<u>Heizöl</u>
spez. Gewicht	0,878/15°	0,948-0,967	1,01-1,02
Viskosität/50°C	1,2-1,3	5,5-6	8,5-9,0
Asphalt) Harze)	nicht vorhanden		vorhanden
Conradson test %	0,07-0,2	-	-
Cetenzahl berechnet	47-57	-	-
Heizwert	10 300-10 600	-	-
Viskositätsindex	-	+7 bis +60	-
Viskositätsdichtekonst.	-	0,91-0,93	-
Schmelzpunkt des Bitumens nach Krämer-Sarnow	22-45°C.		

gez. Wehm
 gez. Lajus.

Es sind Versuche zur Kondensation der sauren Bestandteile zu härtbaren Harzen durchgeführt worden. Durch Kondensation mit Formalin in alkalischem Medium werden aus ~~den~~ ^{den} niederen Phenolfraction ^{er} rotgelbe bis dunkelbraune Harze erhalten, aus den höheren Fraktionen schwarze. Diese Harze sind nicht gut härtpbar. Durch Behandlung mit Hexamethylentetramin erhält man aus den niederen Fraktionen (etwa 60 % der Gesamtphenole) gut härtpbare Harze in einer Ausbeute von rund 100 % bezogen auf das angewandte Phenol.

gez. Lajus.

Zur Frage des Ausbaus der Estländischen Ölschieferindustrie II

Beilage 4

Polymerisationsversuche mit Benzin und Aluminiumchlorid.

Der stark ungesättigte Charakter der Schieferbenzine führte auf den Gedanken, durch Polymerisation derselben mit wasserfreiem $AlCl_3$ die Herstellung hochwertiger Schmieröle zu versuchen. Es wurden zunächst orientierende Versuche mit raffiniertem Benzin ausgeführt, wobei $AlCl_3$ -Menge, Reaktionsdauer und Reaktionstemperatur variiert wurden. In Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen wurden im ~~wechselläufigen~~ ^{wechselnden} Mengen und Eigenschaften Schmieröle, Dieselöle, Petroleum und Benzine erhalten.

Ausbeuten:

Benzin	18-52 %
Petroleum	4-3 %
Treiböl	10-17 %
Schmieröl	10-31 %
Rückstand	6-20 %
Verluste	4-20 %

Eigenschaften der erhaltenen Produkte:

	Ausgangsmaterial	Benzine	Petroleum	Dieselöle	Schmieröle
spez. Gew.	0,741/15°C	0,720-0,730/15°C	0,778-0,807/20°C	0,844-0,877/20°C	0,837-0,902/20°C
% Schwefel	0,45	0,03-0,3	0,00-0,48	-	-
Anz. Zinpunkt °C	24,7	38-60	44-60	51,5-72,1	-
Cetenzahl	(72) 65	(72) 47	-	62-66	-
V. I.	-	-	-	-	52-58
VGC	-	-	-	-	0,808-0,837

gez. Lajus
gez. Wehm

494

Zur Frage des Ausbaues der estnischen Schieferindustrie II.

Beilage. 5

Zusammensetzung des Schwelgases eines Tunnelofens nach der Entbenzinierung.

1. Technische Analyse:

Kohlendioxyd CO_2	23,2 %
Schwefelwasserstoff H_2S	9,0 %
Meraptane RSH	1,0 %
Schwere Kohlenwasserstoffe C_nH_m	14,1 %
Sauerstoff O_2	0,0 %
Kohlenoxyd CO	0,0 %
Wasserstoff H_2	9,2 %
Paraffinkohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	41,0 %
Dichte (D-Luft = 1)	1,021

2. Gehalt an Propylen und Butylen.

Durch Bromieren der schweren Kohlenwasserstoffe und Fraktionierung der Bromide wurde der ungefähre Gehalt des Gases an Propylen und Butylen ermittelt. Es wurden in den schweren Kohlenwasserstoffen gefunden ca. 62 % Propylen, ca. 7 % n-Butylen und ca. 14 % i-Butylen.

Unter Zugrundelegung dieser Zahlen und der obigen Gasanalyse und bei der Annahme, dass pro t trockenen Schiefers 23 cbm Gas erhalten werden, würden die Propylen- und Butylenmengen betragen:

	pro cbm Gas	pro t verschmelzen Trockenschiefers
Propylen	ca. 38 Ltr.	$2 \text{ m}^3 = \text{ca. } 3,8 \text{ kg}$
n-Butylen	ca. 10 Ltr.	$0,2 \text{ m}^3 = \text{ca. } 0,5 \text{ kg}$
i-Butylen	ca. 20 Ltr.	$0,5 \text{ m}^3 = \text{ca. } 1,3 \text{ kg}$
	zusammen	$2,7 \text{ m}^3 = \text{ca. } 5,6 \text{ kg}$

3. Schwefel im Gas.

Im Gas sind im Mittel 9 % H_2S und 1 % Mercaptane enthalten, d.h. im m^3 Gas 90 Ltr. H_2S und 10 Ltr. Mercaptane. Die darin enthaltenen Schwefelmengen betragen:

	pro cbm Gas	pro t verschmelzen Trockenschiefers
als H_2S	0,128 kg	2,9 kg
als RSH (berechnet als CH_3SH)	<u>0,014 kg</u>	<u>0,3 kg</u>
insgesamt	0,142 kg	3,2 kg

gez. Wehm
gez. Lajus.

218. 110. 42

TH

①

Versuchsbericht

W. Krönig, G. v. Hartmann und H. Hupfer

Verarbeitung eines Gemisches schlesischer Steinkohlenteere
bei 600 atm auf Schwerölüberschuß im 10 Ltr.-Ofen

Ofen 411 vom 4.2. - 27.2.1940

20. 11. 42

Verarbeitung eines Gemisches schlesischer Steinkohlenteere
bei 600 atm auf Schwerölüberschuß im 10 Ltr.-Ofen

Die Verarbeitungsmöglichkeit einer Teermischung sollte geprüft werden, wie sie als Rohstoff für Blechhammer vorgesehen war. Sie sollte folgende Zusammensetzung haben:

- 50 % Schweldickteer. Da dieser nicht zur Verfügung stand, wurde statt dessen eine Mischung von 60 % Destillationspech aus Spülgasteer (P 1387) und 40 % Steinkohlenschwelteer über 350° (P 1320) eingesetzt, deren Eigenschaften denen des Dickteeres nahekommen dürfte.
- 36 % Hochtemperaturteerpech Kattowitz (P 1408)
- 14 % Generatorteer Kattowitz (P 1404)

Das Gemisch konnte mit Eisen-Titan-Grude ohne besondere Störungen auf Schwerölüberschuß gefahren werden und lieferte bei 472-473° Ergebnisse¹⁾, die in der Mitte zwischen denen liegen, die bei der Verarbeitung von reinem Steinkohlenschweltheißeer einerseits und reinem Kokereiteerpech andererseits erhalten wurden.

	Schles. Teer- gemisch Bil.1-4	Schwelheiß- teer ²⁾ P 1376	Kokereiteer- pech P 1487
Leistung	0,50	0,62	0,48
Schweröl i. Ölgew. %	41,4	38,0	47,0
Vergasung %	13,8	10,5	17,0
Asphaltabbau %	96,7	99,5	94,0
Festeabbau %	88,6	78,0	80,0

Die Abschlammschwelung ergab im großen ganzen ausreichende Ausbeuten. Allerdings wurden Festekonzentrationen von 30 % und darüber im Abschlamme erreicht, wie sie in der Technik nicht ungestraft eingestellt werden dürfen. Infolge der starken Eindickung nahm der Abschlamme zeitweise gallertige Konsistenz an.²⁾

Eine wesentliche Erhöhung der Reaktionstemperatur und damit eine Verbesserung der Leistung war nicht möglich, da der Ofen recht unruhig lag. Hierzu haben auch die zahlreichen Pumpenstörungen beigetragen, wegen deren die Abschlammrückführung auf 1:0,6 erhöht werden mußte.

Es erscheint danach vorteilhafter, Schwelteer und Kokereiteer getrennt zu verarbeiten. Dies empfiehlt sich auch im Hinblick

- 1) Durch die bei der Kürze der Versuchsdauer sehr häufigen Änderungen von gleichzeitig mehreren Fahrbedingungen sind die Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.
- 2) Diese Erscheinung ist sonst nur bei der Verarbeitung reiner Kokereiteere auf Bi + Mi beobachtet worden.

auf die Qualität des anfallenden Heizöls, das infolge seines Paraffingehaltes bezüglich des Stockpunktes den Anforderungen der Marine nicht entspricht. Auch die sonstigen Eigenschaften der Öle hielten zwischen denen aus Schwelteer und Kokereiteer die Mitte.

gez. Hupfer

Die Versuche wurden ausgeführt von

Dr. Krönig

gemeinsam mit

Dr. v. Hartmann

" Hupfer

Rückstandsaufarbeitung: Dr. Gieg

Untersuchungen: Dr. Schiffmann

" Meier

" v. Fünér

" Hirschberger

" Boente

Versuchsverlauf:

4.2.40 anschließend an einen Versuch mit Hochtemperaturteer wird auf die Mischung umgestellt.

Frischoel: P 1408 vom 4.12.39¹⁾ geschrotet + P 1387 vom 22.11.39¹⁾ geschrotet + P 1320 vom 23.5.38 getoppt - 350° + P 1404 vom 14.11.39 im Verhältnis 35:30:20:15.

Kontakt: 1% 7509 B Ch 12 trocken gemahlen und in Abstreiferschweröl v. Ofen 411 angerührt + 0,1 % 6709 kolloidal + 1. Abstreiferschweröl von Ofen 411 auf Frischöl.

Abschlammrückführung: Frischöl : Abschlamm = 1:0,5

Druck: 600 atü

Temperatur: Ofen max. 25,2 MV; Abscheider 0,7 MV tiefer (40° C Kl.T.)

Durchsatz: 5,1 kg/h

Gas: 3 m³/kg Frischöl

Abschlammprozente: 4-8

5.2.: Durchsatz stufenweise gesteigert auf 5,7 kg, alles übrige entsprechend. Wegen des relativ hohen Cl-Gehalts des Abwassers wurde die Kontaktmenge 6709 auf 0,2 % erhöht.

6.2.: Durchsatz weiter erhöht auf 6,0 kg. Wegen weiterer Anzeichen von Chlor-Korrosion Zugabe von 6709 auf 0,25 % erhöht. Wegen Störung an beiden Kohlebreipumpen mußte mehrere Stunden auf Öl umgestellt werden.

7.2.: Da die Abschlammkonsistenz gallertig wurde, wurden die Abschlammprozente auf 7-11 erhöht.

8.2.: Bilanz 1

9.2.: Es zeigt, daß der Ofen sehr unruhig wird und die Tendenz zum hochgehen^{ge} kommt, wenn die Temperatur über 250° gesteigert wird. Der Durchsatz wird daher stufenweise auf 5,0 kg/h zurückgenommen. Der Kontakt 7509 B Ch 12 wird ersetzt durch 7579, kolloidal gemahlen. Es ist dies der Kontakt 7509 mit einem Vanadinzusatz, der entsprechend den Erfahrungen der Gasphase, wo Vanadin gute Phenolreduktion bewirkt, den Asphaltabbau verbessern soll. - Die 6709-Konzentration wird auf 0,3 % erhöht. Die Kohlebreipressen arbeiten unregelmäßig.

10.2.: Da der Ofen nach wie vor sehr unruhig ist und der Abschlamm gallertig²⁾: Temp. max. 24,6 MV, Schlange max. 24,0 MV, Abschlammprozente 8-12. Durchsatz zurück auf 4,1. Erhöhung der 7579-Konzentration auf 1,5 %.

1) Die Peche werden wie Kohlen behandelt, geschrotet und in das Mischgefäß gefüllt.

2) Der Abschlamm war mit 30,7% F zu stark konzentriert.

- 11.2. Wegen zu dicker Frischölmischung, die in den Breipressen Schwierigkeiten macht, Breigeäß und Saugleitungen mit Mitteldruckdampf beheizt.
- 12.2. Weitere Verschlechterung der Abschlam-Konsistenz.
- 13.3. Wegen zunehmender Störungen an den Kohlebreipressen vorübergehend auf Öl umgestellt. Auch die Druckleitungen an Mitteldruckdampf angeschlossen. Durchsatz weiter zurück auf 3,8 kg, um die Abschlamprozente zu halten.
- 14.2. Bilanz 2. Abschlam-Konsistenz unverändert schlecht.
- 15.2. Abschlamprozente erhöht auf 10 - 15 %
Durchsatz erhöht auf 4,1 kg/h
- 16.2. Kontakt: 1 % 7509 B Ch 12.
Temp. auf max. 25,0 MV, Abschlamprozente 8-12.
Abschlamrückführung erhöht auf 1:0,6
- 17.2. Durchsatz vor auf 4,5 kg/h.
- 19.2. Bilanz 3.
Druckdifferenz in der Birne, wahrscheinlich durch Zusetzen mit Kontakt infolge des stark gallertartigen Abschlamms.
Vorübergehend umgestellt auf Öl.
- 20.2. Starke Schwankungen der Eingangsmenge lassen auf Verstopfung in der Birne schliessen. Der Ofen wird kalt gefahren und drei Mal abgeschlammt. Den Mengen nach war der Ofen sauber.

Analysen	% Festes	% Asche i.F.	s-Asphalt i. Öl
Ofenabschlam I	3,9	44,0	3,0
Kaltfahröl	1,1	0,3 i.Gz.	2,9 i.Gz.

- 21.2. Die Birne wird ausgebaut, war sauber. Wieder unter Druck gestellt und mit P 1214 hoch gefahren.
- 22.2. Umgestellt auf Mischung mit Kat. 7593 anstelle des 7509. Kontakt in grober Mahlung, um die Gallertbildung im Abschlam zu erschweren.
- 26.2. Kat. 6709 vor auf 0,35 %, da das Abwasser 0,86 g Cl/Ltr. enthielt. Der Abschlam war nicht gallertig, obwohl in einer Zwischenprobe 30,3 % Festes gefunden wurde. Der neue Kontakt schien demnach einen besseren Asphaltabbau zu bewirken.
- 27.2. Bilanz 4.
- 28.2. Umgestellt auf neuen Versuch, da die Frischölmischung verfahren war.

Versuchsergebnisse.

Mit Kontakt 7509 (Eisen-Titan-Grude) in Mengen von 1,0 % wurden zwei kurze Versuche ausgeführt, deren wichtigste Zahlen hier wiedergegeben sind:

Bilanz		1	3
Temperatur	°C	478	474
Durchsatz		0,79	0,59
6709	%	0,25	0,3
Abschlammrückführung		1:0,5	1:0,6
Leistung		0,3	0,48
Ölgewinn aus Reinfrischöl	%	87,3	82,7
darin Schweröl	%	41,9	38,0
Vergasung	%	12,6	14,9
Festeabbau	%	93,9	84,0
Asphaltabbau	%	97,4	97,6

Bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (478°) wurden recht gute Ergebnisse erzielt. Allerdings lag der Ofen sehr unruhig, so daß in der Großapparatur so wohl nicht gefahren werden könnte.

Deshalb wurde die Temperatur vermindert, wodurch sich der Durchsatz entsprechend niedriger einstellte. Die Na₂S-Menge wurde der Chlorkorrosion wegen erhöht. Durch Verstärkung der Abschlammrückführung sollte ein besser pumpbarer Brei erhalten werden. Die Ergebnisse waren in Leistung, Festeabbau und Vergasung (!) ungünstiger. Die Festekonzentration des Abschlamms lag mit 38,5 % unzulässig hoch. Die Schwelausbeute lag an der unteren Grenze des Brauchbaren.

Mit Kontakt 7593 (Grude mit verdoppelter Menge Eisen-Titan) wurde ein weiterer Versuch durchgeführt (Bilanz 4). Der Kontakt ist sicher etwas aktiver als 7503, doch nicht so sehr, daß die Temperaturverminderung um 5° auf 469° hierdurch ausgeglichen würde.

Weiterhin wurde der Kontakt 7579 (7509 + 1 % V₂O₅) in der größeren Zugabemenge von 1,5 % geprüft (Bilanz 2). Bei gleichen Temperaturen wie mit 7593 wurde eine etwas geringere Leistung erhalten. Die übrigen Ergebnisse (Abbau von Festem und Asphalt und Vergasung) schienen eher etwas besser zu sein. Eine verbessernde Wirkung des Vanadins ist zwar nicht zu beweisen, erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, da nur 3/4 des Eisens und Titans vorhanden waren, das in dem Versuch mit Kat. 7593 angewendet worden war.

Die anfallenden Öle aus der Teermischung liegen wie zu erwarten in ihren Eigenschaften zwischen den aus Schmelzteer und den aus Hochtemperaturteer gewonnenen Produkten. Das Schweröl ist infolge seines hohen Stockpunktes, der auch durch Zumischung von Mittelöl nicht wesentlich abnimmt, als Heizöl nicht zu verwenden. Nur durch Entparaffinierung, die aber technisch nicht in Frage kommen dürfte, könnte ein Stockpunkt unter 0° erreicht werden. Die Gasverteilung und der iso-Butangehalt lagen im Rahmen des für Steinkohlenteer üblichen.

