

Tabelle 2: Dehydrierende Spaltung

Kontakt Ausgangsöl	7935				
	P 1338 Druckdestillat - 350 v. 28.6.	P 1433 Dr.- Dest. -350 v. 28.6.	P 1338 Dr.- Dest. >350 B-M'Ol 200- 350° v. 02. 303/II v. 14.-20.7.	P 1433 Dr.- Dest. -350 v. 28.6.	P 1433 Dr.- Dest. -350 v. 28.6.
Ofen Datum 1941	303/II 21.7. 18-1h	22.7. 17-19h	26.7. 17-24h	29.7. 9-16h	3.8. 11-18h
Druck atm	25	50	---	---	---
Temperatur mV	25	---	---	---	---
Durchsatz kg/Ltr. x Std.	0,5	---	---	---	---
obn Gas/kg Öl	2	---	---	---	---
Kontaktperiode (Regen.)	25	26	28	29	32
Betriebsstunden	8	---	---	---	---
Spez. Gew. Anfall	0,841	0,804	0,776	0,851	0,832
Gew. % Bensa - 140°	17,6	30,4	33,4	30,0	32,0
" 140-200°	14,7	16,7	17,6	---	---
M'Ol 200-350°	53,7	33,2	32,0	62,0	55,5
Gas C ₁ - C ₄	12,5	18,5	16,5	7,0	11,3
Koke	(1,4) ¹⁾	(1,1)	(0,5) ¹⁾	(1,0) ¹⁾	1,2
Gesamtanfall/Binspr. V + Koke/V + Koke + Bi - 200°	~0,94 30,1	0,95 32,1	0,845 25,0	1,015 21,0	0,99 28,1
Anilinpunkt I					34 AP. II 70
A.P. - 170 170-200	(siehe große Unters.)	(siehe große Unters.)	(siehe große Unters.)	+ 38,5 + 26 (siehe große Unters.)	40 29,5
Siedebegi. °C					61
70					---
100					7,5
120					12
150					19
170					25,5
200					35,5
250					62
300					86
325					91
Endpunkt °C					345/96,5
% C ₁					---
% H					---

1) geschätzt
2) aus der Siedekurve des Abstreifers.

Dehydrierende Spaltung der Mittelfraktionen.

206

P 1338 Dr.- Dest. >350 v. 28.6.		P 1433 Dr.- Dest. -350 v. 28.6.		6752 P 1338 Dr.- Dest. -350 v. 28.6.		P 1433 Dr.- Dest. -350 v. 28.6.		7846 P 1338 Dr.- Dest. -350 v. 28.6.	
21.7. 17-24h	3.8. 11-18h	31.7. 18-1h	1.8. 15-22h	3.8. 10-21h	3./4.8. 12-9h	4.8. 10-21h	308/III 11.8. 15-20h		
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
---	---	---	---	25	25,7	26,5	25	---	---
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
28	29	32	2	3	5	---	4	---	---
---	---	---	---	12	12	12	8	---	---
0,776	0,851	0,832	0,837	0,804	0,806	0,812	0,820	0,820	---
33,4 } 17,6 } 2,0 } 16,5 } 0,5) ¹⁾	30,0 62,0 7,0 (1,0) ¹⁾	32,0 55,5 11,3 1,2	28,9 58,8 11,3 (1,0) ¹⁾	31,4 51,3 15,2 1,6	25,4 2) 59,4 2) 14,6	18,8 2) 70,6 2) 10 1) 0,6	21,4 2) 67,6 2) 10,4	39,5 44,0 14,6 1,9	---
0,845	1,015	0,99	0,97	0,935	0,945	~1,0	1,03	0,945	---
30,0	21,0	28,1	29,9	34,5	37,0	(36,0)	34,0	29,5	---
	34 AP. II 70	39	49,5	49,5	+ 52,5 >200 58	+ 57,5 -200 58,0 >200 60,0	+ 53,5 -200 37,0 >200 58,5	---	---
	40 29,5 61 ---	32,2 25,3 46 3	32,5 29,0 35 7	32,5 29,0 35 7	---	100	52	(siehe große Unters.)	---
	7,5 12 19 25,5 35,5 62 86 91	8 12 18 21,5 29 49,5 72 89	14 17,5 23,5 27 38 60,5 86 93	14 17,5 23,5 27 38 60,5 86 93	3 7 10 15,5 20,5 30 54,5 81,5 91	---	1,5 4,5 7,5 11 15 24 50 82 97	---	---
	345/96,5	360/96,5	345/97,5	356/95	335/98	327/98	---	---	---
	---	86,9 12,22	87,08 13,0	---	---	---	---	---	---

Tabelle 3: Große Untersuchungen zu Tabelle 2.

Ofen Datum 1941	303/II 21.7. - 18 - 1h	22.7. - 11 - 19h	26.7. - 17-24h
Kontakt Ausgangsöl	7935 P 1338 Druckdestillat - 350 vom 28. 6. 41	---	P 1450 Druck- destill - 350 v. 28. 6. 41
Bensin bzw. Leicht- bensin	---	---	---

Tabelle 3: Große Untersuchungen zu Tabelle 2.

Ofen	303/II			---			---	
Datum 1941	21.7.	18 - 1 ^h		22.7.	11 - 19 ^h		26.7.	17-24 ^h
Kontakt	7935			---			---	
Ausgangsöl	P 1338 Druckdestillat - 350 vom 28. 6. 41			---			P 1450 Druck- destill - 350 v. 28. 6. 41	
Benzin bzw. Leicht-								
bensin								
Siedegrenzen	- 140	140/200	-200 (geschätzt)	- 140	140-200	200 (geschätzt)	- 140	- 200
Gew.% v.fl.Anfall	20,3	17,2	37,5	38,9	20,8	58,8	40,2	61,4
Spez. Gew. 20°	0,702	0,812	0,752	0,697	0,821	0,741	0,694	0,792
A.P. I	48,2	17,5	37	37	9,5	34	53	44,5
" " II	62,5	69,2	65,5	62,3	70	65	---	65,5
Zusammensetzung								
Paraffine	60,0	27,0	45	59,0	24,5	46,5	---	62,0
Naphthene	20,0	15,0	18	20,5	12,0	17,5	---	11,0
Aromaten	17,0	51,0	32,5	18,0	57,5	32	---	24,0
Ungesättigte	3,0	7,0	4,5	2,5	6,0	4	---	3,0
Jodzahl	22,4	18,0	20	4,6	3,9	4,3	---	3,7
% O	85,21	87,22	86,13	85,96	88,17	86,74	---	86,0
% H	14,71	12,52	13,70	14,30	11,61	13,34	---	14,23
Oktanzahl M.M.	74,9	68,5	72	73,8	72,9	73,5	69,7	67,5
M.M. + 0,12% Pb	88,6	79,5	---	92,0	81,4	---	---	---
Siedebeginn °C	38	145	40	33	148	35	32	32
% - 60	12,5	---	4	18,5	---	8	21,8	10,8
70	24,5	---	10	30	---	14	32,8	17,8
80	38,5	---	17	42,5	---	24	41,8	25
100	67	---	32	66,5	---	35	66	39
120	89	---	45	84	---	54	85	52,8
150	---	1,5	57	---	1	66	---	72,7
170	---	60	85	---	61	88	---	86,5
200	---	96	98	---	96	98	---	97,5
Endpunkt °C	143/97	205/98	205	143/94,5	206/99	205	140/95,5	200
Rückstand	> 200			> 200			> 200	
Gew.% v. fl. Anfall		62,5			41,3			38,6
Spez. Gew. 20°		0,906			0,920			0,864
A.P.		+ 30			+ 14,5			+ 41,2
% O		89,26			89,61			88,05
% H		11,01			10,23			12,01
Oktanzahl		26,8			21,8			---
Viskosität 20°		---			---			1,26
Stockpunkt °C		---			---			- 36
Siedebeginn °C		220			215			209
% - 225		1			9,5			18,7
250		28,7			42,8			55
275		55			67			78,8
300		74			82			91
325		86			91			96,5
350		92,5			96			---
Endpunkt °C		360 / 97			360 / 98			350 / 98

207

rsuchungen zu Tabelle 2.