Die einzelnen Komponenten des Teergemisches und dieses selbst wurden von Dr. Dinkler auf ihr Korrosionsverhalten hin geprüft. Der Angriff war in allen Fällen gering.

gez. Hupfer

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 a-c	Bilanzen
" 2	Eigenschaften des Frischöls
" 3	Leichtbenzinuntersuchungen
" 4	Schwerbenzinuntersuchungen
" 5	Untersuchung der Benzinfraktionen
" 6	Untersuchungen des Mittelöls
" 7	Untersuchungen vom Schweröl und vom Abschlämmöl
" 8	Heizöluntersuchungen
" 9	Elementaranalysen
" 10	Verteilung des als KW vergastem C
" 11	iso-Butangehalt
" 12	organisch gebundener Schwefel in Abgasen
" 13	im Abwasser gelöste Stoffe
" 14	Phenolzerlegung
" 15	Schwelausbeuten

BILANZEN (Fortsetzung)

Ergebnisse¹⁾

Bilanz Nr.	1	2	3	4
Rohbilanz %	101,5	98,9	101,2	97,8 ²⁾
Ausbeute aschefrei % von aschefreiem Frischöl+H ₂	104,4	100,0	104,2	100,0
Festeabbau %	93,9	88,8	84,0	79,8
Ölgewinn % a. Reinfrischöl	87,3	82,5	82,7	75,7
darin % - 135°	6,4	6,4	6,2	5,4
% 135 - 200°	6,0	6,7	6,2	4,1
% 200 - 325°	45,7	48,5	49,6	43,2
% über 325°	41,9	38,4	38,0	47,3
Ölgewinn-Leistung kg/Of. Vol./Std.	0,688	0,398	0,483	0,434
Asphaltabbau %	97,4	96,9	97,6	94,9
Abschlamnote	40	30-40	40	40
Abschlammeuanfall aschefrei % v. Reinfrischöl	6,1	10,0	10,1	13,6
Schwelölanfall % v. Reinfrischöl	4,9	7,8	6,6	8,0
Vergasung % a. Ölgewinn + Vergasung	12,6	12,9	14,9	14,7
vergastes C % v. C des Frischöls	12,5	12,1	14,3	12,8
davon % als C O	2,3	3,5	3,5	3,8
% " C O ₂	0,4	0,9	0,5	0,5
Abwasser neugebildet % a. Reinfrischöl	1,6	1,9	2,2	3,5
Aschebilanz Aus/Ein %	43,9	68,4	85,3	94,1

1) berechnet auf butanfreies Benzin

2) Abstreifer- und Abschlamme-Menge korrigiert

Bilanzen (Fortsetzung)Analyse des Anfalls

Bilanz Nr.	1	2	3	4
Abstreifer + Schweißöl				
spez. Gewicht / 20°	-	0,978	0,984	1,004
% - 135°	4,0	4,0	4,0	3,6
% 135 - 200°	5,3	5,4	5,2	3,6
% 200 - 325°	42,0	42,0	43,7	40,0
Abschleim				
spez. Gewicht / 50°	1,130	1,056	1,080	1,100
% Benzolfestes	28,2	32,1	38,5	31,4
% Asche im Festen	32,3	33,9	32,2	31,5
im Öl % - 325°	20,0	19,8	16,0	16,7
% s-Asphalt	9,0	7,6	6,6	8,5

Eigenschaften des FrischölsZusammensetzung:

P 1320 vom 23.5.38 getoppt - 350° (Steinkohlenspülgasteer Karsten-Centrum)	%	20
P 1404 vom 14.11.39 (Generatorteer Bismarckhütte)	%	15
P 1408 vom 14.12.39 geschroten (Steinkohlenteerpech Bismarckhütte)	%	35
P 1387 vom 22.11.39 geschroten (Pech aus Lurgispülgasschwelteer Schlesag Odertal)	%	30
Erweichungspunkt Krä-Sar.	°C	+ 39
Wassergehalt	%	0
Benzolunlösliche	%	17,8
Asche im Festen	%	6,0
im Öl Gew. Engler 230 - 325° s-Asphalt	%	8,0
	%	25,2
Spez. Gewicht / 100°		1,084
Vakuumsiedekurve bei m/m Hg		20
Siedebeginn	°C	125
- 225°	%	9,6
spez. Gewicht/40°		1,025
- 275°	%	28,6
spez. Gewicht/60°		1,056
- 325°	%	55,9
spez. Gewicht/90°		1,080
- Rückstand	%	99,7
Elementaranalyse		s. Tabelle 9
disp. H		6,26

Leichtbenzin-Untersuchungen

Bilanz-Nr.	2	4	
Zusammensetzung	Benzin - 135° + Pentan + Butan (149 : 44 : 10)	Benzin - 135° + Pentan (137 : 40)	
<u>Rohbenzin</u>			
spez. Gewicht / 20°	0,730	0,738	
A.P.	+ 38,2	+ 31,0	
Phenole	1,0	-	
Art der Raffination	Entphenoliert, mit Dr. Lösung (5%) und Schwefel behandelt, mit 2x1% H ₂ SO ₄ (96%ig) raffiniert, mit NaOH ausgewaschen und mit Dampf über NaOH redestilliert	Entphenoliert, mit 1 x 10% H ₂ SO ₄ (10%ig) raffiniert, im YAKWA Verh. 1:1 mit NaOH + 0,1 % Schwefel behandelt und über Gasöl redestilliert	
Raffinationsverlust	Vol. % 3,5	1,5	
Waschverlust	" " 0,8	-	
Redestillationsverlust	Gew. % 3,5	9,6	
<u>Raffiniertes Benzin</u>			
Jodzahl	-	19,4	
U-viol.-Test	-	an der unteren Grenze	
Spez. Gew. / 20°	0,726	0,734	
A.P. I	+ 40,5	+ 33,5	
A.P. Ia	+ 40,0	+ 33,6	
A.P. II	+ 52,2	+ 55,0	
ASTM-Siebskurve			
- 50°	3,0	2,0	
- 60°	9,0	9,5	
- 70°	18,0	19,5	
- 80°	31,0	34,0	
- 90°	45,0	51,5	
- 100°	61,0	70,0	
- 110°	72,0	81,5	
- 120°	80,0	87,0	
- 130°	86,5	91,5	
- 135°	89,0	93,0	
- 140°	90,0	93,5	
- 150°	92,0	94,5	
- 160°	93,5	-	
- 170°	94,0	-	
- 177°	95,0	-	
Rückstand	95,5	95,0	
<u>Teste</u>			
Cu-Streifen	gut	gut	
Cu-Schale	6 mg (gut)	6 mg (gut)	
Porzellanschale	2 mg (gut)	5,2 mg	
Dr.-Test	negativ	negativ	
H ₂ SO ₄ -Test	< 2	< 2	
Glas-Schale nachher	-	9,6 mg	
Dampfdruck	0,626	ohne Abfall	
spez. Gew.	A P	spez. Gew.	
0,719	+ 40,2°	0,735	+ 30,5°
0,760	+ 31,8°	0,773	+ 19,0°
<u>Zusammensetzung</u>			
Paraffine	43,0	33,0	
Naphtene	41,5	46,5	
Aromaten	14,0	17,5	
ungesättigte K _W	1,5	3,0	
Klopffwert Motor	67,0	70,0	

509

Tabelle 4

Untersuchungen von Schwerbenzin 135 - 200°

Bilanz Nr.		2	4
<u>roh:</u>			
spez. Gewicht / 20°		0,814	0,840
A.P.	°C	+ 27,5	+ 9,0
Phenol	%	7,6	12,8
<u>entphenoliert:</u>			
spez. Gewicht / 20°		0,794	0,815
A.P. I	°C	+ 27,5	+ 8,5
A.P. II	°C	+ 61,5	+ 60,5
Dr.-Test		negativ	positiv
<u>ASTM-Siedekurve:</u>			
Siedebeginn	°C	123	128
- 130°	%	6,0	-
- 140°	%	39,5	28,5
- 150°	%	68,0	58,5
- 160°	%	88,0	79,2
- 170°	%	96,0	91,5
- 180°	%	99,0 1)	96,0
- 190°	%	-	98,5
- 200°	%	-	99,0
- 210°	%	-	99,5
Rückstand		100,0	100,0
Paraffine	%	46,5	rd. 32,5
Naphtene	%	18,0	" 15,0
Aromaten	%	30,0	" 43,0
ungesättigte KW	%	5,5	9,5
Klopfwert Research		60,5	74,0

1) zu niedrig abgeschnitten angeliefert

Untersuchung der Benzinfraktionen
zu Bilanz Nr. 2

Benzin bis 200° + Pentan + Butan (149 : 44 : 10) raffiniert

Fraktion	- 67°	67 - 105°	105 - 137°	137 - 172°	> 172°
Gewichts-%	20,2	19,9	20,4	20,2	19,1
spez. Gewicht	0,632/10°	0,738/20°	0,778/20°	0,810/20°	0,845/20°
A.P. I	-	+ 35,8	+ 22,4	+ 17,0	+ 18,0
A.P. II	-	+ 50,4	+ 54,5	+ 60,6	+ 64,5
ungesättigte KW	-	+ 2,0	3,0	2,5	3,5
Klopffwert					
Research	85,0	73,5	74,0	73,0	-
Motor	85,0	69,0	65,0	61,0	59,0
Motor + 0,12 % Pb	100,0	83,5	81,0	75,0	72,0

Untersuchungen von Mittelöl 200 - 325°
aus Abstreifer + Schwelöl

Bilanz Nr.		2	4		
<u>roh:</u>					
spez. Gewicht/20°		0,952	0,974		
Phenole	%	11,2	10,6		
Cl	%	-	unter 0,01		
<u>Gew.-Engler:</u>					
Siedebeginn	°C	195	202		
- 225°	%	22,7	13,8		
- 250°	%	43,2	34,0		
- 275°	%	62,9	51,0		
- 300°	%	83,5	73,0		
- 325°	%	<u>95,6</u>	<u>91,8</u>		
- 335°	%	98,6	-		
- 342°	%	-	97,6		
Rückstand	%	99,9	99,9		
<u>entphenolisiert:</u>					
spez. Gewicht/20°		0,936	0,964		
A.P. berechnet	°C	- 11	-26,5		
ungesättigte KW	%	9,0	12,5		
		spez. Gew. /20°	AP be-rechnet	spez. Gew. /20°	AP be-rechnet
Fraktion 180 - 210°		0,876	+ 6,0°	-	-
" 210 - 230°		0,893	- 4,0°	0,918	- 22,5°
" 240 - 270°		0,932	-12,0°	0,944	- 26,0°
" 280 - 310°		0,966	-15,0°	0,982	- 28,5°

Untersuchungen von Schweröl über 325° aus Abstreifer + Schwelöl und von Abschlammlöl

Bilanz Nr.	2		4	
	Schweröl	Schweröl	Schweröl	Abschlammlöl
spez. Gewicht / 50°	1,022	1,054	1,100	
Chlor %	-	unter 0,01	-	
<u>Vakuumfraktionen</u>				
Druck mm Hg	17	10	10	
180 - 225° Gew. %	47,1	55,7	40,1	
Aussehen	gelb, flüssig	grüngelb, flüssig	gelb, flüssig	
spez. Gew. / 40°	1,010	1,038	1,014	
Gew. %	87,4	84,4	56,7	
Aussehen	gelb, dickflüssig	gelb, dickflüssig	gelb, dickflüssig	
spez. Gew. / 60°	1,020	1,049	1,064	
Gew. %	96,4	92,6	68,6	
Aussehen	gelb, fest	gelb, fest	gelb, fest	
spez. Gew. / 90°	1,035	1,055	1,090	
Gew. %	99,8	99,9	99,8	
- Rückstand	dunkelbraun	dunkelbraun	schwarzbraun	
Farbe				

Tabelle 8

Heizöl-Untersuchungen

Bilanz Nr.	1				2				4	
	Schweröl über 3250 aus Abstreifer + Schwelöl	Schweröl über 3250 aus Abstreifer + Schwelöl	Mittelöl + Schweröl (20 : 80)	Mittelöl + Schweröl (40 : 60)	Schweröl über 3250 entparaffiniert 1)	Schweröl über 3250 aus Abstreifer + Schwelöl	Schwarzbraun			
Farbe	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün			
spez. Gewicht	1,029/50°	1,022/50°	1,022/20°	1,002/20°	1,028/50°	1,054/50°				
Stockpunkt	+ 8	+ 9	+ 7	0	6	+ 1				
Flammpunkt	160	170	104	92	168	176				
Brennpunkt	207	208	148	119	212	226				
Kokstest	0,8	0,23	0,18	0,10	0,31	2,15				
Asohe i. Ganzen	0,03	Spuren	Spuren	Spuren	-	0,01				
s-Asphalt	0,4	0,46	0,40	0,24	0,8	1,2				
Viskosität bei 200	-	-	9,93	4,09	-	-				
" 500	3,88	3,80	2,08	1,51	4,10	9,03				
" 80	1,65	1,61	-	-	1,65	1,32				
Gew. Engler Siedebeginn	-	-	212	204	-	-				
" 2250	-	-	0,9	4,2	-	-				
" 2500	-	-	3,4	11,2	-	-				
" 2750	-	-	7,2	18,7	-	-				
" 3000	-	-	12,0	28,6	-	-				
" 3250	-	-	18,2	41,2	-	-				
" 3500	-	-	35,9	56,0	-	-				
" 3600	-	-	46,3	64,2	-	-				
Rückstand U Heizwert	-	-	100,0	100,0	-	-				
	-	-	9360	-	-	-				

1) mit Dichloräthan 1:1 bei - 2°. Es wurden 3,0 % Paraffin vom Schmelzpunkt + 46,5 % abgetrennt

514

Elementaranalysen

zu Bilanz Nr. 2

	Frischöl	Benzin - 135°	Mittelöl 200 - 325°	Schweröl	Mittelöl + Schweröl (20:80)
% C	87,09	85,46	87,26	89,77	89,11
% H	6,34	14,27	10,01	6,78	9,16
% O	5,35	0,08	1,93	1,02	1,32
% N	0,91	0,17	0,76	0,34	0,32
% S	0,31	0,020	0,045	0,093	0,09

Verteilung des als KW vergasteten C¹⁾

zu Bilanz Nr. 2

	%
als C ₁ - KW	25,9
" C ₂ - KW	22,0
" C ₃ - KW	28,4
" C ₄ - KW	23,7
C in ungesättigtem KW	
	%
vom C in C ₂	1,6
" " in C ₃	2,3
" " in C ₄	4,7
" " in C ₁ - C ₄	2,1

1) Benzin butanfrei gerechnet

Tabelle 11

iso-Butan-Gehalt
 % vom Gesamtbutan

Bilanz Nr.	2	4
vom C ₄ im Ofengas	15,3	-
" " " Produktgas	13,5	16,0
" " " Abschlammgas	19,1	16,65
" " " Produkt gelöst	9,2	14,6
vom Gesamtbutan	14,2	geschätzt 16,0

Tabelle 12

Organisch gebundener Schwefel in Abgasen
 zu Bilanz Nr. 2

	Ltr/kg Frischöl	mg S/cbm
Ofengas	3150	2,48
Produktgas	43,6	9,6
Abschlammgas	17,5	2,82

517

Tabelle 13

Im Abwasser gelöste Stoffe
g/kg

Bilanz Nr. bezw. Anfalltag	NH ₃	H ₂ S	CO ₂	Phenole	Cl	Kat 6709 % auf Frischöl zum Brei gegeben
6.2.40	-	-	-	-	1,15	0,25
7.2.40	-	-	-	-	1,38	0,25
1	-	-	32,5	-	0,766	0,25
2	28,4	7,91	23,9	6,0	0,115	0,3 (1)
15.2.40	-	-	-	-	0,046	0,3
3	-	-	28,3	-	0,02	0,3
23.2.40	-	-	-	-	0,86	0,3
4	29,4	7,78	20,44	5,2	Spuren	0,35

- 1) seit dem 9.2.40
- 2) nach Wiederanfahen
- 3) seit dem 26.2.40

Im Wasser aus dem kleinen Abstreifer gelöste Stoffe
g/kg
zu Bilanz Nr. 2

NH ₃	H ₂ S	CO ₂	Cl
10,0	9,52	5,61	0,021

Phenolzerlegung
zu Bilanz Nr. 2

Im Abstreifen: Benzin + Mittelöl	52,9 %
darin Phenol > 150 - 250°	8,6 %
darin Karbolsäure ¹⁾	19,28 %
O-Kresol	8,45 %
p- u. m-Kresol	28,00 %
Xylenol	21,60 %
höhere Xylenole	8,95 %

1) Erstarrungspunkt + 27,5°

Phenolgehalt 77,9%

Schwelausbeuten

Bilanz Nr.	1		2		3		4		Mittel 1-4
	Betrieb	%	Betrieb	Labo ¹⁾	Betrieb	Labo ¹⁾	Betrieb	Labo ¹⁾	
Öl im Abschläm	71,8	%	67,9		61,5		65,6		67,5
9-Abschl. Festes im Abschläm	1:4,4		1:6,6		1:9,5		1:5,4		1:6,5
Geschw. in	Betrieb		Betrieb	Labo ¹⁾	Betrieb	Labo ¹⁾	Betrieb	Labo ¹⁾	Betrieb
Ausbeute:									
Schwelöl	58,0	%	60,6	57,2	53,0		50,0	53,7	55,4
Schwelrückstand	40,0	%	38,5	40,7	45,0		48,1	42,1	42,9
Wasser	2,0	%	0,9	0,3	2,0		1,9	0,3	1,7
Gas + Verlust		%		1,8				3,9	
Schwelöl % v. Öl i. Abschläm	30,8		39,2	34,3	36,2		72,9	78,3	82,3

1) 3/4 - 1 Std. in der Al.-Retorte aufgeschlitz auf 550°, 72 Std. auf Temperatur gehalten.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pfler

Erste Werte von der hydrierenden Verarbeitung.
von Primärbitumen.

Zusammenfassung.

Steinkohleextrakt aus der extrahierenden Hydrierung bei 600 atm läßt sich besser hydrieren als ein Steinkohlenteerpech mit ähnlichem Gehalt an hochmolekularen Anteilen.

Bei der Verarbeitung auf Benzin und Mittelöl unter Verwendung von Eisenkontakt ist die direkte Hydrierung von Kohle günstiger als die zweistufige Arbeitsweise.

Primärbitumen, das durch extrahierende Hydrierung von schlesischer Steinkohle bei 600 atm in Ka 804 gewonnen worden war, wurde in kurzen Versuchen bei 600 atm mit Eisenkontakt im 10 Ltr.-Ofen auf Benzin und Mittelöl und auf Schwerölüberschuß gefahren. Die Ergebnisse sind in der anliegenden Tabelle aufgeführt und mit einem relativ hochasphaltartigen Steinkohlenteerrückstand (P 1487) verglichen. Bei annähernd gleichem Gehalt an Hochmolekularen (Festes + Asphalt) unterscheidet sich das Primärbitumen von diesem entsprechend seiner Entstehungsart vor allem durch seinen geringen Gehalt an Tetralin-Kresol-Unlöslichem.

	Primärbitumen	P 1487
Tetralin-Kresol-Festes %	1,2	14,0
Benzolfestes-Tetralin-Kres.-Festes %	16,2	8,6
s-Asphalt v. Gz. %	24,9	18,8
Summe %	42,3	41,4

Wie der Zusammensetzung nach zu erwarten ist, läßt sich das Primärbitumen mit besseren Ergebnissen auf Schweröl verarbeiten als das Teerpech. Im Gegensatz zu diesem muß mit einer geringen Mittelölrückführung gefahren werden, um den zähen Brei pumpbar zu machen. Außerdem wird eine größere Gasmenge benötigt, um eine ausreichende Trennwirkung im Abscheider zu erzielen. Bei niedrigerer Temperatur wird ein besserer Asphalt- und Festeabbau erzielt. Die Vergasung liegt mit rd. 11 % (ein Wert) sehr niedrig. Der Versuch war nicht voll ausgefahren; er soll gelegentlich mit höherer Temperatur wiederholt werden.

Bei der Benzin- und Mittelölfahrweise werden dagegen keine günstigen Resultate erhalten. Insbesondere erreichte die Vergasung für einen ölartigen Rohstoff sehr hohe Werte. Damit bestätigt sich die in früheren Versuchen gewonnene Erfahrung, daß sich Steinkohleextrakte bei der Hydrierung nicht günstiger verhalten als die Steinkohle selbst.

Das zum Vergleich herangezogene Teerpech hätte sich vermutlich nicht auf Benzin und Mittelöl verarbeiten lassen.

Aus den nachstehenden Zahlen läßt sich erkennen, um wieviel vorteilhafter in chemischer Beziehung die direkte Hydrierung von Kohle auf Benzin und Mittelöl gegenüber dem zweistufigen Verfahren ist, was sich vor allem in geringerer Vergasung, höherer Leistung und einer etwas höheren Ölausbeute auf Reinkohle bezogen, äußert. Der Ölgewinn aus der zweistufigen Verarbeitung enthielt mehr Benzin.

Verarbeitung von schlesischer Steinkohle auf Benzin und Mittelöl

		in zwei Stufen			direkt
		1. Stufe	2. Stufe	1+2	
Ausbeute auf R.K.	%	79,8	-	58,8	60,0
Ölgewinn-Leistung (ohne Primärbitumen) im Ölgewinn		0,135	0,272	0,20	0,26
	Benzin-200°	32,9	24,9	27,0	23,2
	Mittelöl	67,1	75,1	73,0	76,8
Vergasung	%	7,5 ¹⁾	24,5	26,3	23

Dagegen scheint die zweistufige Verarbeitung auf Schwerölüberschuß möglicherweise Vorteile, vor allem hinsichtlich der Vergasung bringen zu können, wenn es gelingt, in der 2. Stufe eine ausreichende Leistung zu erzielen. Hierzu sind weitere Versuche nötig.

gez. Hüpper
" Leonhardt

1) C - Vergasung.

Hydrierung von Primärbitumen.

Fahrweise	Primärbitumen		z. Vergleich
	Bi + Mi	Schweröl	Steinkohlenteerp. P 1487
			Schweröl
Kontakte: Eisen-Grude alkal.-%	1,5	1,5	2,0
Na ₂ S	0,2	0,2	0,2
Rückführung Frischöl:			
Abschlamm	1:0,5	1:0,5	1:0,5
" Schweröl	65:35	-	-
" Mittelöl	-	83:17	-
Fahrbedingungen: Temp. Schl.	433	428	437
" Ofen	480	476	480
" Absch.	468	464	468
Durchsatz kg-r. Öl/1 Ofen/h	0,372	0,524	0,594
Gas m ³ /kg. Fr. Öl	3,96	4,03	2,72
Ergebnisse: Rohbilanz aus/ein	98,8	101,4	98,7
Ausbeute	94,7	98,5	97,5
Prakt. Ölgewinn-Leistung	0,271	0,437	0,450
Ölgew. auf R. Fr. Öl	67,2	85,9	76,5
darin Benzin -200	25,7	28,6	11,1
M ⁿ Öl 200-325	83,0	37,3	40,7
S ⁿ Öl	- 8,7	34,1	48,2
Vergasung auf pr. Ölgew.+Verg.	24,4	10,8	17,4
v. vergastem C: CO	3,7	6,6	5,1
CO ₂	1,7	-	-
Abbau d. org. Fest. (Bzl).	95,5	93,4	21,0
(Tetr. Kres.)	93,3	96,7	70,8
Asphaltabbau	94,8	96,7	93,9
Neuabschlamm auf R. Fr. Öl	14,5	10,3	3,2
Neuwasser " " " "	2,9	3,5	0,6
Ofen	451	451	455
Datum	21.22.9.42	17.9.42	17.9.42

Verarbeitung von Vakuumdestillat aus Abstreiferschweröl
bei 600 at über festangeordneten Kontakt S376 auf Dieselöl
mit tiefem Stockpunkt.

Zusammenfassung.

85%iges Vakuumdestillat läßt sich im Vergleich zu Original-Abstreiferschweröl mit etwa doppelter Neuleistung spaltend hydrieren. In einem ca. 10-wöchigen Versuch konnte Vakuumdestillat aus Abstreiferschweröl von Ka 604 aus schlesischer Kohle über den Ton-erdig-Wolfram-Nickel-Kontakt S376 mit Durchsatz 0,6 bis 1,0 auf Dieselöl mit tiefem Stockpunkt ohne Kontaktauflagen verarbeitet werden. In gleichen Durchgang wurden aus dem fast farblosen Anfallprodukt ca. 60% Dieselöl mit Cetanzahl 45 und Stockpunkt unter -60° bei ca. 6,2 Vergasung auf Einspritzung erhalten. Bei Durchsatz 0,8 um $434-450^{\circ}$ beträgt die Neuleistung bis 330° ca. 0,50. Eine 10 kg-Probe eines derartigen Dieselöles mit den in der Tabelle enthaltenen Eigenschaften ging an das ALA zur Begutachtung.

Durch Rückführung der Anteile $>330^{\circ}$ geht die Leistung und damit die Dieselölausbeute zurück, während die Cetanzahl etwas verbessert wird. Die Vergasung verringert sich bei Rückführung auf 2,4 %, während der Stockpunkt des Dieselöles praktisch unverändert bleibt. Erhöhung der Temperatur auf $450-455^{\circ}$ und des Durchsatzes auf 1,0 bringt noch Spaltungsverbesserung, jedoch ist bei dieser Temperatur das Optimum der Hydrierung bereits überschritten, was sich auch in der beginnenden Ausscheidung von Coronen bemerkbar macht.

Gemeinsam mit

Dr. Peters
" Günther
" Kötter
Dsch. Trofimow
Dr. Schiffmann
" Fürst

gez. Graßl

- 2 -

Versuchsverlauf.

Bei früheren Spaltversuchen mit Abstreiferschweröl von Ea 804 aus K 1242 über festgedröhten Kontakt 8376 bei 600 at wurde günstigstenfalls Mittelölneuleistung 0,35 erhalten. Im Anfallprodukt schießen sich erhebliche Mengen fests-Aromaten (Coronen) aus, wodurch es nötig war, die Ausgangsleistung regelmäßig zu spülen, um sie freizuhalten.

Das Abstreiferschweröl wurde im Vakuum auf ca. 15% Rückstand destilliert und vergleichsweise zu nicht vakuumdestillierten Produkt spaltend hydriert.

Das Einspritzprodukt hatte folgende Zusammensetzung:

Wasser	0,2	<u>Vakuumledekurve:</u>	
Festes	0,04	12 mm	
Asche im Ganzen:	0,002 %	Beginn:	189
a-Asphalt i.G.	0,7%	-225°	: 30,2% 1,025/40°
spez. Gew.:	1,062/20°	-275°	: 87,9% 1,037/60°
Beginn:	342°	-325°	: 98,0% 1,040/90°
- 325°	: 0		(-316°)
- 350°	: 3,0		
Hu	: 97,0		

Elementaranalyse:

C	: 88,69	G H/100g C	9,2
H	: 8,15		
O	: 2,39		
N	: 0,72		
S	: 0,05		

Der Versuch wurde in einem 200 ccm-Ofen bei 600 atü ausgeführt, der zunächst bei 250 at mit Steinkohlemittelöl auf Vorhydrierung lief. Nach einigen Tagen wurde auf Vakuumdestillat umgestellt und mit Durchsatz 0,6 und 22-23 mV (425 bis 442°) gefahren. Das fast farblose Anfallprodukt hatte ca. 85% bis 350°, was einer Neuleistung bis 330° von 0,36 entspricht. Das Mittelöl bis 350° (Fraktion 190-320°), Cetanzahl 43 und Stockpunkt - 62°C. Die Raffination war gut, denn im Anfallprodukt waren nur noch 0,04% Phenole enthalten.

Im weiteren Versuchsverlauf wurde der Durchsatz auf 0,8 und die Temperatur auf 22,5 - 24 mV erhöht, wodurch die Neuleistung bis 330° auf 0,50 anstieg. Bis 330° hatte das Anfallprodukt ca. 62% und die Fraktion 180-330°, Stockpunkt - 60°. Ebenso wie bei der Mittelölvorhydrierung mit diesem Kontakt findet auch hierbei 25k-

tisch keine Aufspaltung zu Benzol statt, denn das Anfallprodukt enthält bis 180° nur ca. 6%. Das Benzol hat nur 2% Aromaten bei Anilinwert + 42.

Bei diesen Bedingungen lief der Versuch etwa 3 Wochen ohne Abklingen und gab im Durchschnitt 60% Dieselöl mit Cetanzahl 45 und Stockpunkt unter -50°. Die Dieselöle zeigen nach kurzem Stehen leicht abfiltrieren läßt. Aus einem Sammelprodukt wurden 10 kg eines Dieselöles für das RLM hergestellt, das die in der Tabelle enthaltenen Eigenschaften besitzt. Durch Behandlung mit 1% Ferrana bei 100° und 2-maliges Filtrieren wurde ein fast farbloses Dieselöl erhalten, das beim Stehen klar blieb.

Der Ofen wurde dann auf Rückführung über 330° zunächst 3:1 umgestellt. Der Einfluß des Rückführproduktes zeigt sich in einer Spaltungsverminderung; die Neuleistung - 330° sank auf 0,42 und die Dieselölausbeute auf 54,5% ab. Die Dieselölqualität wurde durch Rückführung der Anteile über 330° etwas verbessert und die Vergärung verminderte sich von 6,2 auf 2,0%. Bei Erhöhung der Rückführung auf 1:1 ging die Dieselölausbeute auf ca. 50% zurück, die Qualität wurde nicht mehr verbessert; der Stockpunkt der Dieselöle wurde mit Rückführung praktisch nicht verändert.

Erhöhung des Durchsatzes auf 1,0 and der Temperatur auf 23,5 - 24,5 mV (= 450 bis 468°C) brachte noch Spaltungsverbesserung (Leistung - 330°: 0,56), doch beginnt bei dieser Temperatur die Hydrierung bereits wieder abzunehmen und es tritt Coronenabscheidung ein. Die Dieselölausbeute betrug nur 42,6% bei Cetanzahl 41. Der Versuch, welcher ca. 10 Wochen ohne Abklingen lief, wird auf ein anderes Produkt umgestellt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in anhängender Tabelle zusammengestellt.

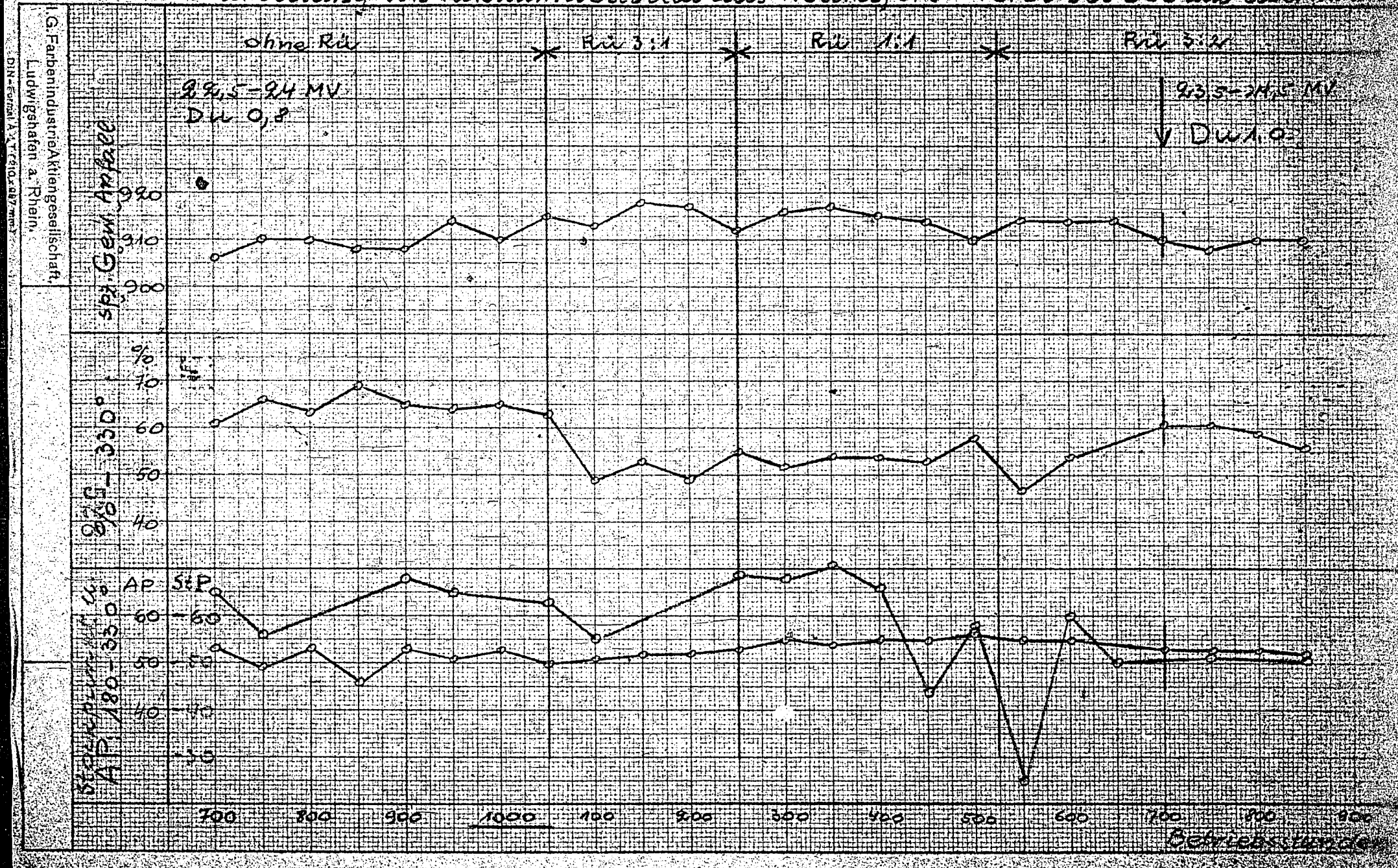
Verarbeitung von Vakuumdestillat aus Abstreiferschweröl auf Dieselöl mit tiefem Stockpunkt über K 8376.

Druck 600 atm; Gas x 3; S-Zugabe: 0,4 % CS₂

Ofen 323 vom 20.2. bis 31.5.42.