11 - 19 ^h	26.7. 17-24 ^h	29.7. 9-16 ^h	3.8. 11-16 ^h	308/I 31.7. 18-1 ^h 6752	1.8. 15-22 ^h	3./4.8. 10-21 ^h	308/III 11.8. 13-20 ^h 7845
	P 1450 Druck- destill - 350 v. 28. 6. 41	P 1338 Dr.-Dest. -350 B- M'01	P 1433 Dr.-Dest. -350 v.28.6.	P 1338 Dr.-Dest. -350 v.28.6.	P 1450 Dr.-Dest. -350 v.28.6.		P 1338 Dr.-Dest. -350 v.28.6.

rechnungen zu Tabelle 2.

11 - 19h		26.7. 17-24h	29.7. 9-16h	3.8. 11-18h	308/I 31.7. 18-1h 6752	1.8. 15-22h	3./4.8. 10-21h	308/III 11.8. 13-20h 7845		
P 1450 Druckdestillat - 350 v. 28. 6. 41		P 1338 Dr.-Dest. -350 B-M'01		P 1433 Dr.-Dest. -350 v.28.6.	P 1338 Dr.-Dest. -350 v.28.6.	P 1450 Dr.-Dest. -350 v.28.6.	P 1338 Dr.-Dest. -350 v.28.6.			
140-200	200 (geschätzt)	- 140	- 200	- 200	- 200	- 200	-140	- 170	- 200	
20,8 0,821 9,5 70	58,8 0,741 34 65	40,2 0,694 53	61,4 0,792 44,5 65,5	52,6 0,752 34 67	36,6 0,758 37,2 62	33,1 0,760 31,2 65	38,4 0,745 31,5 65,5	15,8 0,702 40,5 65,5	22,3 0,728 36 66	47,5 0,752 36 65
24,5 12,0 9	46,5 17,5	---	62,0 11,0 24,0 3,0	56,0 6,0 35,5 (2,5)	50,0 19,5 27,5 (3,0)	48,0 10,0 36,0 6,0	51,0 9,0 35,5 4,5	53,0 9,5 27,5 10,0	50,5 7,5 32,5 9,5	55,0 11,0 32,0 2,0
8 11,0	---	---	3,7 86,0 14,23	3,4 ---	4,2 86,33 13,85	---	42,6 86,58 13,52	98,6 ---	87,4 85,73 14,01	6,2 ---
72,9 81,4 148	73,5 ---	69,7 ---	67,5 ---	66,1 ---	63,8 ---	---	---	73,8 87,4	74,1 84,0	72,5 87,5
148 ---	35 8	32 21,8	32 10,8	35 5	51 2	32 8,5	32 11	28 23,5	31 13	42 3,8
---	14	32,8	17,8	9	4,5	14	17	32,5	21	7
---	24	41,8	25	14	9,5	18	24	42,5	28	13
---	35	66	39	24	23	29	35	66	43,5	27
---	54	85	52,8	35	36	41	44,5	83	60	40,5
1	66	---	72,7	56	59	60	62	---	83,5	64,8
61	88	---	86,5	75	78,8	75	81,5	---	94	82,5
96	98	---	97,5	95,5	98,8	96	95	---	---	97
5.206/99	205	140/95,5	200	204/97	200	205/98	205/97	144/96	175/97	203/98,5
200		>200	>200	>200	>200	>200	>200	>170	>200	
41,3 0,920 + 14,5 89,61 10,23 21,8		38,6 0,864 + 41,2 88,05 12,01	67,4	63,4 0,890 + 31,8 88,42 11,33 24,0 1,320 _B	66,9 0,884 + 45,5 88,42 11,33 24,0 1,320 _B	61,4 0,847 + 59 87,08 13,04 46,0	77,2 0,838 + 60 87,08 13,04 46,0	52,7 0,899 + 23,2		
215 9,5 42 67 81 91 96		209 18,7 55 78,8 91 96,5		< -38 223 41 66 84 93 98	< -38 224 20 47 69 85 92	223 15 32 61 81 91 97,5	175 15 40 64 81,5 93	215 7 47 69 83 91,8 97		
/ 98		330/ 98		350	360/36,5	350	338 / 97,5	350		

Tabelle 4: Dehydrierende Spaltung der Schwerölfraktion

Kontakt Ausgangsöl	7935 P 1338 Druckdestillat >350° v. 28. 6. 41								
Ofen Datum 1941	303/II 7.7. 14-23h	12.7. 17-19h	14.7. 14-21h	15./16.7. 18-9h	17./18.7. 23-6h	19.7. 10-17h	18-5h	20.7. 6-17h	
Druck atm	50	---	---	---	---	---	---	---	---
Temperatur mV	25	---	---	---	---	23	24	25	---
Durchsatz kg/Ltr. x Std.	0,5	---	---	---	---	---	---	---	---
abm Gas/kg Öl	2	---	---	---	---	---	---	---	---
Kontaktperiode (Regen.)	19	20	21	22	23	24	---	---	---
Betriebsstunden	8	8	8	16	8	8	12	12	---
Gew. % Benzin -200°	32,0 ²⁾	25,6	27,1 ²⁾	28,0 ²⁾	31,7	18,9 ²⁾	18,2	20,2 ²⁾	---
M'01 - 350°	35,9	37,7	39,3	37,5	36,6	35,1	35,6	33,6	---
R'stand-350°	21,0	27,0	22,3	22,7	19,1	42,6	40,2	38,1	---
Gas C ₁ -C ₄	10,2	7,7	10,0	12,2/ 9,15 ¹⁾	12,5	~3,0	5,6	7-8	---
Koks	0,9	2,0	0,9	(1 ?)	0,6	---	0,4	---	---
Gesamtanfall/Einspritzung	0,92	0,98	0,965	0,98/ 1,025 ¹⁾	1,01	0,91	0,97	1,00	---
V % Koks/V + Koks + B1	25,7	27,5	28,7	29,5	29,2	15,3	24,8	~28	---
Spez. Gew. 20° C Benzin - 200°	0,845	0,855	0,851	0,851	0,845	0,867	0,871	0,871	---
Spez. Gew. 20° C	0,750	---	0,748	0,741	---	0,738	---	0,737	---

Tabelle 4: Dehydrierende Spaltung der Schwerölfrak

Kontakt Ausgangsöl		7935 P 1338 Druckdestillat >350° v. 28. 6. 41							
Ofen	303/II	--	--	--	--	--	--	--	--
Datum 1941	7.7. 14-23h	12.7. 17-19h	14.7. 14-21h	15./16.7. 18-9h	17./18.7. 23-6h	19.7. 10-17h	18-5h	20.7. 6-17h	
Druck atm	50	--	--	--	--	--	--	--	--
Temperatur mV	25	--	--	--	--	23	24	25	
Durchsatz kg/Ltr. x Std.	0,5	--	--	--	--	--	--	--	--
cbm Gas/kg Öl	2	--	--	--	--	--	--	--	--
Kontaktperiode (Reagen.)	19	20	21	22	23	24	--	--	
Betriebsstunden	8	8	8	16	8	8	12	12	
Gew. % Benzin -200°	32,0 ²⁾	25,6	27,1 ²⁾	28,0 ²⁾	31,7	18,9 ²⁾	18,2	20,2 ²⁾	
M Öl - 350°	35,9	37,7	39,3	37,5	36,6	35,1	35,6	33,6	
Rückstand -350°	21,0	27,0	22,3	22,7	19,1	42,6	40,2	38,1	
Gas O ₁ -O ₄	10,2	7,7	10,0	12,2/ 9,151)	12,0	~3,0	5,6	7-8	
Koks	0,9	2,0	0,9	(1?)	0,6		0,4		
Gesamtanfall/Ein- spritzung	0,92	0,98	0,965	0,98/ 1,0251)	1,01	0,91	0,97	1,00	
V % Koks/V + Koks + Bi	25,7	27,5	28,7	29,5	29,2	15,3	24,8	~28	
Spez. Gew. 20°	0,845	0,855	0,851	0,851	0,845	0,867	0,871	0,871	
Benzin - 200°									
Spez. Gew. 20°	0,750		0,748	0,741		0,738		0,737	
A.P.	+ 43,9		+ 46,0	+ 45,8		+ 48,1		+ 47,2	
A.P. - 170	--	(s. gr. Unters.)	--	--	(s. gr. Unters.)	--	(s. gr. Unters.)	--	
A.P. 170-200	--		--	--		--		--	
Mittelöl 250-350									
Spez. Gew. 20°	0,871		0,874	0,880		0,868		0,873	
A.P.	+ 43,1		+ 41,4	+ 38,2		+ 47,1		+ 44,1	
Rückstand >350									
Spez. Gew. 50°	--		0,937	0,941		0,905		0,923	
Gesamtanfall Siedep.	65	60	62	56	42	59	57	55	
% - 180	--	17,6	19,6	21,6	26,3	11,7	10,8	13,2	
% - 200	31,5	22,0	25,9	27,6	31,9	14,6	14,0	17,0	
% - 325	--	59,1	65,7	65,6	68,2	44,7	46,5	47,5	
% - 350	78,6	71,0	77,2	76,5	77,8	57,6	59,5	60,4	
% C									
% H									
Bemerkungen			+ 0,5% Xylohexa- fluorid	+1% Xylohexa- fluorid	hexafluorid bei 23 mV		1,7% Paraffin i. Anfall		

Anmerkungen s. unter Tab. 5.

Die Spaltung der Schwerölfractionen

208

		P 1450 Druckdest. >350° v. 28.6.					Anfall 303/II v. 14.- 20.7. >350 (aus P 1338 Dr.-Dest. >350	P 1433 Dr.-Dest. >350 v. 28.6.	P 1338 Dr.-Dest. -350 + >350 v. 28.6. 1:1	6752 P 1338 Dr.-Dest. >350 v. 28.6.	P 1450 Dr.-Dest. >350 v. 28.6.	7846 P 1338 Dr.-Dest. >350 v. 28.6.
18.7. h	19.7. 10-17h	18-5h	20.7. 6-17h	23.7. 14-21h	23./24. 22-9h	7. 24.7. 10-19h	30.7. 12-19h	1.8. 12-19h	4.8. 11-18h	308/I 29.7. 11-16h	2.8. 12-19h	308/III 12.8. 13-20h
		24	25	23	24	25	25					
		12	12	27 8	12	12	30 12	31 8	33 8	1 6	4 8	5 8
18,9 ²⁾	18,2	20,2 ²⁾	18,1 ²⁾	16,0	19,2 ²⁾	16,0	30,2	29,2 ²⁾	29,0 ²⁾	20,7	34,7	
35,1	35,6	33,6	34,2	36,4	28,5	37,8	35,4	50,7	31,3	32,6	45,6	
	40,2	38,1	42,4	41,0	41,0	37,5	19,8	10,2	21,6	34,2	5,2	
	5,6	7-8	4,5	5,6	10,3	7,5	12,6	8,5	15,1	10,0	12,4	
	0,4		(1,0)	(1,0)	(1,0)	1,2	2,0	1,4	(2,0)	2,5	(2 ?)	
0,91	0,97	1,00	0,96	~1,0	~1,06	0,945	1,04	1,02	~0,8	0,92	~0,95	
18,1	24,8	~28	22,6	29,2	37,0	35,2	32,6	25,3	37,0	37,3	~30	
		0,871	0,852	0,855		0,902	0,851	0,841	0,877	0,853	0,831	
		0,737 + 47,2	0,741 + 48,1			(s. gr. Unters.) + 48,4		0,754 + 42,8	0,780 + 22,8		(s. gr. Unters.) + 40,3	
	(s. gr. Unters.)					+ 39	+ 48,6	+ 46,0			+ 27,7	+ 45,5
							+ 38	+ 36,6				+ 34,4
0,868 + 47,1		0,873 + 44,1	0,861 + 58,1					0,870 + 39,1	0,911 + 18,8			
0,05	57	0,923 55	0,872 64			60	41		0,947 49			
	10,8	13,2	11,1			11,2	25,1	58	23,0	48		
	14,0	17,0	14,2			15,9	30,5	21,2	29,1	17,1	36,3	
	44,7	46,5	40,8			49,4	68,7	28,0	67,3	20,2	36,3	
	57,6	60,4	57,0			63,4	79,3	83,4	76,0	47,7		
								91,0		60,8	93,9	

1,
Pa
1.

		Dest. >350 v. 28.6.		Bi - 140	Bi - 200
Benzin - 200° (mit NaOH gewaschen)					
Gew. % vom flüss. Anfall		26,6	36,6	8,9	18,5
Spez. Gewicht / 20°		0,745	0,738	0,706	0,747
A.P. I		45,8	44,2	52,1	46,8
A.P. II		65,1	64,8	63,1	65,4
Zusammensetzung:					
Gew. %					
Paraffine		61,0	60,0	65,5	66
Naphthene		12,0	12,5	19,5	12
Aromaten		22,5	23,0	10,5	17,5
Ungesättigte		(4,5)	(4,5)	4,5	4,5
Jodzahl			20,4		44,2
% C		86,04 ⁺	86,21		85,57
% H		14,21	13,97		14,48
Oktanzahl		54,7	66,5		
Res.-Meth.		52,0	61,7		
Mot.-Meth.				60	57
Siedebeginn °C				44	51
% - 60		1,5	7	6	1,5
% - 70		4,5	11,5	15,5	4
% - 80		9,5	17	27	8
% - 100		22,5	30,5	56	20
% - 120		37	44	82	35,5
% - 150		62	68	97	64
% - 170		79,5	82		81
% - 200		96	95		97
Endpunkt °C		200	200	150	204/98,5
Mittelöl 200-350°					
Gew. % vom flüss. Anfall		42,6	41,6		38,3
Spez. Gew. 20°		0,878	0,894		0,881
A.P.		44,3	33,7		46
% C			88,55		87,89
% H			11,29		11,85
Cetanzahl		39,8	31		36,5
Viskosität bei 20°E		1,37	1,35		1,42
bei 38°E		1,26	1,25		1,28
Stockpunkt °C		- 24			- 24
Trübungspunkt		- 16			
Jodzahl					
Siedebeginn °C					
% - 250		220	217		218
% - 325		20,1	23,1		15,6
% - 350		88,2	88		85,7
		98,6	98,3		98,5
Rückstand >350°					
Gew. % vom flüss. Anfall		30,7	21,8		43,2
Spez. Gewicht 50°		0,930	0,954		0,914
% C			89,05		87,34
% H			9,82		11,13
Viskosität bei 50°E		2,8			2,84
" 80°E		1,5			1,53
Stockpunkt °C		+ 20			+ 17
Kokstest		0,32			0,26
Flammpunkt °C		195	198		194
n-Asphalt		0,5			0,5
Bemerkungen		+) 0,034% S nach Fluorierung des Kont. 0,010% N			

Zu Tab.4.