Temperatur °C	425 - 442	434 - 459	434 - 459	434 - 459	434 - 459	450 - 468
mV	22,0 - 23,0	22,5 - 24,0	22,5 - 24,0	22,5 - 24,0	22,5 - 24,0	23,5 - 24,5
Durchsatz	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	1,0
Fahrweise	Gerader Durchgang	Gerader Durchgang	Gerader Durchgang	Rückführung 3:1	Rückführung 1:1	Rückführung 3:2
Spez. Gewicht v. Anfall	0,910	0,908	0,904	0,911	0,892	0,908
% - 180°	10	7	5	2,8	3,0	5,10
% - 300°	33	41	35	25,6	25,4	28,0
% - 330°	ca. 64	ca. 67	64	ca. 55	54,0	60
% - 350°	85	88	85	76,1 ?	ca. 87	--
Anilinpunkt v. Mittelöl	55	50	52	52	55	53
Neuleistung - 330°	0,36	0,50	0,48	0,43	0,42	0,58
% Vergasung a. Einspritzung	--	6,4	6,2	2,0	2,4	3,6
<u>Zerlegung der Anfallprodukte</u>			Probe an RLM			
% Vorlauf	--	6,0	5,6	--	8,7	--
% Rückstand	--	33,7	34,2	--	41,3	--
% Dieselöl 150 bis 380°	60,1	60,3	60,0	54,5	ca. 50	42,6
<u>Eigenschaften d. Dieselöls</u>			b. 100° mit 1% Terrana beh. u. 2 x filtriert			
Farbe	gelb	gelb	fast farblos	gelb	gelb	hellgelb
Spez. Gewicht/20°	0,900	0,900	0,902	0,904	0,906	0,896
Anilinpunkt °C	+ 53	+ 53	+ 53,4	55	56	54
Jodzahl	9,1	--	6,9	--	--	--
% C / % H	86,95 / 12,92	--	87,34 / 12,67	--	--	--
Verbrennungswärme Cal.	10 788	--	10 849	--	--	--
Heizwert Cal.	10 000	--	10 165	--	--	--
Viskosität / 20°C	1,51°E	1,55°E	1,58°E	1,63°E	1,64°E	1,51°E
Stockpunkt °C	-70	-66	unter -60	-68	-60	-60
Cetanzahl	43	45	45	47	45	41
Siedekurve Beginn	148	163	181	191	210	190
Gew.% - 180°	3,5	1,2	--	--	--	--
- 200°	6,4	2,1	2,8	1,3	--	--
- 225°	11,3	6,9	--	4,6	2,1	6,0
- 250°	18,1	16,1	20,9	12,6	11,4	--
- 300°	53,7	54,7	72,3	52,1	54,1	60
- 325°	79,7	85,6	--	85,4	85,8	--
- 350°	--	--	--	98,3	--	--
Endpunkt	340°/95%	340°/96%	338°/98,3%	--	348°/97,6%	343°/98
Datum:	27. 3. 42	4. - 6.4.42	10. - 17.4.42	4.5. - 5.5.42	6.5. - 16.5.42	28.5.42

Verarbeitung von Vakuumdestillat aus Abstreiferschweröl bei 600 atü über Kolp.



I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen a. Rhein.
 DIN - Form A 1.1.1. 10. 1937

TH4

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

den Generalbevollmächtigten
für Sonderfragen der chemi-
schen Erzeugnisse Berlin W 9

Minöl P Dr. Krp/
Dr. Oe/Schw

24.6.1942

P/Lu 558

4. Juli 1942 Hg/Pr

Tagebuch Nr. 100 250/42
Druckschmelverfahren.

In Beantwortung Ihres Schreibens vom 24.6.1942 senden
wir Ihnen in der Anlage eine kurze Stellungnahme zu dem Ver-
fahren von Dr. Blümner.

HOCHDRUCKVERSUCHE

1 Anlage

523

14333

Druckschmelzverfahren Blümmner

Verfahren:

Der Zweck des Blümmner-Verfahrens ist eine Steigerung der Ölausbeuten gegenüber den üblichen Schmelzverfahren durch eine Druckwärmebehandlung von Kohle im Gemisch mit Öl unter gleichzeitiger Zerkleinerung und Vermahlung. Die Kohle-Öl-Paste wird unter Druck von 20-30 atm zunächst stufenweise auf etwa 320-430°C erhitzt und anschließend bei 430-450°C zur Bildung leichterer Öle angekrackt. Während des Prozesses wird für gute Mischung unter Weitervermahlung des Kohlebreies gesorgt. Zwischen den Reaktionen für gebildete Gase und Dämpfe sollen weitgehend die Bildung von Gasräumen in der Reaktionszone verhindern. Das Reaktionsgemisch wird entspannt und liefert nach Destillation Benzin und stabile Flieskohle. Wenn anstelle von Flieskohle Dieselöl, Heizöl und Koks erzeugt werden sollen, wird die Flieskohle unter Zusatz einer weiteren Feinkohlemenge in bekannter Weise (Blasen u. s. w.) verkockt. Das von Blümmner als Druckschmelzverfahren bezeichnete Verfahren stimmt nach den Angaben über die tatsächliche Durchführung der Druckextraktion wesentlich näher. Neu ist dabei u. B. gegenüber dem Pott-Brosche-Verfahren die gleichzeitige Vermahlung, die allerdings in Gegenwart von Wasserstoff aus den Patenten des Amerikaners Bates (EP 281 240, EP 643 399) schon bekannt war.

Für die Ausbeuten werden in den übersandten Unterlagen die nachstehenden Zahlen angegeben:

Ausgangsprodukt: Steinkohle mit 10-12% Teer nach Fischer und 30-40% flüchtigen Bestandteilen, Aschengehalt bis 10%.

a) Arbeitsweise auf Flieskohle (DRP 702 566):

Aus 100 kg Kohle-Öl-Paste (enthaltend ca. 50 kg Kohle) sollen erhalten werden:

22-25 kg Benzin
60-70 kg Flieskohle.

b) Arbeitsweise auf Öl und Koks (Anmeldung B. 173 764 IVa/25b)

Aus 100 kg Kohle sollen erhalten werden:

6,5 kg Heizöl
6,5 kg Treiböl
8,5 kg Rohbenzin
65 kg Koks

} 21,5 kg Öl

Dabei gehen 60 kg Kohle in die erste Stufe (Druckerhitzung), 40 kg Kohle werden dann bei der Verkockung des druckerhitzten Produktes eingesetzt. Auf 60 kg Kohle gehen 40 kg Öl im Kreislauf.

Die Olausbeuten sind hiermit doppelt so hoch angegeben wie die Teerausbeute nach Fischer.

Bei der schonenden Schwelart (Anmischung mit Öl) im gegen- über bekannten Schwelverfahren wohl eine höhere Olausbeute zu erwarten, doch ist die angegebene Ausbeute von ca. 21-22 % über- raschend hoch, zumal an die Schwelung noch um eine Krackung und Verkokung angeschlossen ist.

Auffällig ist, dass die Ausbeuten mit den Schwelverfahren ver- glichen werden, während bei den Kosten die Hydrierung zum Vergleich herangezogen wird.

Qualitäten der Produkte:

Angegeben werden hervorragende Eigen- schaften für Benzin, Mittelöl und Heizöl. Da das Anpasteöl, was es im Kreislauf geführt wird, bei der Schwelung vorangehenden Extraktion kaum Wasser- stoff an das Bitumen abgeben wird, ist anzunehmen, dass die Produkte insonderheit die leichteren Produkte, wahrscheinlich ähnliche Eigen- schaften haben werden wie entsprechende Produkte aus bekannten Schwelverfahren. Das heißt, die Produkte müssen einer Nachbehand- lung unterworfen werden, um sie in ihren Eigenschaften an die derzeit gestellten Forderungen für solche Produkte anzupassen.

Apparatives:

Der Druckteil der Apparatur stellt durch den Einbau rotierender Zylinder mit Schleifleisten in Anbetracht des Quelldrucks der Kohle, der hohen Temperatur und der Scherwirkung der Kohlesche bei der angegebenen hohen Strömungsgeschwindigkeit den empfindlich- sten Teil der Apparatur dar. Es ist speziell für diesen Teil nicht anzunehmen, dass die Reparaturen, wie behauptet, geringer sein werden wie z.B. bei der Hydrierung.

Allgemeines:

Die übersandten Unterlagen sind für eine Beurteilung des Verfahrens ungenügend, insbesondere sind sie zum größten Teil rechenmäßig aufgemacht. Wenn tatsächlich die von Herrn Dr. Blümmner genannte hohe Olausbeute erreicht wird, erscheint es zweckmäßig, im Rahmen der jetzt stattfindenden Schwelversuche auf breiter Basis, auch dieses Verfahren einer Prüfung zu unterziehen.

Nach dem mitgeteilten Briefwechsel zwischen Dr. Thau und Dr. Blümmner aus dem Jahre 1935 ist damals schon auf Veranlassung des Büros Keppler beim Elektrizitätswerk Mark der Bau einer Versuchs- anlage beschlossen worden. Es dürfte daher ohne weiteres möglich sein, von einer der damals beteiligten Stellen Auskünfte über die damaligen Versuchsergebnisse zu erhalten.

AH (5)

Versuche im 1 Ltr.-Ofen mit Schwefel als Sumpfhasekontakt.

Zusammenfassung.

Bei der Verarbeitung von getopptem Schmelztee aus oberschlesischer Kohle auf Schwerölüberschuß bei 250 atm wurde die Kontaktwirkung von Schwefelzusatz (5 % auf Frischtee bezogen) in Abwesenheit sonstiger Kontakte mit der Wirkung von 1 % Leunaer Grude-Eisen-Alkalikontakt verglichen. Mit Grudekontakt wurde unter gleichen Fahrbedingungen, insbesondere bei gleicher Temperatur eine etwa 20% bessere Leistung bis 325° und möglicherweise ein etwas besserer Asphaltabbau erreicht als mit Schwefel, während in den Eigenschaften der Benzine, Mittelöle und Schweröle keine deutlichen Unterschiede zu erkennen waren.

Da sich Steinkohlenschmelztee bei 250 atm auch bei hoher Temperatur wie in den vorliegenden Versuchen (25,3 MV) nur mit schlechter Leistung und relativ schlechtem Asphaltabbau verarbeiten läßt, erscheint es nicht ausgeschlossen, dass bei einem leichter verarbeitbaren Produkt bzw. unter optimalen Verarbeitungsbedingungen grössere Unterschiede zwischen Schwefel als alleinigen Kontakt und Grude-Eisen-Alkali zutage treten.

Im Sumpfofen 302 (Volumen 1445 ccm) wurde in einem etwa 20 tagigen Versuch ein -325° getoppter Steinkohlenschmelztee im geraden Durchgang bei 250 atm verarbeitet, wobei Schwefel als alleiniger Kontakt mit dem Grude-Eisen-Kontakt K 8302 verglichen wurde. Unter sonst gleichen Fahrbedingungen wurden abwechselnd 5% K 4175 (Schwefel) bezogen auf Frischtee und 1% K 8802 (Grude Ch 12 (Leuna) nicht aktiviert-Eisen-Alkali) zugesetzt.

Frischtee: P 1511 v. 11.9.42 (B.T.-Teer aus Oheim-Nußkohle Oberschlesien) getoppt -325° v. 29.7.43 (=45% vom wasserfreien Gesamttee).

Eigenschaften: Erweichungspunkt 70,0° Krämer-Sarnow.
12,3 % Festes
2,4 % Asche im Festen
87,7 % Öl, spez. Gew. 1,100/120°, 32,7% s-Asphalt,
Vakuum-Kurve des Öles steht noch aus.

Fahrbedingungen: 700g Frischtee pro Stunde - Durchsatz 0,485kg/
Ltr. Ofenvol. Std.

700g Abschlammrückführung
keine Rückführung von Abstreiferschweröl
2000 Ltr. Gas/Stunde

Temperaturen: Vorheizschlange Ausgang 22 MV
Ofen Eingang etwa 24,5 MV
übrige Elemente 25,3 MV (zu Anfang des
Versuchs 25 MV, dann zur Erhöhung der Leistung vorgefahren),
Abscheider (420 ccm) anfangs 24 MV, später
24,5 MV.

Druck: 250 atm ohne Gaskreislauf (entsprechend 243 atm I_2
im Frischgas). Wegen Kompressoraußfall wurde
einige Tage bei 230 atm gefahren.

Der herausgezogene Abschläm wurde nicht aufgearbeitet.

Über die sonstigen Versuchsbedingungen, kleine Produkt- und
Abschläm-Untersuchungen, Bilanzen, Leistung und Vergasung orientiert
Tabelle 1. Die Zahlen der Tabelle sind zum Teil nur relative Werte,
z.B. wurde die Benzinkonzentration im Anfall bis 325° nach den Pro-
zentzahlen der Englerdestillation berechnet ohne Korrektur für den
Unterschied zwischen Englerdestillation und Kolonnenzerlegung. Da
es sich bei den vorliegenden Versuchen in 1. Linie nur um den Ver-
gleich zwischen Schwefel und dem Grudekontakt handelte, erübrigte
sich eine solche Korrektur.

In Tabelle 2 sind zur grösseren Übersichtlichkeit noch ein-
mal Mittelwerte aus den Zahlen der Tabelle 1 für die verschiedenen
Fahrperioden angegeben und in den beiden letzten Spalten der Tabelle
Mittelwerte aus sämtlichen Fahrperioden mit Schwefel bei 25,3 MV
einerseits und mit Grudekontakt ebenfalls bei 25,3 MV andererseits.

In Tabelle 3 sind genauere Produktuntersuchungen aus je
einer Fahrperiode mit Schwefel und mit Grudekontakt wiedergegeben.

Aus den Daten der 3 Tabellen geht hervor, dass die Ergeb-
nisse mit beiden Kontakten unter den gewählten Versuchsbedingungen
sehr ähnlich sind. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich nur in der
Leistung 325°, die bei dem Grudekontakt um fast 20% höher ist als
bei Schwefel, d.h. zur Erzielung gleicher Leistung wäre bei Schwefel
entweder eine höhere Temperatur als beim Grudekontakt oder ein noch
höherer Zusatz als 5% erforderlich. Möglicherweise ist auch der
Asphaltabbau beim Grudekontakt etwas besser. In Vergasung, Benzin-
konzentration und Produkteigenschaften sind keine wesentlichen
Unterschiede festzustellen. (Die scheinbaren Unterschiede im Phenol-
gehalt der Benzine und Mittelöle dürften, wenn man die spezifischen
Gewichte vor und nach der Entphenolierung zum Vergleich heranzieht
und ferner berücksichtigt, dass die Effekte bei Benzin und Mittelöl
in umgekehrter Richtung liegen, nicht oder wenigstens nicht im vollen
Umfange reel sein). Ein genauerer Vergleich der Heizöleigenschaften
der Schweröle steht noch aus.

Zu den gefundenen geringen Unterschieden zwischen den Er-
gebnissen mit Schwefel und mit Grudekontakt ist aber zu bemerken,
dass die Versuche unter Bedingungen durchgeführt werden, die für die
Verarbeitung von Steinkohlenschwelter ungunstig sind (niedriger
Druck von 250 atm). Dies äußerte sich vor allem in der trotz hoher
Temperatur sehr geringen Leistung und dem relativ schlechten Asphalt-
abbau. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass unter günstigeren Ver-
arbeitungsbedingungen (z.B. 600 atm) oder an einem bei 250 atm

leichter verarbeitbaren Produkt wie etwa Braunkohlenteer ein deutlicher Unterschied zwischen Grade und Schwefel zutage treten würde. Versuche in dieser Richtung sollen gelegentlich aufgenommen werden.

Ausbaubefund nach Beendigung des Versuches: Ofen frei, Abscheider unteres Drittel völlig frei, obere Hälfte Ansatz, der aber möglicherweise auch aus einem früheren Versuch mit Schiefereteer und Schieferkonzentrat stammen kann.

gez. Reitz

Gemeinsam mit: Dr. Donath,
Dr. Nonnenmacher,
Dr. Rotter.

Untersuchungen: Dr. Schiffmann,
Dr. Meier.

Tabelle 1

Versuchsverlauf und Produktuntersuchungen.

Frischteer		P 1511 v. 11.9.42, getoppt -325° v. 23.7.43 (Sendung I)						P 1511 v. 11.9.42, getoppt -325° v. 28.7.43 (Sendung II)											
Druck		250 atm						230 atm						250 atm					
Kontakt		5% K 4175		1% K 8802		5% K 4175		1% K 8802		5% K 4175		1% K 8802		5% K 4175					
Datum 1943		6.8. c	7./8.8. c ab	10.8. b	11.8. be	12.8. ab	12/13.8. ca	13.8. c	14.8. ab	15.8. bc	16/17.8. c+a	18.8. c	19.8. ab	20.8. abc	21.8. bc	22.8. c	3.8. c	24.8. a	
Temperatur MV Ofen		25	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3	25,3		25,3	
" " Abscheider		24	-	-	-	24,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	
Gas Ltr./h		2000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	
Frischteer g/h		700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	
Abschlammrückführung g/h		700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	
E Kontakt		35	-	7	-	-	-	35	-	-	-	7	-	-	-	35		-	
H ₂ O-Spülung		75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	
Öl "		19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	
Gesamt		1529	1529	1501	1501	1501	1501	1529	1529	1529	1529	1501	1501	1501	1501	1529	1529	1529	
Produkt g/h		426	488	521	600	453	539	485	556	473	470	627,5	542,5	689,5	735	546	615	562,5	
Abschlamm		905	902	836	911	843	917	850	830	829	896	703	873	577,5	700	812	886	767,5	
Aus H ₂ O		87,5	87	37,5	74,5	77,5	74,5	110	83	84,3	73,8	47,5	50,5	46	40,5	75	45	52,5	
Vergasung		-	63,5	-	-	41,5	58,1	-	-	63,1	75,8	-	86,6	-	-	-	66,6	-	
Gesamt g/h		~1470	1540,5	~1460	~1640	~1415	~1588,6	~1510	~1530	~1459,4	~1515,6	~1440	~1552,6	~1370	~1540	~1490	~1612,6	~1445	
Produkt																			
Spez. Gew./20°		1,020	1,024	1,025	1,032	1,034	1,030	1,020	1,018	1,026	1,033 ⁴⁾	1,024	1,026	1,020	1,022	1,038	1,038	1,030	
Gew. Engler: Beginn		80	85	110	158	90	80	92	82	85	85	96	80	85	90	90	95	95	
% -200		5,4	6,7	6,0	4,1	5,2	5,6	6,0	5,2	4,7	5,6	5,9	5,0	8,6	4,1	4,9	7,8	3,6	
325		41,6	48,1	45,8	41,7	37,3	38,0	42,6	43,0	38,8	39,0	43,8	41,7	48,2	47,7	42,2	39,2	38,8	
350		60,6	63,2	65,6	59,8	53,6	56,0	57,9	58,2	52,8	53,6	58,4	57,5	62,4	60,8	54,7	52,0	53,0	
Abschlamm																			
% H ₂ O		0,5	3,2	0,5	1,3	1,3		1,4	2,1	2,3	2,5	0,8	0	1,4	1,8	2,3	3,6	2,8	
% Fäses		2,6	3,5	2,4	3,3	2,8		3,8	4,3	4,5	5,0	5,5	5,3	8,6	8,1	7,3	6,2	8,0	
% Öl		96,9	93,3	97,1	95,4	95,9		94,8	93,6	93,2	92,5	93,7	94,7	90,0	90,1	90,4	90,2	89,2	
% Asche i. Festen		21,4	12,2	28,9	21,5	29,9		35,1	34,2	34,6	30,1	34,3	33,6	34,3	33,5	33,6	35,0	29,5	
Öl: s-Asphalt		13,6	11,5	11,6	12,3	10,0		9,0	8,3	7,0	12,8	10,6	7,5	8,0	9,3	12,9	10,2	12,6	
Spez. Gew./80°		1,086	1,086	1,084	1,090	1,084	1,101/50	1,080	1,088	1,064	1,084	1,082	1,056	1,064	1,062	1,076	1,074	1,076	
Gew. Engler: Beginn		200	198	235	210	200		205	204	208	200	200	206	200	215	210	200	205	
% -200		-	-	-	-	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
325		7,6	6,0	15,0	8,1	9,2		13,5	10,8	16,8	10,4	15,3	19,8	17,3	17,1	8,4	13,9	10,0	
350		15,6	19,0	26,4	15,1	17,4		20,5	18,3	25,1	17,2	21,9	29,8	26,4	25,7	16,8	23,3	17,8	
Neuleistung -325 ¹⁾		0,133	0,170	0,179	0,184	0,125	(0,156)	0,156	0,176	0,141	0,140	0,191	0,179	0,217	0,243	0,166	0,183	0,155	
% Vergas./Neuleistg. -325+Verg.		-	18,32/22,7 ²⁾	-	-	18,6	20,5	-	23,6	27,4	-	25,1	-	-	-	20,2	-	-	
% BI -200° i. Bi+Mil ³⁾		12,0	13,3	12,2	9,2	13,1	13,2	12,9	11,4	11,0	13,0	13,4	10,5	19,0	8,6	11,2	18,1	9,0	
% Abschlamm herausgezogen auf Frischöl		293	28,9	19,5	30,2	20,5	31,0	21,5	18,6	18,5	28,0	0,4	24,7	-17,5	0	16,0	26,6	9,7	

1) nach Gew. Engler berechnet
 2) Analyse vom 7.8.ab Fahrbedingungen wie 7/8.8.cab
 3) " " 8/9.8.ca
 4) Spez. Gew. -325° 0,960/20°; > 325° 1,034/80°

Tabelle 2.

Mittelwerte zu Tabelle 1.

Durchschnitt

	K 4175	-	K 8302	K 4175	-	K 8302	-	K 4175	K 4175	K 8302
Kontakt	5%	-	1%	5%	-	1%	-	5%	5%	1%
Druck atm.	250	-	-	-	230	-	250	-	250	-
Pepp. MV	25,0	25,3	-	-	-	-	-	-	25,3	-
Gas Temp./h	2000	-	-	-	-	-	-	-	2000	-
<u>Eingangs:</u>										
Erischölter g/h	700	-	-	-	-	-	-	-	700	-
Abschlammrück-	700	-	-	-	-	-	-	-	700	-
Führung g/h	1529	-	1501	1529	-	1501	-	1529	1529	1501
<u>Ausgang:</u>										
Prozesswasser	426	486	520	485	500	627,5	656	574,5	512	604
Abschlamm g/h	90	90	874	850	852	703	717	822	854,5	765
Vergasung	-	63,5	49,8	-	69,5	-	86,6	66,6	66,9	68,2
Gesamt	1470	1540	1526	1510	1502	1440	1487	1516	1517	1484
<u>Prod.</u>										
Spez. Gew./20°	1,028	1,024	1,030	1,020	1,026	1,024	1,023	1,035	1,026	1,026
<u>Gew. Engler: Beginn</u>	80	85	110	92	84	96	65	83	89	97
% - 200	5,4	6,7	5,2	6,1	5,2	5,6	5,9	5,3	5,6	5,7
- 325	41,8	41,1	40,7	42,5	40,3	43,8	45,9	40,1	42,0	43,5
- 350	30,5	33,2	38,3	37,0	54,9	58,4	60,2	52,2	57,3	59,1
<u>Abschlamm</u>										
% E.O.	0,1	3,2	3,0	1,4	2,3	0,1	1,1	2,0	2,3	1,0
% E.O. ges.	2,6	3,5	2,3	3,0	4,6	5,5	7,3	7,2	4,1	3,2
% Öl	90,9	93,3	38,1	94,0	95,1	33,7	91,6	89,9	92,0	91,0
Äsche + Festen	21,4	12,2	26,8	35,1	33,0	34,3	33,8	32,7	28,1	30,6
Öl: % S-Ausgang	13,0	13,5	11,3	9,9	9,4	10,6	8,3	11,9	10,5	9,9
Spez. Gew./20°	1,036	1,023	1,036	1,030	1,079	1,082	1,061	1,075	1,080	1,078
<u>Gew. Engler: Beginn</u>	200	198	215	205	204	200	207	205	203	207
% - 200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
- 325	7,6	8,0	10,8	13,5	12,7	15,3	13,1	10,8	10,8	14,7
- 350	15,6	17,0	13,6	20,5	20,2	21,9	27,3	19,3	19,8	22,9
Heuleistung -325	0,135	0,170	0,161	0,156	0,152	0,191	0,215	0,168	0,159	0,188
% Vergasung/Heuleistung -325+Verg.	-	20,5	19,5	-	25,5	-	25,1	20,2	22,1	22,3
% Öl - 200 im Öl+M1	12,0	13,3	11,9	12,9	11,8	13,4	12,7	12,8	12,7	12,7
% Abschlamm herausged. auf Erischöl	29,3	28,9	25,3	21,5	21,7	0,4	2,4	17,4	22,4	9,4
Durchschnitt von	1	1	4	1	3	1	3	3	-	-
wiev. Bestimmung										

- 1) mit Öl auf Wasserspülung und Kontakt
- 2) ausschließlich Wasser

Tabelle 3.

Eingehenderer Produktvergleich.

Kontakt	1% K 8802	5% K 4175
Druck atm	250	230
Temperatur MV	25,3	25,3
Datum	12./13.8. c+a	15.8. bc
Anfallprodukt		
spez.Gew./20°	1,030	1,025
Gew. Engler		
Beginn	80	87
% - 200	5,6	5,2
250	14,1	14,7
325	38,0	40,1
350	56,0	55,1
Benzin -200° Gew.%	6,2	8,0
roh Spez.Gew. 200	0,857	0,865
A.P. °C	+10,0	+ 8,5
% Phenole	12,2	23,9
mit Na OH behandelt (entphenolt)		
Spez.Gew./20°	0,810	0,814
A.P. I/Ia	+11,0/15,0	+10,2/13,0
II	51,0	59,0
ASTM Beginn	100	92
% -100	-	1,2
120	13	11,5
150	49	43
170	71	63,5
180	81	72
200	94	88,2
Endpunkt/%	220/99	228/98
Zusammensetzung		
Gew.% Paraffine	34	31,5
Naphthene	15,5	18
Aromaten	42,5	42
Ungesättigte	8	8,5
110-140° Spez.Gew./A.P.	0,786/20 +10,0	0,778/20 +12,8
150-180° " " "	0,816/20 +10,0	0,820/20 + 7,0
180-210° " " "	0,836/20 +15,5	0,845/20 + 9,2
Mittelöl 200-325° Gew.%	35,4	31,4
roh Spez.Gew./20°	0,985	0,982
A.P. in Mischung	+18°	+17°
Phenole	51%	21%
Gew. Engler Beginn	185	195
% -200	0,3	-
250	32,3	32,5
300	77,3	82,2
325	92,4	95,2
Endpunkt/%	340/97,3	336/98,2
entphenolt		
spez.Gew./20°	0,962	0,962
A.P. in Mischung	+18°	+17°
unges. Aromatenwasserst.	14,0%	14,8%
210-230 Spez.Gew./A.P.	0,905/20 +20	-
in Mischung		
240-270 " " "	0,940/20 +18	0,945/20 +17,2
280-310 " " "	0,977/20 +17	0,983/20 +16,8
Schweröl 325° Gew.%	57,9	60,6
spez.Gew./50°	1,060	1,060
Vakuumdestillation	(15 mm)	(15 mm)
Beginn	192	177
% -225	37,2	40,0
275	86,2	86,7
325	97,0	98,0
-225 Spez.Gew.	1,040/40	1,041/40
225-275 " "	1,055/60	1,058/60
275-325 " "	1,075/90	1,076/90
Heizöluntersuchung	steht noch aus	steht noch aus

25. Juni 1942. Hu/Pf.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

TH

(6)

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

Verarbeitung einer Pechmischung aus Welheim

(P 1487 vom 13.8.41)

bei 600 atm auf Schwerölüberschuß im 10 Ltr.-Ofen

(Ofen 455 vom 10.9. - 20.10.41).

10/1/42

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

Zusammenfassung.

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

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

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

	ohne Schwerölrückführung	mit Schwerölrückführung
Leistung	0,48	0,34
Vergasung %	17,1	17,4
Asphaltsabbau %	94,2	91,1
Festeabbau (Benzol) %	80,2	71,9
" (Tetralin-Kresol) %	72,1	52,9
Bilanz-Nr.	1 - 3	4 - 5

Anschließend wurde mit teilweiser Rückführung des Schweröls (80:20) gefahren, was, wie beabsichtigt, eine gefahrlose Steigerung der Ofentemperatur auf 486° erlaubte. Die hiervon erwartete Verbesserung der Ergebnisse trat jedoch nicht ein. Vielmehr bestätigte sich die bereits bei der Verarbeitung eines Teergemisches für Pölitz¹⁾ gewonnene Erfahrung, daß sich die Schwerölrückführung chemisch so ungünstig auswirkt (s. obige Tabelle), daß auch eine Temperaturerhöhung um 6° ihren Einfluß nicht eindämmen kann. Die Zurücknahme der Rückführung auf 85:15 brachte sofort eine geringe Besserung; eine Erhöhung hätte, wie aus dem beiliegenden Kurvenblatt zu ersehen ist, eine rasche weitere Verschlechterung vor allem des Festeabbaues bewirkt. Wenn sich somit auch die Rückführung von Schweröl in diesen Versuchen eindeutig als nachteilig erwiesen hat, so könnte doch noch gelegentlich geprüft werden, ob nicht eine noch geringere Schwerölrückführung eine solche Temperatursteigerung erlauben würde, daß ihre reaktionshemmende Wirkung überdeckt wird und sich im Gesamtergebnis doch ein gewisser Vorteil herausstellt.

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

Die Versuche wurden ausgeführt von

Dr. v. Hartmann

gemeinsam mit

Dr. Hupfer

Dr. v. Muffling

gez. Hupfer

Rückstaundaufarbeitung: Dr. Gieg

Untersuchungen:

Dr. Schiffmann

" Meier

" Wittmann

" Lemme.

3

Versuchsordnung.

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

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

Ofen 455 vom 10.9. - 20.10.41

Versuchsverlauf.

10.9.41 Ofen angeheizt.

11.9. Unter 500 atm, 8 000 Ltr. Nullgas über Dach entspannt. Ab 13 mV mit Einlauf: P 1467 (Pechmischung Welheim) vom 18.8.41 + 5 % 2) Kat. 7685 (Eisen-Grade + NaOH, in Lu hergestellt) kolloidal 30%ig im Abstreiferschweröl.

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

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

Frischöldurchsatz 5,0 kg/Std., Gasmenge 2,5 cbm/kg Frischöl. Der Ofen sollte so gefahren werden, daß 15-25 % Neuabschlamm bezogen auf Frischöl anfielen. Hierbei waren folgende Höchsttemperaturen einzuhalten: Breischlange 24,0 mV³⁾, Ofen 25,2 m, Abscheider 0,7 mV tiefer als Ofen.

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

1) Zusammenstellung 19 Sl3i v. 2.1.42 (K 1180 auf Bi + H1).

2) Kontaktmengen auf Frischöl bezogen.

3) Elementtemperatur 40°.

16.9. Abschlammprozente zurück auf 8-15.

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

17.9.

ab Bilanz Nr. 1

18.9. Abschlammprozente vor auf 14-20.

Bei niedrigeren Abschlammprozenten war die Festkonzentration zu hoch.

Ofentüchstemperatur vor auf 25,6 mV.

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

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

Die Abschlammprozente hatten vorher teilweise unter 10 gelegen, sodaß der Abschleim zu stark eindickte.

20.9. Abschlammprozente vor auf 17-25.

Der Festeabbau des Abschlammes lag noch zu hoch.

22.9. Frischöldurchsatz vor auf 5,3 kg.

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

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

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

ab Bilanz Nr. 2

25.9.

ab Bilanz Nr. 3

Anschließend mit Rückführung von Abstreiferschweröl 80:20.

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

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

- 27.9. Frischöldurchsatz zurück auf 5,0 kg/Std.
Trotz ausgefahrener Temperatur fiel zuviel Abschlamme an.
- 28.9. Frischöldurchsatz stufenweise weiter zurück auf 4,4 kg/Std..
Die Abschlammprozente lagen noch zu hoch.
- 29.9. Durchsatz we zurück auf 3,6 kg/Std.
Der A-fall war noch zu hoch. Es war beabsichtigt
gewesen Durchsatz auf 4,1 kg/Std. zu senken, jedoch
wurde entlich von der Ofenbedienung die Schweröl-
rückföhr. bei der Berechnung der Gesamteinspritzung nicht
berücksichtigt.
Durchsatz wieder vor auf 4,4 kg/Std.
Mit Durchsatz 3,6 kg/Std. war zu wenig Abschlamme erhalten
worden.
- 30.9. Frischöldurchsatz wieder zurück auf 3,6 kg/Std.
Der Abschlammenfall war wieder zu hoch gewesen. Im übrigen
s. 29.9.
- 1.10. Ofentemperatur konstant 25,6 mV.
Bei dieser Temperatur hatte sich der Ofen noch gut be-
herrschen lassen. Er lag hierbei ruhiger als beim Fahren
im geraden Durchgang bei niedrigerer Temperatur.
- 2.10.
ab Bilanz Nr. 4
- 3.10. 10 Minuten lang Druckdifferenz von 100 atm im ganzen Ofen.
Vermutlich war bei der Druckfüllung der Schleuse von
Ofen 411 der Nullgasdruck heruntergerissen worden.
- 4.10. Schwerölrückföhrung zurück auf 85:15.
Es sollte mehr Schweröl im Ölgewinn erhalten werden.
Frischöldurchsatz vor auf 4,1 kg/Std..
Das Versehen vom 29.9. wurde berichtigt.
- 6.10. Frischöldurchsatz zurück auf 3,8 kg/Std..
Es war zuviel Abschlamme angefallen.
- 7.10.
ab Bilanz Nr. 5
Während der Bilanzzeit wurden beide K.B.P. nacheinander repa-
riert.
- 8.10. Kurzzeitig Abfall des Nullgasdruckes auf 400 atm infolge einer
Störung des Kompressors.
Mit 0,2% Kat. 8477 (80 FeS, 19 ZnS, 1 Cu₂S, gemeinsam gefallt),
kolloidal 30%ig im Abstreiferschweröl. Ohne 6709.

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

9.10 Kat. 8477 vor auf 0,5 %.

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

13.10. Ohne Schwerölrückführung.

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

17.10.

ab

Bilanz Nr. 6

18.10.

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

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

20.10.

a

Bilanz Nr. 7

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

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

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

Den Abschlammmengen nach und den Analysen ¹⁾ nach war der Ofen als weitgehend sauber anzusehen.

1)

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

544

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

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

Die Breischlange wurde nach dem Ausbau zu 680 ocm gelitert gegen 930 ocm beim Einbau. Sie hatte somit 26,9 % ihres Volumens verloren, während der normale Verlust nach 48 Tagen Fahrzeit rd. 20 % beträgt. Wahrscheinlich neigt der Kontakt 8477 zum Absitzen; außerdem ist möglicherweise die Verkrustung auch durch die Schwerölrückführung begünstigt worden.