- 1) 1. und 2. 8 Stunden.
- 2) Aus der Abstreifersiedekurve berechnet unter Berücksichtigung des Unterschiedes in der Anordnung, wie er sich im Mittel aus den Versuchen mit Kolonnensystem ergibt. Die Benzinfraction etwa 4 % zu klein, der Rückstand 2 % zu klein, die Mittelöl

210

Tabelle 6: Chemischer Wasserstoffverbrauch.

		Mittelölversuche					
Ofen		303/II	-	-	-	308/I	-
Datum 1941		21.7.	22.7.	26.7.	3.8.	31.7.	1.8.
Druck atm		25	50	-	-	-	-
Temperatur mV		25	-	-	-	-	-
<u>Ausgangsöl</u>		P 1338 Dr.-Dest. -350	-	P 1450 Dr.-Dest. -350	P 1433 Dr.-Dest. -350	P 1338 Dr.-Dest. -350	P 1450 Dr.-Dest. -350
% C		85,99	-	86,70	85,93	85,99	86,70
% H		12,28	-	13,49	12,50	12,28	13,49
g H disp. auf 100 g C		14,1	-	15,2	4,3	14,1	15,3
<hr/>							
<u>Gew.% vom Gesamtanfall</u>							
Gas ¹⁾		11,0	17,0	15,0	11,3	11,1	15,8
flüss. Anfall ²⁾		87,6	81,9	84,5	87,5	87,9	82,6
Koks		1,4	1,1	0,5	1,2	1,0	1,6
Gas ¹⁾ mittleres	% C	2,4	2,5	2,6	2,0	2,2	2,4
flüss. Anfall ²⁾	% C	88,15	87,95	86,70	87,65	86,90	87,08
	% H	11,95	12,05	13,30	12,35	12,22	13,00
<hr/>							
<u>Gewichts % vom Gesamtanfall</u>							
C in Gas		8,91	13,80	12,20	9,04	8,94	12,80
C in flüss. Anfall		77,20	72,00	73,14	76,66	76,24	72,00
C in Koks ³⁾		1,29	1,01	0,46	1,10	0,92	1,47
Gesamt-C		87,4	86,8	85,8	86,8	86,1	86,3
Gesamt-H		12,6	13,2	14,2	13,2	13,4	13,7
Gesamt-H auf 100° C		14,4	15,2	16,5	15,2	16,15	15,9
g H-Verbrauch für 100 g C		0,3	1,1	1,2	0,9	2,05	0,6
<hr/>							
H ₂ -Verbrauch	Ltr/kg Einspr.	30	115	125	95	210	60

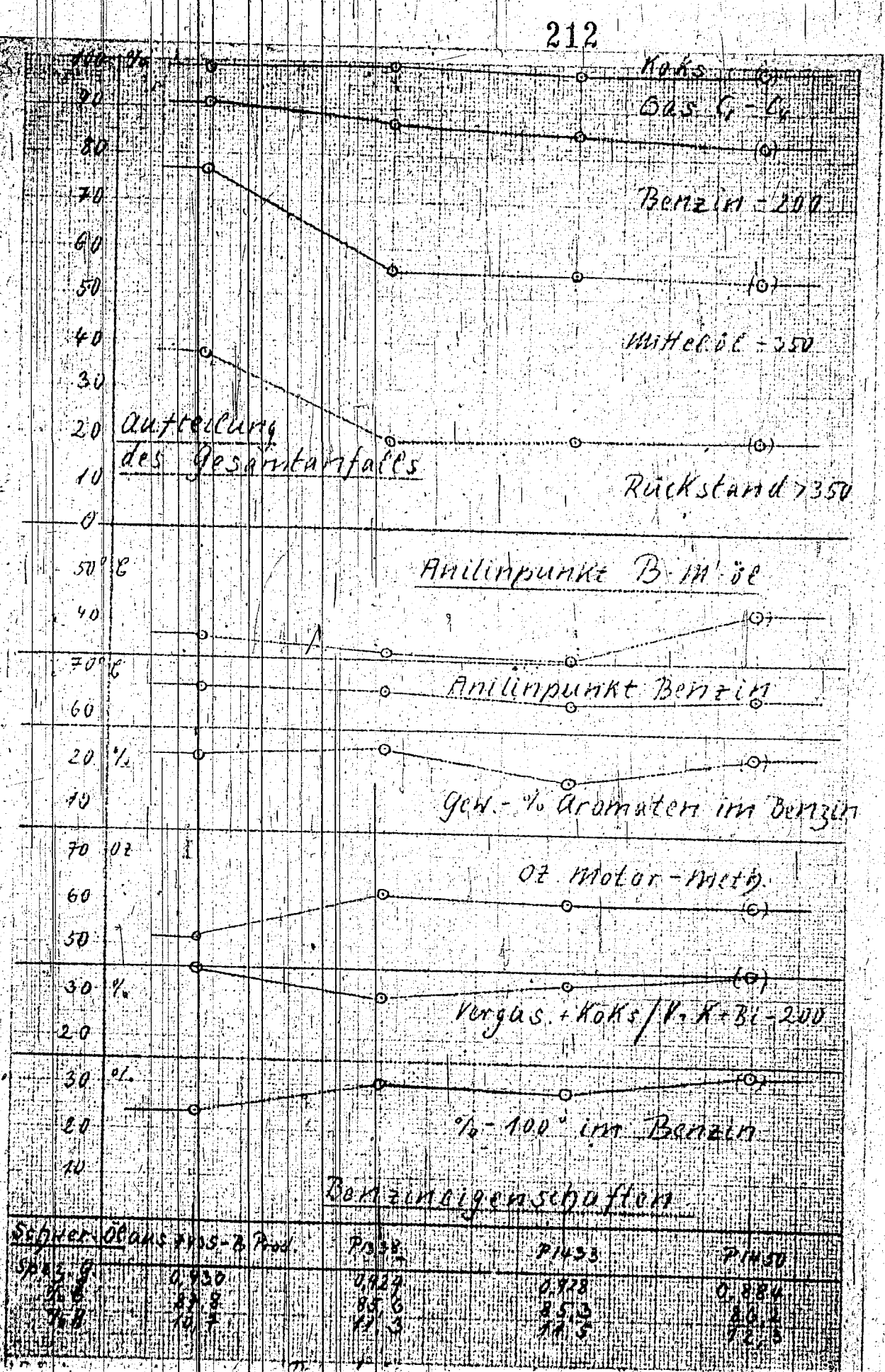
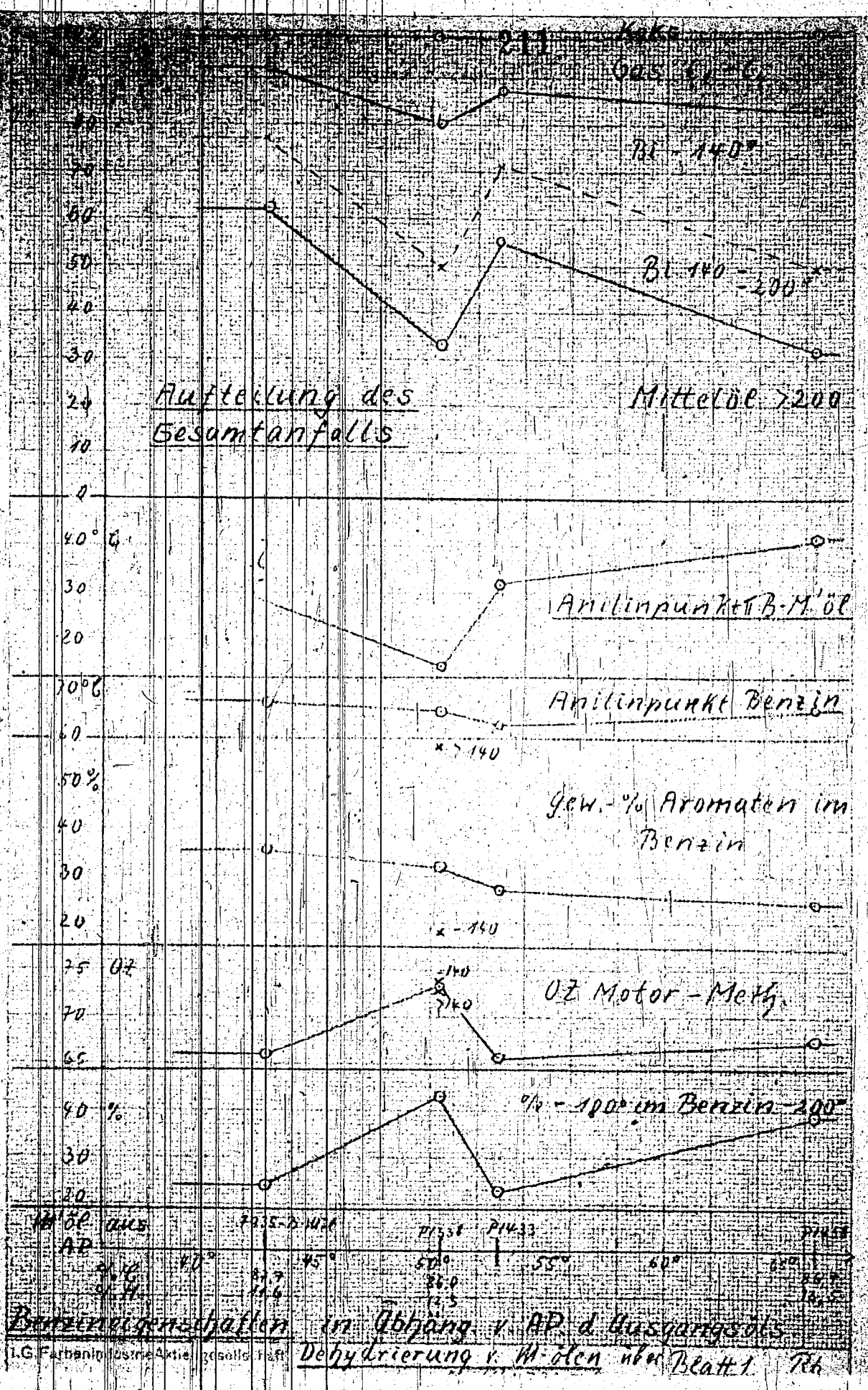
- 1) + Gasbenzin ohne gelöstes Gas.
- 2) + gelöstes Gas ohne Gasbenzin.
- 3) berechnet mit einer Zusammensetzung des Kokes von 92% C + 8 % H.
- 4) bei Atm-Druck und 20°C.