Versuchsergebnisse.

I. Mit alkalischem Eisenkontakt.

A. Im geraden Durchgang (Bilanz 1-3).

Der Teerrückstand wurde mit 2,0 % Eisenkontakt 7695 und 0,2 % Na_2S (6709) zunächst im geraden Durchgang verarbeitet. Das Frischöl, das sich durch verhältnismäßig großen Asphaltgehalt und einem abnorm hohen Gehalt an Benzolunlöslichem (23,2 %) auszeichnet, verlangte eine hohe Reaktionstemperatur. Bei 480° konnte es ohne Störungen und ohne Schwierigkeiten in der Rückstandsaufarbeitung bei noch annahmbarer Leistung verarbeitet werden. Hier wie in allen weiteren Versuchen wurde mit Abschlammrückführung 1:0,5 gearbeitet. Die wichtigsten Ergebnisse (Mittelwerte der Bilanzen 1-3) seien nachstehend aufgeführt:

Leistung	0,48
Schweröl im Ölgewinn	46,8 %
Vergasung auf Ölgewinn + Vergasung	17,1 %
Asphaltabbau	94,2 %
Festeabbau (Benzol)	60,2 %
" (Tetralin-Kresol)	72,1 %

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

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

B. Mit Rückführung von Abstreiferschweröl.

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

Bilanz 4.

Die Zurückführung von Schweröl im Verhältnis 80:20 erlaubte, wie beabsichtigt, die gefahrlose Erhöhung der Temperatur von 480 auf 486° . Der Durchsatz mußte hierbei von 0,65 auf 0,45 zurückgenommen werden, d. h. mehr als der Schwerölrückführung entspricht und trotzdem wurde ein höherer Abschlammanfall (28,8 % gegen 20,3 % im geraden Durchgang) erhalten. Die Spaltung hatte sich also verschlechtert. Außerdem verringerte sich der Festeabbau empfindlich auf 58,5 % (Benzol) bzw. 46,5 % (Tetralin-Kresol), und auch der Asphaltabbau lag mit 90,8 % niedriger.

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

Bilanz 5.

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

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

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

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

Bilanz 6.

Der Eisenkontakt 7685 wurde zunächst beibehalten, das Natriumsulfid fortgelassen und der neue Kontakt in Mengen von 0,5 % zugegeben. Seine Spaltung war nicht ausreichend, da nur mit Durchsatz 0,48 trotz hoher Temperatur (485°) gefahren werden konnte, wenn nicht zuviel Abschlam anfallen sollte. Daß der Abbau (Festen und der Asphalte ein wenig höher war als bei den ersten Versuchen mit Eisenkontakt + Na₂S, ist somit nicht als Verdienst des Kontaktes, sondern als Auswirkung der Änderungen der Versuchsbedingungen anzusehen.

Bilanz 7.

Dannmehr wurde der Eisenkontakt 7685 weggelassen und dafür die Menge des 8477 auf 1,0 % erhöht und außerdem zur Vermeidung der Chlorkorrosion und zur Verbesserung der Ergebnisse 0,3 % Na₂S zugegeben. Hierbei wurden noch ungünstigere Abbau-Ergebnisse erhalten.

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

1) Zusammenstellung 20 297 1. Hu v. 19.5.42.

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

Bilanz 5.

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

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

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

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

Bilanz 6.

Der Eisenkontakt 7685 wurde zunächst beibehalten, das Natriumsulfid fortgelassen und der neue Kontakt in Mengen von 0,5 % zugegeben. Seine Spaltung war nicht ausreichend, da nur mit Durchsatz 0,48 trotz hoher Temperatur (485°) gefahren werden konnte, wenn nicht zuviel Abschlam anfallen sollte. Daß der Abbau an Festen und der Asphalte ein wenig höher war als bei den ersten Versuchen mit Eisenkontakt + Na₂S, ist somit nicht als Verdienst des Kontaktes, sondern als Auswirkung der Änderungen der Versuchsbedingungen anzusehen.

Bilanz 7.

Weniger wurde der Eisenkontakt 7685 weggelassen und dafür die Menge des 8477 auf 1,0 % erhöht und außerdem zur Vermeidung der Chlorkorrosion und zur Verbesserung der Ergebnisse 0,3 % Na₂S zugegeben. Hierbei wurden noch ungünstigere Abbau-Ergebnisse erhalten.

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

1) Zusammenstellung 20 297 I. Ha v. 19.5.42.

III. Bemerkung.

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

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

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 1 a-c	Bilanzen
" 2	Eigenschaften des Frischöls
" 3 a-b	Benzinuntersuchungen
" 4	Untersuchung von Benzinfractionen
" 5	Mittelöluntersuchungen
" 6	Schweröluntersuchungen
" 7	Leichtöluntersuchungen
" 8	Elementaranalysen
" 9 a-b	Elementarbilanzen
" 10	Verteilung des als KW vergastem G
" 11	iso-Butangehalt
" 12	In Abwasser gelöste Stoffe
" 13	Schwelausbeuten
" 14	Asphaltzerlegungen
" 15	Filtrationsergebnisse.

Tabelle 1a.

Bilanzen

von der Verarbeitung von Pechmischung aus Welheim (P 1487 vom 18.3.41) bei 600 atm auf Schwerölüberschuß im Ofen 455.

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Tag 1941	17.9.	22.9.	25.9.	2.10.	7.10.	17.10.	20.10.
Schicht	ab	ab	ab	ab	ab	ab	a
<u>Kontakt</u>							
kolloidal im Abstreiferschweröl zum Einfüllbrei gegeben							
7685 1) %	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	—
8477 2) %	—	—	—	—	—	0,5	1,0
6709 3) %	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	—	0,3
<u>Rückführung</u>							
Frischöl:Abschlamm	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5	1:0,5
Frischöl:Abstreiferschweröl	—	—	—	80:20	85:15	—	—
<u>Fahrbedingungen</u>							
Temp. Schlange °C	437	437	437	446	446	446	446
Ofen "	480	480	480	486	486	485	484
Abscheider "	468	467	468	474	474	474	474
Durchsatz kg Frischöl/Ltr. Of. Vol./Std.	0,594	0,648	0,650	0,454	0,469	0,481	0,414
Gas abm/kg Frischöl	2,72	3,05	3,01	3,66	3,90	3,42	3,78
Umdrehungszahl des Ofenrührers	40	40	40	40	40	40	40
<u>Anarbeitung</u>	Neuabschlamm geschwelt, Schwelöl zusammen mit dem Abstreifer destilliert auf Benzin -200°. Mittelöl 200-325° und Schweröl.						

1) Grude-Eisen alkalisiert, in Lu hergestellt.

2) 80 FeS, 19 ZnS, 1 Cu₂S gemeinsam gefällt.

3) Na₂S, Sulfigran.

Tabelle b

Bilanzen

Ergebnisse 1).

Bilanz Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Rohbilanz aus/ein %	98,7	99,0 ²⁾	98,0 ²⁾	99,0 ²⁾	99,1 ²⁾	99,5	---
Ausbeute aschefrei auf wasser- und aschefreies Frischöl + H ₂ -Verbrauch %	97,5	97,1	97,7	99,4	99,1	99,0	---
Prakt. Ölgewinn -(Ei + M ₁ + S ^o Öl)-Leistung	0,450	0,486	0,497	0,320	0,353	0,378	0,323
Ölgewinn auf Reinfisch- öl %	76,5	75,5	76,4	71,0	75,7	79,1	78,7
darin Benzin -200° %	11,1	10,5	11,5	9,5	16,2	12,9	---
Mittelöl 200-325° %	40,7	42,3	43,6	61,7	57,2	45,6	---
Schweröl %	48,2	47,2	44,9	28,8	26,6	41,5	---
Vergasung a. prakt. Ölgewinn + Verg. %	17,4	18,9 [?]	24,8	19,7 [?]	15,1	15,6	15,5 ³⁾
Vergastes C auf C des Frischöls (91,30%) %	15,2	16,5	12,5	16,4	12,7	13,8	---
davon als CO %	5,1	4,4	2,2	5,8	-0,1	2,4	---
" " CO ₂ %	-0,2	-0,5	0	-0,2	-0,5	-0,4	---
Abbau des organ. Festen (Benzol) %	81,0	79,7	80,0	68,5	75,2	83,9	76,6
" (Tetralin-Kresol) %	70,8	59,7 [?]	75,7	46,5	59,3	71,2	59,7
Asphaltabbau %	93,4	95,0	94,1	90,8	91,4	95,5	92,6
Neuabschlamm auf Frischöl %	23,2	18,5	19,5	28,8	26,8	17,7	19,2
Wasserneubildung auf Reinfischöl %	0,6	1,0 ²⁾	1,0 ²⁾	1,0 ²⁾	1,3	1,0 ²⁾	1,0 ²⁾

1.) Benzin butanfrei.

2.) korrigiert.

3.) geschätzt auf Grund der Gasdichtedifferenz.

Tabelle 1 c.

Bilanzen.

Analysen des Anfalls.

Bilanz Nr. bzw. Anfalltag 1941	16.9.	1	2	3	4	5	6	7
<u>Abstreifer 1) + Schwelöl</u>								
spez. Gew./20°		1,024	1,026	1,027	1,018	1,020	1,020	
- 200° ‰		8,2	8,0	8,3	4,9	9,8	9,1	
200-325° ‰		40,8	40,0	40,5	41,8	43,0	42,0	
<u>Schwelöl</u>								
spez. Gew./20°				1,082				
- 325° ‰				25,2				
<u>Abschlamm</u>								
spez. Gew./50° ‰		1,055	1,052	1,110	1,095	1,096	1,095	1,096
Benzolunlösliches ‰	20.8.	29,7	39,2	35,2	35,7	31,7	32,2	34,6
Tetralin-Kresol- Unlösliches ‰		23,5	38,02	24,0	30,0	27,0	30,0	30,0
Asche im Benzolfesten ‰	24.6.	22,6	23,1	19,4	21,0	20,0	18,3	20,7
" " Tetr.- Kres.-Festen ‰		23,1	23,8	23,9	22,0	21,7	22,7	24,7
im Öl - 325° ‰		24,2	15,0	14,6	18,4	14,4	15,5	18,4
s-Asphalt ‰	8.6.	7,5	8,0	8,6	9,0	3,8	6,9	10,9

1) butaafrei.

Tabelle 2.

Eigenschaften des Frischöls.

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

Erweichungspunkt Krä.-Sar. 39°
 disp. H (Mittel aus 3 Analysen) 4,69
 Cl 0,048 %

s-Asphalt im Tetralin-Kresol-
 löslichen bestimmt 32,6 %

Vakuumsiedekurve bei 18 mm Hg
 (Probe vom 16.9.41)

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

Tabelle 3a.

Benzinuntersuchungen.

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

Tabelle 3 b.

Benzinuntersuchungen
(Fortsetzung)

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

Tabelle 4.

Untersuchung von Benzinfractionen.

Das Benzin wurde mit KOH behandelt.

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

berechnet.

Tabelle 5.

Mittelöluntersuchungen.

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

Tabelle 6.

Schwerölundersuchungen.

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

Tabelle 7.

Heizöluntersuchungen.

Bilanz Nr.	2	3	4	5	6		
Schmelöl (+Mittelöl) Mischungsverhältnis	100:0	100:0	90:10	100:0	100:0	96,5:3,5	100:0
spez. Gewicht/20°	1,097	1,086	1,076	1,083	1,087	1,080	1,091
Stockpunkt °C	- 12	- 15	- 21	- 18	- 21	- 23	- 18
Flammpunkt °C	182	180	147	171	161	162	174
Prempunkt °C	227	223	188	222	223	202	223
Kokstest %	1,0	0,9	0,8	0,68	0,6	0,5	0,62
s-Asphalt %	0,7	0,8	0,7	0,5	1,5	1,2	0,2
Asche i. Ganzen %	0,002	Spuren	Spuren	0,004	Spuren	Spuren	0,002
Viskosität °E/20°	—	—	25,5	—	rd. 52,0	35,4	—
°E/50°	5,93	5,59	3,74	4,16	4,31	3,60	3,96
°E/80°	1,87	1,81	—	1,67	1,64	—	1,65
Gew. Engler Siedebeginn °C		342	294		339	312	
— 300° %		—	1,1		—	—	
— 325° %		—	6,0		—	2,2	
— 350° %		8,5	25,3		15,2	23,2	
Setzfrei 12000er Cu-Sieb bei 0°	—	—	ja	—	—	ja	—
Elementaranalyse		s. Tab. 8			s. Tab. 8		

Tabelle 8.

Elementaranalysen.

Produkt	Benzin -200°	Mittelöl		Schweröl		Schwefelrückstand 1)		Frischöl				
		3	5	3	5	3	5	3	5	8.9.41		
Bilanz Nr.												
C	%	87,73	87,37	89,65	89,62	90,24	91,14	79,70	57,60	90,96	91,39	91,54
H	%	11,53	11,59	9,27	9,07	7,40	7,57	1,86	1,23	4,95	4,68	4,83
S	%	0,11	0,51	0,13	0,35	1,38	0,67	-- 2)	-- 2)	2,04	1,93	2,03
N	%	0,48	0,43	0,86	0,85	0,69	0,34	0,54	0,45	1,15	1,20	1,10
S flüchtig	%	--	--	--	--	--	--	1,20	2,07	--	--	--
S gesamt	%	0,10	0,10	0,09	0,11	0,29	0,28	2,94	4,11	0,90	0,80	0,45
Asche		--	--	--	--	--	--	19,75	41,12	--	--	--

1) Trockenprobe.

2) Asche sulfathaltig.

560

Tabelle 9a.

Elementarbilanz (korrigiert 2)

zu Bilanz 3

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

1) geschätzt

2) Korrekturen: C - Bilanz : Frischöleingang
 O " : Abwasser
 H " : NH₃ im Wasser der Gaswäsche
 S " : H₂S " " " " " "

Tabelle 9 b.

Elementarbilanz (korrigiert 2))

zu Bilanz 5.

	G	H	O	N	S
<u>Ein:</u> Frischöl	3 188,0	263,5	67,3	41,9	27,9
Kont.-kt 7685	33,8	0,6	1,0	0,2	4,3
" 6709	---	---	---	---	2,9
Singangsgas	26,1	267,1	9,3	---	---
Gesamteingang	3 247,9	431,2	77,6	42,1	35,1
<u>Aus:</u> Benzin	366,1	48,6	2,1	1,8	0,4
Mittelöl	1 319,9	133,6	5,1	12,5	1,7
Schweröl	631,4	52,4	4,5	2,4	1,9
Abwasser 1)	0,9	8,4	59,0	3,7	5,5
Gas im Produkt gelöst	6,7	1,4	---	---	---
Ofengas	540,5	137,1	1,3	2,9	---
Produktgas	84,5	23,8	0,4	1,7	5,5
Abschlämngas	43,2	10,3	1,0	0,2	0,1
in Wasser der Gaswäsche 1)	0,6	3,3	0,2	15,0	2,4
Schmelrückstand	247,0	5,3	---	1,9	17,5
Schmelwasser 1)	---	0,4	3,0	---	---
Schmelgas 1)	7,1	8,6	0,9	---	---
Gesamtausgang	3 247,9	431,2	77,6	42,1	35,1
Aus/Ein der unkorrigierten Bilanz	99,5	---	85,5	87,7	103,2

1) geschätzt

2) Korrekturen

G-Bilanz: sämtliche Eingangsposten

O " : Abwasser

N " : NH₃ im Wasser der GaswäscheS " : H₂S " " " " " "

Tabelle 10.

Verteilung des als KW vergastem C:

Bilanz Nr.		3	4
als C ₁ - KW	%	20,6	8,5
" C ₂ - KW	%	23,2	2,7
" C ₃ - KW	%	31,8	5,0
" C ₄ - KW	%	24,4	13,8
von C ₂ - KW ungesättigt	%	0,2	0,3
" C ₃ - KW	%	4,7	3,7
" C ₄ - KW	%	8,7	0,6 ?
von C ₁ -C ₄ -KW ungesättigt	%	3,7	1,5 ?

Tabelle 11.

iso-Butangehalt
zu Bilanz Nr. 5

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

Tabelle 12.

Im Abwasser gelöste Stoffe

Bilanz Nr. bzw. Anfalltag	CO ₂	Cl
15.10.41	—	0,014
6	7,04	0
7	14,08	0

Tabelle 13.

Schwelausbeuten.

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

Tabelle 14.

Asphaltzerlegungen.