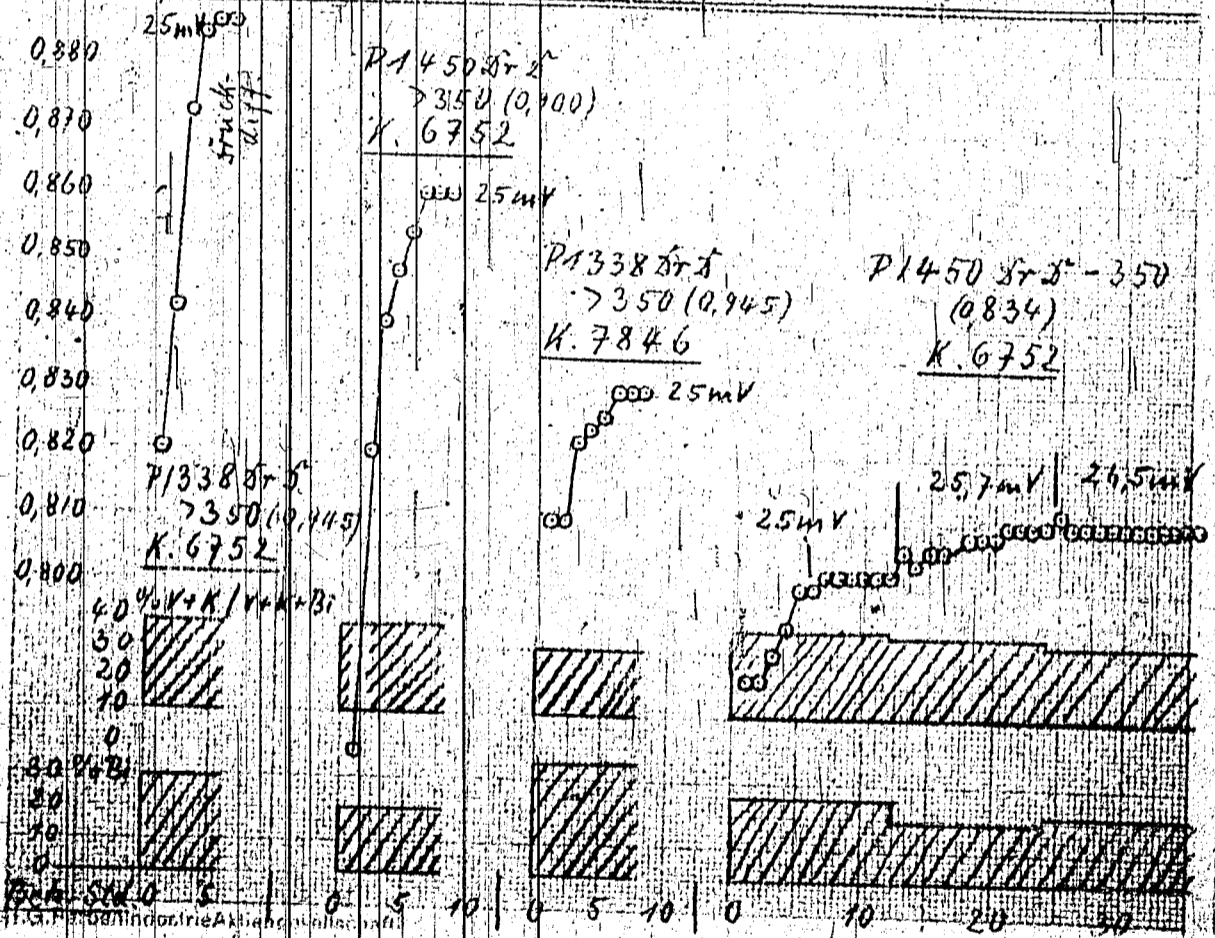
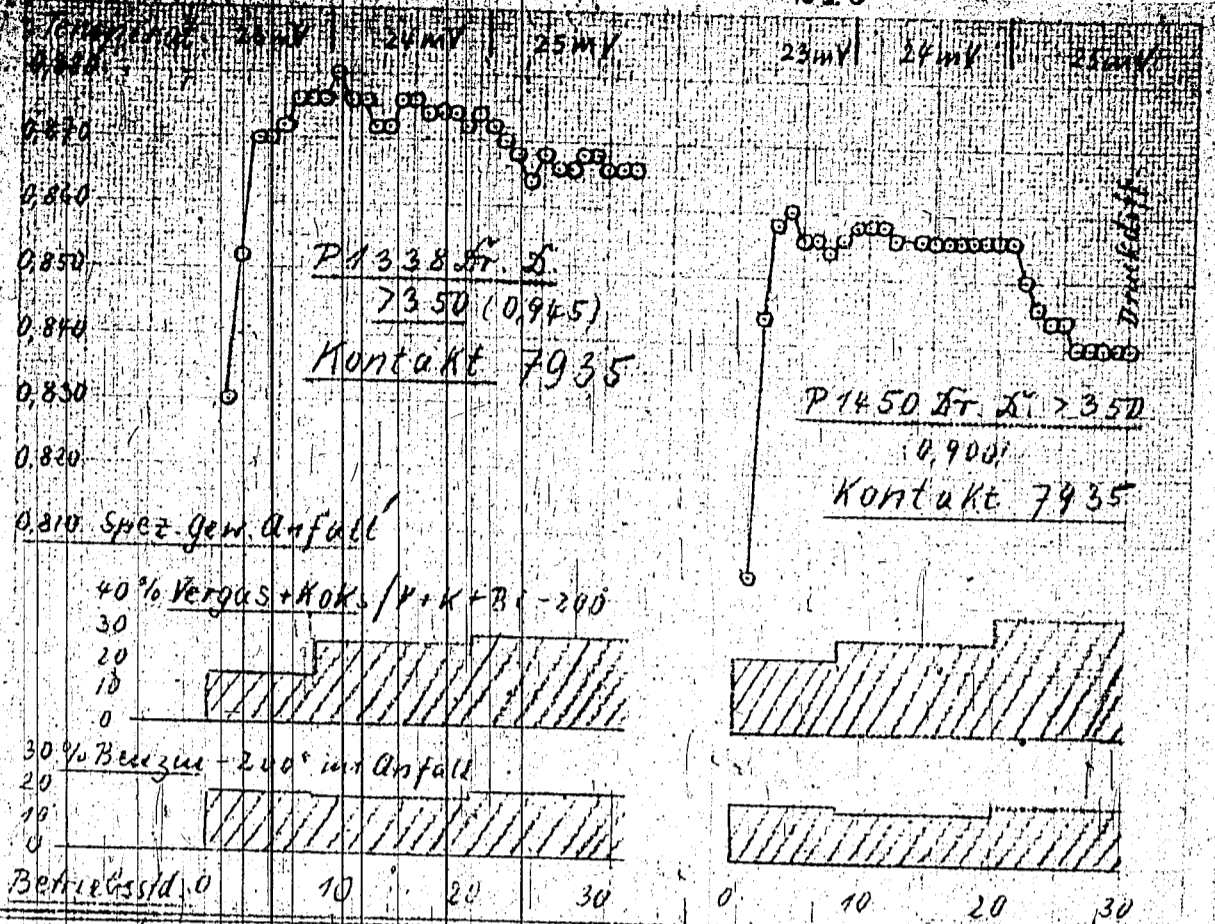
Sauerstoffverbrauch.