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

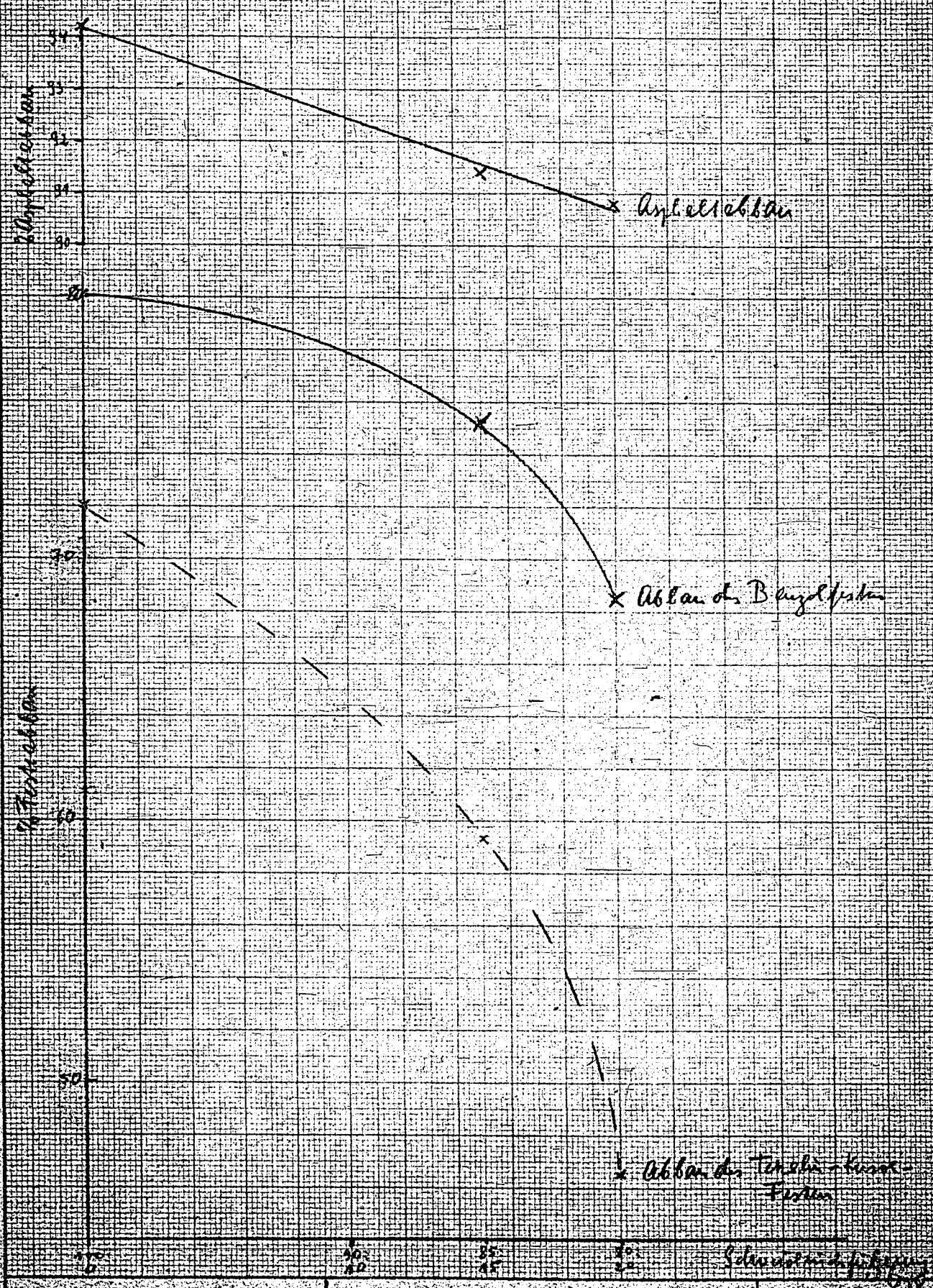
Tabelle 15

Filtrationsergebnisse.

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

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

Einfluss der Schwammzuführung



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

18. Juni 1943 F Tu

Zurück an
Werkzimmer Dir. Dr. Pier

TH

①

Verarbeitung von Brüxer Teer

auf Benzol und Mittelöl

bei 600 und 250 atm

in 10 Ltr-Ofen.

Ofen 451 von 4.12.41 - 25.1.42
und von 22.2. - 12.3.42

Ofen 455 vom 13.3. - 28.4.42

G. v. Hartmann
E. Hupfer
P. Leonhardt

Verarbeitung von Brüxer Teer auf Benzin und Mittelöl

Zusammenfassung

Nachdem in einem früheren Versuch¹⁾ der Teerrückstand einer Teerprobe aus einem Schwelversuch mit Brüxer Kohle bei 250 atm geprüft worden war, sollte nun der Teer aus der inzwischen in Betrieb gesetzten Schwelerei Brüx untersucht werden. Vor allem war die Hydrierung des rund 45 % Mittelöl enthaltenden Originalteeres von Interesse, da es nach Feststellungen von Leuna bisher nicht möglich erscheint, den Teer in einer kontinuierlichen Destillation zu topfen. Die Versuche wurden bei 600 und 250 atm ausgeführt.

Der Teer ließ sich mit alkalisiertem Eisenkontakt gut verarbeiten und lieferte in allen Versuchen einen blaugrünen Abschläm, der sich einwandfrei verschwelen ließ. Nur im heißen Teil des Vorheizers zeigten sich zunächst starke FeS-Krustenbildungen, die durch Zurücknahme der Schlangentemperatur und Zugabe von Schwefel zur Einspritzung hier wie in Kleinversuchen von Leuna vermieden werden konnten. Es zeigte sich, daß am 10 Ltr-Ofen die Aufheiztemperatur von 22 - 22,5 mV nicht ungestraft überschritten werden darf, während bekanntlich die Großapparatur vermutlich infolge der dort wesentlich höheren Strömungsgeschwindigkeiten diese Schwierigkeiten bisher nicht beobachtet hat.

Es wurden folgende Bilanzergebnisse erhalten:

Druck atm		600	600	250
Kontakt Eisen-Grude alkal. %		1,5	0,5	0,5
Schwefel %		0	0,5	0,5
Temperatur Vorheizers °C		449	426	439
Ofen °C		468	468	469
Bi- + Mi-Leistung gesamt		1,12	0,96	0,77
" " " neu		0,50	0,40	0,33
Vergasung auf Ges. Istg. + Verg. %		7,4	9,0	10,6
" " Neu- " + " %		15,7	19,3	22,0
Bilanz Nr.		1b-1d	1e-1f	2a-2d

1) Zus. Stellung 17 7851, Krönig, Löcker vom 8.11.40

Mit weniger Kontakt wurden etwas ungünstigere Ergebnisse vor allem hinsichtlich der Vergasung erhalten. Es zeigte sich im übrigen, daß die Vergasung besonders empfindlich auf Änderungen der Verweilzeit reagiert, während das Variieren der Ofentemperatur um 2-300 bei gleichbleibendem Durchsatz von nicht so großen Einfluß auf die Vergasung ist.

Bei der Zurücknahme des Druckes auf 250 atm wurde erwartungsgemäß eine höhere Vergasung und trotz höherer Vorheizertemperatur eine geringere Leistung erhalten. Aus den Temperaturen der Ofenmängel, die höher gefahren werden mußten, zeigte sich die Verminderung der Wärmetönung. Letztere scheint im übrigen bei dem Brüxer Teer trotz des hohen Sauerstoffgehaltes recht niedrig zu sein, was auch in der nicht sehr weitgehenden Phenolreduktion und in dem nicht besonders kräftigen Anspringen des Ofens im Vergleich zu einem ebenso viel Sauerstoff enthaltenden Steinkohlenschwelter (P 1376) zum Ausdruck kam. Bei niedrigem Druck wurde ein leichteres Benzin mit niedriger Klopfzahl erhalten.

Durch Schleudern ließ sich der Teer nicht entaschen. Der geschleuderte Teer gab bei gleicher Leistung eine etwas geringere Vergasung.

Versuche mit getopptem Teer über 325° ergaben eine Verminderung der Vorheizerverkrustung gegenüber dem Originalteer, die aber noch nicht ausreichte. Das dabei anfallende Benzin war entsprechend dem höheren Paraffingehalt des Frischöls weniger klopfest als das aus dem Gesamtteer, auch war das Mittelöl H-reicher und phenolärmer. Bemerkenswerterweise wurde trotz höherer Ofentemperatur mit dem Topprückstand, der noch die Hälfte des ursprünglichen Mittelölgehaltes enthielt, keine höhere Neuleistung erzielt und die Vergasung war erheblich höher. Der Teer schien also durch das Toppen, das eine Neubildung von Festem und von Asphalt und außerdem eine Vermehrung der Asche bewirkt hatte, für die Hydrierung eher unvorteilhaft verändert zu werden.

Die Schweröle aus Brüxer Teer sind wegen ihres hohen Stockpunktes nur nach Entparaffinierung als Heizöl verwendbar. Von dem gesamten mit dem Frischöl und der Schwerölrückführung in den Hochdruck eingehenden Paraffin wurden im einmaligen Durchgang mit Originalteer bei 250 atm rd. 40 %, bei 600 atm rd. 25 % gespalten. In den Versuchen mit getopptem Teer bei 600 atm stieg die Paraffinspaltung auf etwa 65 %.

Brüxer Flugstaub erwies sich als ein etwas schlechterer Kontaktträger als Leunaer Grude. Die Unterschiede waren indessen bei der geprüften Probe gering.

Unter Verzicht auf etwa 5 % des Ölgewinns läßt sich aus dem Abschlaam durch Toppen ein vermutlich als Etikettiermittel geeigneter Rückstand herstellen.

Die Versuche wurden ausgeführt von:

Dr. v. Hartmann

Dr. Hupfer

Dr. v. Müffling

Rückstandsarbeitung: Dr. Gieg, Dr. Rank

Untersuchungen: Dr. Schiffmann

Dr. Meier

Dr. Wittmann

Dr. Lemme

Dr. Mirschberger

Dr. Pfirrmann

gez. Hupfer

gez. Leonhardt

Versuchsergebnisse

I Mit Originalteer bei 600 atm

A Mit hochgefahrenem Vorheizler

Der Teer, der rund 45 % - 350° siedende Anteile enthielt, wurde im Originalzustand mit alkalisiertem Grude-Eisen-Kontakt bei 600 atm, wie dies für Pölitz in Betracht kam, auf Benzin und Mittelöl verarbeitet. Um die Gefahr der Austrocknung der Schlange zu verhüten und um bei verhältnismäßig hoher Temperatur den Ofen zu beherrschen, wurde 50 % Abschlam auf Frischöl bezogen zurückgeführt.

Mit 1,5 % Kontakt, Frischöldurchsatz 1,16 und Schwerölrückführung 80:20 (Bilanz 1a) wurde bei 461° ein zu hoher Schwerölüberschuss erhalten, da versehentlich auf einem Ölgewinn - 325° gefahren worden war. Der Abschlam fiel hier wie in allen weiteren Versuchen mit blaugrüner Farbe an und ließ sich infolge des ausgezeichneten Asphaltabbaues von rund 99 % gut verschwelen.

Von nun an wurde das Mittelöl bei 350° abgeschnitten. Die Ergebnisse der nächsten 3 Versuche, die mit dem gleichen Kontakt erhalten wurden, sind nachstehend aufgeführt:

Ofentemperatur	466	468	471
Teerdurchsatz	1,23	1,49	1,49
Schwerölrückführung	75:25	70:30	70:30
Bi- + Mi-Leistung gesamt	0,95	1,16	1,25
" " " neu	0,34	0,57	0,60
Verg. auf Bi + Mi Gesamt + Verg. %	7,9	7,7	6,7
" " " " neu + " "	19,5	14,5	13,1
Schweröl über 350° im prakt. Ölgewinn	9,4	9,8	4,3
Abschlammanfall auf Frischöl %	4,8	13,0	11,4
Bilanz Nr.	1 b	1 c	1 d

Zuerst (Bilanz 1 b) wurde die Schwerölrückführung auf 75:25 erhöht, was eine Steigerung der anfänglich recht unruhigen Ofentemperatur auf 466° erlaubte. Hierdurch wurde eine Durchsatzvornahme auf 1,23 möglich.

Bei weiterer Temperatursteigerung auf 468° (Bilanz 1 c) konnte der Durchsatz auf 1,49 vorgefahren werden. Um bezüglich des Schwerölüberschusses dem Gleichgewicht näher zu kommen, wurde die Rückführung auf 70:30 vorgenommen. Durch diese Änderungen wurde eine erwartungsgemäß höhere Leistung erhalten, die überraschenderweise nicht von einer entsprechenden Mehrbildung an gasförmigen Kohlenwasserstoffen begleitet war, d.h. die Vergasung reagierte stärker auf Änderungen der Verweilzeit als auf die Temperaturerhöhung.

Diese Eigenart des Teeres kam in der folgenden Bilanz (1 d) noch deutlicher zum Ausdruck, wo eine weitere Erhöhung der Ofentemperatur auf 471° die Leistung noch etwas auf Kosten des Schwerölbüberschusses vermehrte und die Vergasung eher etwas niedriger gefunden wurde.

Das rasche Zunehmen der Ölspaltung mit der Temperatur zeigte sich auch in weiteren nicht bilanzierten kurzen Versuchen, in denen der Ofen in die Nähe von 476° gebracht wurde. Auftreten der Gefahr des Austrocknens des Ofens und Abscheiderstandstörungen waren die Folge.

Eigenartigerweise läßt der Vergleich der Anfalluntersuchungen von Bilanz 1 b und 1 d erkennen, daß mit höherer Temperatur und höherem Durchsatz und ein wenig vermehrter Schwerölrückführung etwas wasserstoffreichere Öle erhalten wurden, was vor allem im Benzin deutlich wurde, dessen OZ von 80 auf 70 (Res.) abfiel, und das auch weniger Phenole enthielt. Es ist aus der Frischölanalyse zu schließen, daß bei Bilanz 1 b eine besonders mittelölreiche Probe des Teeres (50 %) gefahren worden war und daß das rund 52 % Phenole enthaltende und auch in entphenolisiertem Zustand schwerere α -Mittelö die aus den Änderungen der Fahrweise zu erwartenden Auswirkungen auf die Eigenschaften des Anfalls überdeckt hat. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe enthielten bei der höheren Temperatur (1 d) mehr Ungesättigte.

In diesen Versuchen war der Vorheizler auf rund 450° (S₁) ausgefahren worden, wie dies normalerweise der Ofentemperatur von rund 470° entsprach. Dies hatte nach einer Fahrzeit von nur 28 Tagen eine starke Verkrustung der Vorheizschlange zu 52 % des Anfangsvolumens bewirkt. Die Ansätze bestanden vorwiegend aus Eisensulfid, das sich aus den Phenolaten des Teeres gebildet haben dürfte (s. Tabelle 21). Die gleiche Beobachtung war in der Kleinapparatur von Leuna gemacht worden.

B Mit niedrig gefahrenem Vorheizler

Es wurde daher nach Absprache mit Leuna und Pölitz ein weiterer Versuch unternommen, in dem die Breischlange auf niedriger Temperatur (22 mV) gehalten und überdies dem Teer 0,5 % elementaren Schwefels zugesetzt wurde. Letzterer Zusatz hatte in Leuna in Kleinversuchen zu einer weitgehenden Verhütung der Bildung von Eisensulfidkrusten im Vorheizler geführt.

Zunächst wurde versucht, mit derselben Ampèrezahl für die Ofenheizung auszukommen wie bei den früheren Versuchen mit heißem Vorheizler, um zu verhüten, daß die Ofenbedienung die im Luftbad weniger zugeführte Wärmemenge durch stärkere Außenbeheizung des Ofens ausglich und in der, wie sich herausstellte, nicht voll zutreffenden Annahme, daß diese Außenbeheizung den allergrößten Teil der Wärmeabstrahlung deckt. Die Manteltemperaturen lagen dabei aber wesentlich niedriger als früher und der Ofen war trotz radikaler Durchsatzverminderung und zeitweiligem Vorfahren des Vorheizlers auf 22,5 mV (434°) nicht mehr zum Anspringen zu bringen.

Diese Indifferenz des Brüxer Teeres trotz seines hohen Sauerstoffgehaltes erscheint bemerkenswert. Verantwortlich reicht die Aktivität des verwendeten alkalischen Eisenkontakts zur Reduktion der reichlich vorhandenen niedrig molekularen Phenole nicht genügend aus. Außerdem wird durch den hohen Mittelölgehalt des Teeres der Wasserstoffteildruck im Ofen etwas heruntergedrückt, was aber von nicht so großen Einfluß sein kann.

7 Deshalb würden nun die Heizmäntel maximal so hoch wie die Innentemperaturen des Ofens gefahren. Hierbei ergab sich eine Temperaturverteilung, die in der nachstehenden Tabelle mit der der ersten Versuche (Bilanz l c) und mit derjenigen verglichen ist, die sich bei der Verarbeitung des annähernd ebenso sauerstoffreichen Steinkohlenschwelteeres P 1376 eingestellt hatte.