Schwerölversuche

	308/I			303/II					308/I
	31.7.	1.8.	3./4.8.	17.7.	19.7.	23./24.7.	30.7.	1.8.	2.8.
	-	-	25/25,7/ 26,5	-	24	24/25	25	-	-
	P 1450 Dr.-Dest. >350	P 1450 Dr.-Dest. >350	-	P 1338 Dr.-Dest. >350	-	P 1450 Dr.-Dest. >350	Anfall 303/II >350	P 1433 Dr.-Dest. >350	P 1450 Dr.-Dest. >350
85,5	86,70	86,70	-	85,57	-	86,24	87,84	85,32	86,24
12,50	13,49	13,49	-	11,32	-	12,34	10,66	11,52	12,34
4,3	15,3	15,3	-	12,9	-	14,17	12,0	13,2	14,17
11,3	11,1	15,8	11,8	11,6	5,9	6,9	7,3	13,6	9,3
87,5	87,9	82,6	87,6	87,8	93,7	92,1	91,5	84,4	88,2
1,2	1,0	1,6	0,6	0,6	0,4	1,0	1,2	2,0	2,5
2,0	2,2	2,4	2,2	2,0	1,4	2,0	2,3	1,9	2,1
87,65	86,90	87,08	86,75	87,90	87,40	87,05	89,10	88,20	87,45
12,35	12,22	13,00	13,25	12,10	12,60	12,95	10,90	11,80	12,55
9,04	8,94	12,80	9,52	9,18	4,58	5,52	5,90	10,85	7,47
76,66	76,24	72,00	76,00	77,17	81,60	80,26	81,50	74,40	77,03
1,10	0,92	1,47	0,55	0,55	0,37	0,92	1,10	1,84	2,30
86,8	86,1	86,3	86,1	87,0	86,55	86,7	88,5	87,1	86,8
13,2	13,4	13,7	13,9	13,0	13,45	13,3	11,5	12,9	13,2
15,2	16,15	15,9	16,15	14,95	15,55	15,35	13,0	14,8	15,2
0,9		0,6	0,85	2,05	2,65	1,2	1,0	1,6	1,0
95		60	90	210	275	120	105	165	100

0 + 8 % H.





TITLE PAGE

2. Untersuchung. Trennung und Hydrierung
der Kohlenstoffbestandteile (Lit.-Angaben).
Analysis, separation and hydrogenation
of the components of coal structure
(quotations from the literature).

Frame Nos. 214 - 226

Untersuchung, Trennung und Hydrierung der Kohlegefügebestandteile (Lit.-Angaben).

Früher beschränkte man sich bei der Bewertung einer Kohle ausschließlich auf die Ergebnisse der chemischen Untersuchung. Da jedoch die verschiedenen Gefügebestandteile der Kohlen ähnliche Mengen an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, gibt die chemische Analyse keinen Aufschluß über die Verteilung der einzelnen Gefügebestandteile in der Kohle. Man ist daher in den letzten Jahren dazu übergegangen auch petrographische Merkmale für die Kohlebewertung heranzuziehen. Allerdings haben sich die zu hoch gespannten Erwartungen nicht ganz erfüllt; trotzdem brachte die neue Betrachtungsweise eine Reihe neuer Erkenntnisse. Man unterscheidet homogene und heterogene Kohlegefügebestandteile. Zu den ersteren gehören Nitrit (Glanskohle) und Fusit (Faserkohle), zu den letzteren Durit (Mattkohle). Die Mattkohlen können je nach dem Mischungsverhältnis ihrer Bildungselemente (humose und opake Substanz, bitumenreiche Pflanzenreste) ganz verschiedenartig zusammengesetzt sein und sich demgemäß auch in kohlenchemischer Hinsicht sehr abweichend voneinander verhalten, während bei den homogenen Bestandteilen nur der wechselnde Inkohlungsgrad eine Verschiedenheit im chemischen Verhalten bedingt (Kühlwein, Glückauf 67, 1124; Kühlwein, Hoffmann, Krüpe, Glückauf 70, 777).