Temperaturverteilung bei 600 atm

Bilanz Nr.		lb u. c	le u. f	Zum Vergleich P 1376 1)
Vorheizler	S ₄	mV 23,4	22,0	22,0
Übergang	M ₁	21,2	20,3	20,1
"	M ₄ u. M _{4a}	23,4	22,0	21,8
Flansche	E ₂	23,0	22,8	23,4
"	M ₅ u. M _{5a}	23,4	22,5	23,1
Heizkreis 1	E ₃	23,5	23,5	23,7
"	M ₆ u. M _{6a}	23,7	23,5	23,1
Heizkreis 2	E ₄	24,1	24,4	24,3
"	M ₇ u. M _{7a}	21,6	21,6	21,0
Heizkreis 3	E ₅	24,5	24,5	24,7
"	E ₆	24,4	24,4	24,5
"	M ₈ u. M _{8a}	23,4	23,9	23,5
Ampèreverbrauch	Flansche	8,7	15,9	8,6
	Heizkreis 1	7,7	7,9	7,6
	" 2	8,5	9,6	6,0
	" 3	8,4	7,2	6,4

Das Temperaturbild der Bilanzen lb und c mit hochgefahrenem Vorheizler und normaler Ofenbeheizung läßt erkennen, daß die Vorheizschlange schon erheblich verkrustet war, denn die Temperatur

1) Ofen 411 vom 10.7.40

fiel vom Element 3₄ des Vorheizers zum Ofen unten (E₂) scheinbar etwas ab. Bei den 4 Bilanzen 1e und f mit niedrig gefahrenem Vorheizer zeigen die Ampèreverbräuche, daß die Mantelheizung der Ofenflansche jetzt doppelt so hoch belastet werden mußte, um die - nun niedriger liegende - Innentemperatur des Ofens annähernd zu erreichen. Wenn auch die Möglichkeit besteht, daß die Isolation des Ofens in den Bilanzen 1e und f weniger wirksam war als die während der Bilanzen 1b und c - es war inzwischen ein anderer Ofen eingebaut worden - , so ist doch deutlich zu ersehen, daß ein großer Teil der vom Ofen unten abgestrahlten Wärme durch die Wärmetönung der Reaktion geliefert werden muß. Wie zu erwarten, war der Ofen bei niedrig gefahrenem Vorheizer unten etwas kälter, d.h. die Reaktion kam langsamer in Gang; möglicherweise war der Unterschied noch etwas größer, als er in den Zahlen zum Ausdruck kommt. Der Vergleich mit dem Steinkohlenschwelteer läßt dessen weitaus kräftigeres Anspringen erkennen.

Der Ampèreverbrauch des Luftbades am 10 Ltr-Ofen geht mit der Aufheiztemperatur, dem Durchsatz usw. nicht parallel, da die unkontrollierten Einflüsse der Isolation auf die Abstrahlung zu groß sind.

Bilanzmäßig stellten sich die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Ergebnisse ein, denen die Mittelwerte aus den ersten Versuchen gegenübergestellt sind:

Bilanz Nr.		1e	1f	1b-1d
Temperatur Vorheizer	°C	426	426	449
Ofen	°C	468	468	468
Kontakt Eisen-Grude alkal.	%	0,5	0,5	1,5
Schwefel	%	0,5	0,5	0
Schwerölrückführung		75:25	70:30	71,7:28,3
Teerdurchsatz		1,36	1,03	1,40
Bi- + Mi-Leistung gesamt		1,09	0,84	1,12
" " neu		0,48	0,33	0,50
Vergasung auf Bi+Mi gesamt	Verg.%	8,1	9,8	7,4
" " " neu	%	16,8	21,8	15,7
Schweröl über 350° im prakt. Ölgew.		9,2	1,9	7,8
Abschlammanfall a. Frischöl	%	4,9	13,1	9,7
Asphaltabbau	%	99,5	98,4	99,1

Die Bedingungen der neuen Versuche unterscheiden sich von den ersten demnach vor allem durch die Vorheizertemperatur und die Schwefelzugabe. Außerdem wurde die Menge des Eisen-Grude-Kontaktes heruntersgesetzt, da mit 0,5 % in Me ausreichende Ergebnisse erzielt worden waren. Da der bisher gefahrene Teer (vom 6.11.1941) auf-

gebraucht war, wurde eine neue Sendung (vom 20.2.1942) verwendet, die durch einen etwas höheren Mittelöl- und Asphaltgehalt ein wenig ungünstigere Eigenschaften besaß.

Bei gleicher Temperatur und annähernd gleichem Durchsatz wie bei den ersten Versuchen wurden fast dieselben Werte wie dort erhalten (Bilanz 1e). Nur die Vergasung war etwas höher, was wohl hauptsächlich auf die Verminderung der Eisenkontaktmenge zurückzuführen ist.

Zur Verringerung des Schwerölüberschusses wurde die Schwerölrückführung von 75:25 auf 70:30 vorgenommen, was bei gleichgehaltener Temperatur eine Durchsatzzurücknahme nötig machte.

Der angestrebte Zweck wurde erreicht, der Schwerölanteil im Ölgewinn sank von 9 auf 2 %. Die Leistung verminderte sich etwa entsprechend dem Durchsatz. Es wurde aber eine verhältnismäßig hohe Vergasung erhalten, was wiederum (s.S. 4) darauf hinweist, daß beim Brüxer Teer die Vergasung sehr stark von der Verweilzeit beeinflusst wird.

Der Versuch mußte wegen eines Defektes am Luftbad vorzeitig abgestellt werden. Nach einer Gesamtfahrzeit von immerhin 19 Tagen wurde die Vorheizschlange praktisch sauber gefunden, sodaß angenommen werden kann, daß sich durch Einhaltung einer Aufheiztemperatur von 22 mV und Schwefelzugabe die Vorheizerschwierigkeiten überwinden lassen.

Die Untersuchung der Öle zeigt ebenso wie die Bilanzwerte, daß die Hydrierbedingungen in den neuen Versuchen etwas schlechter waren und dafür mehr gespalten wurde. Das Schweröl hatte ein etwas höheres spez. Gewicht und einen geringen H-Gehalt, das Benzin mehr leichte Anteile und mehr Ungesättigte. Durch Entparaffinieren ließ sich der Stockpunkt des Schweröls, das 17 % Paraffin enthielt, von +36° auf +1° herunterdrücken. Das entparaffinierte Öl wäre mit einem spez. Gewicht von 1,04 als Heizölkomponente allenfalls noch brauchbar, nur die Viskosität lag noch zu hoch. Beim Mittelöl zeigte sich die stärkere Spaltung der neuen Fahrweise durch einen etwas höheren Gehalt an leichtsiedenden Anteilen, niedrigeren Stockpunkt und geringere Viskosität. Die Cetanzahl blieb unverändert.

II A Mit Originalteer (bei 250 atm)

Als Vorversuch für Brüx sollte die Verarbeitung bei niedrigem Druck geprüft werden. Wie bei den Versuchen 1e und 1f wurden je 0,5 % Eisen-Grude alkalisiert und Schwefel dem Teer zugegeben. Die Rückführung betrug:

Frischöl : Schweröl 70:30
Frischöl : Abschlamm 1:0,5 (also wie bisher).

Um den Druckeinfluß möglichst genau zu erfassen, wurden die Temperaturen der Ofenheizmäntel ungefähr so hoch gehalten, wie sie sich bei 600 atm eingestellt hatten. Trotzdem mußte die Vorheizertemperatur von anfänglich 425° auf zunächst 434° gesteigert werden, um eine Neuleistung von über 0,3 zu erzielen. Die wichtigsten Werte dieser Versuche sind nachstehend wiedergegeben:

Bilanz Nr.		2a	2b	2c	2d
Temperatur Schlange	°C	434	434	442	442
	°C	468	468	468	471
Frischöldurchsatz		0,95	0,92	0,98	0,85
Bi- + Mi-Leistung	gesamt	0,79	0,74	0,85	0,70
	neu	0,43	0,32	0,35	0,23
Vergasung	gesamt	11,6	9,5	9,5	11,6
	neu	19,2	19,8	20,2	28,8
Asphaltabbau	%	96,2	94,7	93,5	95,1
Abschlamm neu a. Frischöl	%	8,6	13,3	11,1	12,7
Frischöl - 350°	%	40	45	53	58
	s-Asphalt	%	15	11	12

Die Bilanzen 2a und 2b lassen im Vergleich zu 1e und 1f deutlich den Druckeinfluß bei gleicher Ofentemperatur erkennen. Es wird bei 250 gegenüber 600 atm eine geringere Leistung, eine höhere Vergasung und ein etwas niedrigerer Asphaltabbau erhalten. Letzterer führt zu einer geringen Senkung der Schwelausbeuten, die aber den Rückstands-aufarbeitungsbetrieb noch nicht gefährdet. Der bei 250 atm niedrigere Durchsatz bewirkt den Anfall eines leichteren, mehr Paraffinkohlenwasserstoff enthaltenden Benzins von geringerer Klopffzahl (72 gegen 75). Auch das entphenolierte Mittelöl ist leichter und dem Anilinpunkt nach wasserstoffreicher. Von größerem Einfluß ist die Druckverminderung auf die Phenolreduktion, da der Phenolgehalt im Benzin gleich geblieben und im Mittelöl gestiegen ist. Der auch bei der Verarbeitung anderer Rohstoffe beobachtete größere H₂-Gehalt der im Ofen dampfförmigen Öle bei niedrigem Druck und Durchsatz ist aus der höheren Cetanzahl des entphenolierten Mittelöls (32 gegen 24) zu erkennen. Das Abstreifer-Schweröl hatte ein höheres spezifisches Gewicht, eine höhere Viskosität und ein wenig mehr Vakuumrückstand. Die Paraffingehaltswerte zeigen, daß der niedrige Druck die Paraffinspaltung begünstigt. Die Viskosität des Schweröls nahm durch das Entparaffinieren erheblich zu.

Bezüglich der Zusammensetzung der Vergasung ist kein Einfluß des Druckes zu sehen. Möglicherweise ist bei 250 atm der iso-Butan-gehalt des Butans etwas größer.

Die weitere Erhöhung der Vorheizertemperatur um 8° auf 442° (Versuch 2c) ließ bei gleichbleibender Ofentemperatur eine Steigerung des Durchsatzes um 6 % zu. Während die Leistung entsprechend zunahm, ging der Asphaltabbau etwas zurück. Dies zeigt übereinstimmend mit früheren Befunden aus anderen Rohstoffen, daß mit der Vorheizertemperatur der Asphaltabbau nicht entscheidend beeinflusst werden kann, für ihn ist neben dem Durchsatz vor allem die Ofentemperatur maßgeblich. Die Vergasung änderte sich nicht wesentlich; wahrscheinlich wurde der günstige Effekt der Durchsatz-erhöhung durch die Steigerung der Vorheizertemperatur und den größeren Mittelölgehalt der Teerprobe kompensiert.

Beim Weiterfahren (2d) trat eine Verschlechterung der Ofenleistung ein, die trotz Steigerung der Ofentemperatur auf 471° eine Zurücknahme des Durchsatzes nötig machte. Diese Verschlechterung läßt sich damit erklären, daß der nun gefahrene Teer ungünstigere Eigenschaften hatte, da er der Analyse nach einen besonders hohen Asphalt- und Mittelölgehalt aufwies (s. Tabelle 2). So ergab sich eine besonders ungünstige Neuleistung und Vergasung auf Neuleistung. Der hohe Gehalt des Teeres an a-Mittelöl ließ ein phenolreicheres Benzin anfallen. Der nach spezifischem Gewicht und Anilinpunkt geringere H-Gehalt führte indessen hier zu keiner Änderung des Klopfwertes. Auch das Schweröl wies ein höheres spezifisches Gewicht auf. Die bei der Temperaturerhöhung zu erwartende Steigerung der Paraffinspaltung ist aus den Paraffinbestimmungen erkennbar.

II B Mit geschleudertem Teer bei 250 atm

Weitere Versuche wurden mit geschleudertem Teer unternommen, da im Großbetrieb Braunkohlenteer zur Entwässerung geschleudert wird, und da auch die Kleinversuche in Leuna mit geschleudertem Teer durchgeführt worden waren. Eine Entschung des Teeres war durch das Schleudern nicht zu erreichen. Zwar bestand das herausgeschleuderte Feste zu über 50 % aus anorganischen Stoffen, doch nahm der Teer bei der Erhitzung erneut Eisen auf, sodaß der Aschegehalt des Schleuderöls eher höher war als der des unbehandelten Teeres. Auch die übrigen Eigenschaften hatten sich kaum geändert.

Nach dem Wiederauffahren wurden mit dem geschleuderten Teer und Schwerölrückführung 75:25 folgende Werte erhalten:

Bilanz Nr.		2e	2f
Eisen auf Leuna-Grude alkal.	%	0,5	0
" " Brüxer Grude "	"	0	0,5
Schwefel	"	0,5	0,5
Temperatur Vorheiz	°C	442	442
Ofen	°C	458	468
Teerdurchsatz		0,93	0,95
Leistung gesamt		0,78	0,81
" neu		0,36	0,41
Schweröl im Ölgewinn	%	4,1	4,3
Vergasung gesamt	"	8,7	7,7
" neu	"	17,3	14,1
Asphaltabbau	"	96,9	97,8
			5,5

In der Leistung ergibt der geschleuderte Teer etwa die gleichen Ergebnisse wie der unvorbehandelte. Indessen sind wohl durch das Schleudern Stoffe entfernt worden, die die Vergasung und den Asphaltabbau ungünstig beeinflussen bzw. den Kontakt besonders schnell schädigen. Möglicherweise hat durch die drucklose Erhitzung eine geringe Ausfällung der unangenehmsten Asphalte stattgefunden.

Der mit Brüker Grude hergestellte Kontakt, der nach Leerschlammen des Ofens geprüft wurde, schien eher ein wenig besser zu sein als die Leunaer Grude, doch sind die Unterschiede z.T. durch einen niedrigeren Mittelölgehalt des Teeres vorgetäuscht.

In diesen letzten Versuchen hatte die Breischlange nach 13 Tagen Fahrzeit bereits 28 % ihres Anfangsvolumens verloren. Wie sich daraus zeigt, begibt man sich beim Überschreiten einer Aufheiztemperatur von rund 450° auch mit Schwefelzugabe bereits in das Gefahrengbiet.

In den Versuchen bei 250 atm (2a-b) stellten sich am Ofen die in der nachstehenden Tabelle festgehaltenen Temperaturverhältnisse ein.

Temperaturverteilung bei 250 atm
Temperaturen in mV

Vorheizer	S ₄		22,5
Übergang	M ₁		21,9
"	M ₄ u. M _{4a}		22,3
Flansche	E ₂		23,5
"	M ₅ u. M _{5a}		23,5
Heizkreis 1	E ₃		23,5
"	M ₆ u. M _{6a}		24,5
Heizkreis 2	M ₄		24,0
"	M ₇ u. M _{7a}		24,5
Heizkreis 3	E ₅		24,5
"	E ₆		24,4
"	M ₈ u. M _{8a}		24,4
Ampereverbrauch	Flansche		11
	Heizkreis 1		9
	" 2		9,8
	" 3		8,8

Wie der Vergleich mit den Werten bei 600 atm (S. 6) erkennen läßt, mußten die Ofenheizmäntel bei 250 atm der niedrigeren Wärmetönung wegen höher gefahren werden. Daß sie im oberen Teil dieselbe Temperatur wie der Ofen innen erhalten mußten, ist als Hinweis dafür zu werten, daß es im Großen schon nicht mehr leicht sein muß, bei 250 atm den letzten Ofen noch auf Temperatur zu halten. Ähnliche Temperaturbilder hatten sich bei den Versuchen zur extrahierenden Hydrierung von Steinkohle ergeben.

III Mit bis 325° getopptem Teer bei 600 atm

Im Anschluß an die ersten Versuche zur Verarbeitung des Originalteeres bei 600 atm wurde ein Teerrückstand hydriert, der in einer Destillierblase durch Abfahren bis 325° hergestellt worden war. Es sollte vor allem festgestellt werden, ob sich der getoppte Teer in der Vorheizung besser verhält als der Originalteer. Der Rückstand enthielt im Mittel noch 26 % Mittelöl - 350°, außerdem 7 % Benzolfestes und 19 % s-Asphalt. Durch das Toppen war eine Neubildung von Festem und von Asphalt eingetreten. Außerdem hatte der Teer etwas Asche zusätzlich aufgenommen.

Gefahren wurde mit 1,5 % Eisen-Grude-Kontakt, Schwerölrückführung 70:30 und hochgefahrenem Vorheizzer (451°). Die Abschlammrückführung 1:0,5, die bei der Verarbeitung des Originalteeres angewendet worden war, um der Gefahr der Vorheizeraustrocknung zu begegnen, wurde hier beibehalten, um den Ofen bei höherer Temperatur beherrschen zu können. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Bilanz Nr.		3a	3b	3c
Ofentemperatur	°C	476	476	476
Eisen auf Leunaer Grude alkal.	%	1,5	1,5	0
" " Brüker " "	"	0	0	1,5
Frischöldurchsatz		0,82	0,80	0,76
Leistung - 350° gesamt		0,67	0,66	0,54
" - 350° neu		0,43	0,54	0,44
Schweröl über 350° im Ölgewinn	%	2,4	0,9	-0,2
Vergasung gesamt	%	11,2	12,0	12,8
" neu	%	18,5	14,9	17,5
Asphaltabbau	%	98,0	99,5	97,7
Abschlammanfall a. Frischöl	%	15,2	6,2	14,0

Die Werte lassen im Vergleich zu denen der Versuche 1b-c erkennen, daß das Herausnehmen der Hälfte des Mittelöles durch Toppen in Bezug auf die Mittelölneubildung noch keinen erkennbaren Vorteil eingebracht hat.

Der Hauptvorteil des getoppten Teeres zeigt sich in der Vorheizung, die trotz hoher Temperatur und ohne Schwefelzusatz weniger verkrustet war als bei dem Originalteer. Immerhin war auch bei diesen Versuchen der Vorheizzer noch nicht genügend gesichert.

Der auf Basis von Brüker Flugstaub hergestellte Kontakt ergab in diesem Fall (3c) eindeutig etwas schlechtere Werte als die Grude von Leuna. Die Unterschiede waren aber so gering, daß sie vermutlich durch besondere Behandlung des Kontaktes ausgeglichen werden könnten.