1. Zur Untersuchung der Gefügebestandteile werden hauptsächlich mikroskopische Verfahren angewendet (Stach, Kohlenpetrographisches Praktikum, 1928):

Die Kohle wird nach geeigneter Vorbehandlung im durchfallenden oder auffallenden Licht untersucht. Als Vorbehandlung für die Untersuchung im durchfallenden Licht kommen in Frage:

Die Veraschung eines dünnen Splitters der Kohle durch Glühen im Porzellantiegel, wobei ein Aschenskelett übrigbleibt, dessen Struktur unter dem Mikroskop bewertet wird. Diese Methode läßt sich bei koken Kohlen nicht anwenden.

-2-

215

- 2 -

Die Auslaugung der Kohle mit stark oxydierenden Mitteln, wodurch die leichter löslichen Bestandteile aus der Kohle gelöst und die schwer zersetzlichen Pflanzenreste im Mikroskop sichtbar werden. Für diese Mazeration verwendet man Chromsäure bzw. ein Gemisch aus Calciumchlorat und Salpetersäure bzw. Chlordioxyd-Essigsäure („Diphanol“).

Die wichtigste Methode zur mikroskopischen Untersuchung von Kohleproben im durchfallenden Licht ist die Dünnschliffmethode, bei der ein bis zur Durchsichtigkeit dünn geschliffenes Kohleplättchen im Mikroskop betrachtet wird.

Gute Resultate liefert auch die Dünnschnitt-Methode, wobei nach dem Einweichen mit Flußsäure und Einbetten in Nitrocellulose die Kohle mit dem Mikrotom geschnitten wird. Nach dieser etwa umständlichen Methode würden gute Dünnschnitte erhalten und damit befriedigende Resultate beim Mikroskopieren erzielt.

Da die Untersuchung der Kohle im durchfallenden Licht schwierig herzustellende Dünnschliffe erfordert und außerdem bei Kohlen, die auch im dünnsten Schliff nicht durchsichtig werden, nicht verwendbar ist, wurde die Untersuchung der Kohle im auffallenden Licht entwickelt (Stach, Kühlwein, Glückauf 64, 841; Hock, Glückauf 67, 1126), wobei die Kohle nur angeschliffen zu werden braucht. Eine folgende Ätzung der Schliff-Fläche mit oxydierenden Mitteln oder eine oberflächliche Veraschung des Schliffes mit dem Lötrohr macht die Gefügebestandteile sichtbar. Ein ähnliches Relief auf der Schliff-Fläche kann auch durch geeignete Poliermittel erzeugt werden. Dieser sogenannte Kohlenreliefschliff hat den Vorteil, daß er leicht zu erzeugen und bei den meisten Kohlen gut anwendbar und erfolgreich ist. Zur Untersuchung von Kohlenstaubschliffen gibt Stach (Brennstoffchem. 12, 147; „Lehrbuch der Kohlenpetrographie“ 1935) verschiedene Methoden. Dabei wurden die Kohleteilchen durch eine Harzmasse, Wachs oder Druck verfestigt und dann geschliffen.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Gefügebestandteile der Reinkohle. Zwischen Vitrit, Durit und Fusit kommen sehr häufig Übergänge vor (Lehmann, Stach, Glückauf 66, 289).

-3-

Gefügebestandteil	Ursprungsmaterial	Struktur	Dünnschliff	Reliefschliff	Aussehen
Vitrin (Glanskohle)	Kraus (Land- und Sumpfpflanzen s.B. Rinde, Holz). Machte einen Ver- torfungs und In- kohierungsprozess durch (80-98% C)	Struktur fehlt häufig, wenn vorhanden; Holzstruktur; spröde, zer- fällt leicht in kleinere Stücke.	dunkelrot- braune Masse	gleichmäßiger Glans; glatte Oberfläche, nur durch charakt. Klüfte unter- brochen	Glänzend, muscheliger Bruch Spez. Gew. 1,272 - 1,333
Vitrin (Matthohle)	Sporenspeicher Faulschlammtorf. Sporen (manchmal auch Vitrin) in strukturlos ge- wordenes Pflanzen- material einge- bettet (enthält mehr K ₂ als Vitrin). Aschengehalt schwankt in weiten Grenzen, höher als bei Vitrin, da nicht nur Pflanzen- masse, sondern auch tonige Fremd- masse.	geschichtet; zäh, hart	Sporen gold- gelb und durchsichtig	bleibt gegenüber Vitrin erhaben, ist also härter als dieser	Grauschwarz-samtischwarz, matt, unebener oder muscheliger Bruch, Schichten der Grund- masse + Sporen (bzw. kleine Vitrin-Fällchen) wachsen mit Lagen von Vitrin. Fehlen die Vitrinlagen, dann reinste Matthohle: Cannelkohle Spez. Gew. 1,295 - 1,492
Fusit (Faserkohle)	Holz, fossile Holz- kohle. Fusit ent- hält die meiste Asche gegenüber Vitrin und Vitrin (4-30%); höherer C-Gehalt als Vitrin	Pflanzen- zellenstruk- tur spröde zerreiblich, färbt ab	meist schlecht, da Fusit zu bröckelig ist, sonst Gewebe- struktur	Runde Zellen, dicke Zell- wände	matt, seidiger Glanz, Grauschwarz-samtischwarz Bildet schmale Lagen in Reinkohlen auf Schichtflächen Hartfaserkohle: Zellen mit mineralischen Be- standteilen gefüllt (sehr aschereich) Weichfaserkohle; Zellen mit Gas gefüllt. Spez. Gew. 1,473- 1,561

Bei der in der Kohle vorhandenen Asche handelt es sich nicht nur um Pflanzenmaterial, sondern auch um anorganische Mineralien und Gesteine, die zuweilen in inniger Verwachsung mit der Kohle auftreten. Die tonige Substanz findet sich in feinsten lagenartiger Verteilung in der Kohle. Die Faserkohle ist im allgemeinen am aschenreichsten, die Glanzkohle am ascheärmsten.

Die flüchtigen Bestandteile der Kohlen sind im wesentlichen abhängig von der Beschaffenheit der Mutterkohle, denn ein höherer Gehalt an Sporen und anderen Bitumenstoffen bedingt einen größeren Gasreichtum. Mit steigendem Bitumengehalt wird die Kohle für die Schwelung wertvoller (Hoffmann, Glückauf 66, 533).

Die Kohlearten setzen sich ungefähr in folgender Weise aus Gefügebestandteilen zusammen:

Anthrazit	→ Abnehmender Inkohlungsgrad →				
	Streifenkohle	Cannelkohle	Bogheadkohle	Glanzbraunkohle, Pechkohle	Braunkohle
Streifen und Durit	aus Vitrit und Durit wenig Fusit	reiner Durit	wahrscheinlich aus Algen und nicht aus Sporen entstanden	hauptsächlich Vitrit	Zellstruktur
Zwischen den Streifen Fusit eingebettet Gefügebestandteile nur undeutlich unterscheidbar	Gefügebestandteile deutlicher erkennbar als bei Anthrazit. 78-98 % C Ist gewöhnl. Reinkohle. Techn. Unterscheidung: Magerkohle Fettkohle Gaskohle Gasflammkohle. Magerkohle bis Gasflammkohle abnehmen der Inkohlungsgrad	Pseudocannelkohle: Durit mit schmalen Vitrit- oder Fusitstreifen (Übergang zu Streifenkohle) Cannelkohle bildet oft Übergang zu Ölschiefer			

Zur Feststellung des Inkohlungsgrades wird die Kohleprobe im polarisierten Licht betrachtet, denn mit zunehmendem Inkohlungsgrad nehmen Anisotropieeigenschaften und Reflexionvermögen zu.

Die Gasflammkohle läßt bei ihrem niederen Inkohlungsgrad die einzelnen Gefügebestandteile gut unterscheiden, denn sie haben die geringste Änderung erfahren im Vergleich zu den anderen Kohlearten.

In der Gaskohle sind die Sporen, Kutikeln usw. auch noch gut erhalten, aber weniger deutlich zu erkennen als bei der Gasflammkohle.

Sehr stark ist schon die Veränderung der bituminösen Körper in der Fettkohle, die sich darum auch wesentlich schlechter erkennen lassen.

In der Magerkohle ist die Mattkohle am undeutlichsten ausgeprägt, weil die Inkohlung die Sporen und anderen bituminösen Körper am weitgehendsten verändert hat.

Die petrographische Zusammensetzung ändert sich von der Gasflammkohle bis zur Magerkohle. Bei der Ruhrkohle fand man folgende Durchschnittswerte:

Gehalt an	Mattkohle	Glanzkohle	Faserkohle	Mineralische Bestandteile
Gasflammkohle	25 %	ca. 65 %	3,6 %	↑ Zunahme ↓ gering
Gaskohle	25 %	↓ Zunahme	3,6 %	
Fettkohle	15 %	↓	2,9 %	
Magerkohle	7 %	ca. 90 %	2,3 %	

(Lehmann, Stach, Glückauf 66, 289).

2. Die Trennung der Gefügebestandteile der Kohlen voneinander läßt sich nach verschiedenen Verfahren durchführen. Das einfache Sieben ist unweckmäßig, da Vitrit und Durit wegen des zu geringen Härteunterschiedes bei der gewöhnlichen Zerkleinerung ziemlich gleiche Korngrößen liefern. Die Zerkleinerung durch elastischen Schlag soll dagegen ausreichend unterschiedliche Korngrößen ergeben haben. (Hoffmann, Glückauf 66, 536; Lehmann, Proc. 3. Internat. Conf. Bit. Coal 1931 Bd. II, 686). Bei elastigen Schlägen wird bei den plötzlich auftretenden Druckstößen die Elastizitätsgrenze der Glanzkohle überschritten, während die festere Mattkohle längere Zeit standhält und nur den Stößen auszuweichen sucht. So ist in den

-5-

gröberen Fraktionen die Mattkohle, in den feineren Fraktionen die Glanzkohle angereichert. Die Zähigkeit und Härte der Mattkohle wächst mit ihrem Bitumengehalt. Die Faserkohle findet sich hauptsächlich in den feinsten Zerkleinerungsfractionen.

Da Glanz- und Mattkohle einerseits ein annähernd gleiches spezifisches Gewicht haben, Faserkohle aber andererseits spezifisch schwerer ist, lassen sich auf Grund dessen Trennungen durchführen. Das Schwimm- und Sink-Verfahren führt zu guten Resultaten und ist das am meisten angewendete Verfahren (Raub, Glückauf 75, 101; Götte, Glückauf 72, 738). Die Trennung wird in schweren Lösungen (in Tetrachlorkohlenstoff + Xylol bzw. Bromoform für spez. Gewicht über 1,6) vorgenommen, jedoch führt der verschiedene Aschegehalt der Mattkohle immer wieder zu größeren Ungenauigkeiten in der Trennung. (Stach, Internationale Bergwirtschaft u. Bergtechnik 1930, 259)

Mat- und Glanzkohle lassen sich nach diesem Verfahren nicht einwandfrei trennen. Ein Beispiel für die Trennung nach dem Schwimm- und Sink-Verfahren gibt folgende Tabelle (Raub, Glückauf 75, 102):

Spez. Gew.	Schwimmender Anteil					Abgesunkener Anteil
	Vitrit %	Glarit %	Durit %	Übergang u. Fusit %	Brand-schiefer %	
1,9	42,3	26,4	5,8	7,0	9,3	9,2
1,8	42,3	26,4	5,8	7,0	7,9	10,6
1,7	42,2	26,4	5,7	6,9	6,7	12,1
1,6	41,1	26,2	5,5	6,5	5,8	14,9
1,5	40,5	25,5	5,3	6,1	3,9	18,7
1,4	38,2	25,2	4,7	5,3	1,1	25,5

-7-

Eine Abänderung des Schwimm- und Sink-Verfahrens stellt das Schleuder-Sink-Verfahren dar, bei dem die Trennung ebenfalls in schweren Lösungen erfolgt und das Abheben der Mattkohle

Eine Abänderung des Schwimm- und Sink-Verfahrens stellt das Schleuder-Sink-Verfahren dar, bei dem die Trennung ebenfalls in schweren Lösungen erfolgt und das Absinken der Teilchen durch Schleudern stark beschleunigt wird. Außerdem bewirkt das Schleudern eine schärfere Trennung der Gefügebestandteile.

Da das Schwimm- und Sink-Verfahren Ungenauigkeiten zeigt infolge des Auftretens von Grenzflächenkräften von eingeschlossenen und anhaftenden Luftbläschen, hat man statt der Flüssigkeiten Luft zu verwenden versucht. Die Kohle wird mit Luft aufgeblasen und die kleineren Körnchen mit dem Luftstrom fortgeführt. Jedoch führt eine Windsichtung nicht zu dem gewünschten Ziel.

Schließlich lassen sich die Gefügebestandteile auf Grund ihrer verschiedenen elektrischen Leitfähigkeit voneinander trennen (Stach, Internationale Bergwirtschaft und Bergtechnik 1930, 259). Diese elektrostatische Köhlenbestimmung kann jedoch nur auf Faserkohle angewendet werden. Die Leitfähigkeit der Faserkohle ist größer als die der anderen Bestandteile, so daß bei Anlegung eines elektrischen Feldes die Faserkohle herausgezogen wird und mittels eines Luftstromes entfernt werden kann.

Alle diese Trennungsmethoden führen nur zu einer Anreicherung einzelner Gefügebestandteile, niemals ist die Trennung vollkommen.

Nach Hoffmann (Glückauf 66, 529) ist für die Verkokung am besten die Glanzkohle geeignet, für eine Hydrierung, Vergasung und Schwelung die Mattkohle und für die Kohlenstaubfeuerung die Faserkohle. Für die Hydrierung und Verkokung ist die Faserkohle hinderlich. Nach Kühlwein (Glückauf 70, 994) soll die Hydrierkohle frei von Fusit und viel Opakmasse führendem Durit sein, während an Probitumen reiche Durite erwünscht sind. Die Duritzusammensetzung läßt sich am Gasgehalt erkennen. Bei starkem Anteil der Opakmasse an der Duritzusammensetzung liegt der Gasgehalt unter bei höherem Gehalt an Probitumen erheblich über dem des zugehörigen Flözvitrits.

3. Hydrierung:

Storch und Mitarbeiter untersuchten die Hydrierung der einzelnen Gefügebestandteile von Streifenkohle.

Die Hydrierung wurde bei 20° Anfangstemperatur und 430° Reaktions-
temperatur, bei 7 atm in Tetralin und in Gegenwart von SnS während
3 Stunden vorgenommen.

Hydrierung von Anthraxylon ¹⁾ (Ind. Eng. Chem. 31, 1155; Fuel 18, 196).

Alle Proben, die weniger als 89 % C enthielten, wurden mit guter Ausbeute hydriert. Alle Anthraxylone gaben bessere Resultate als die Schieferkohlen (splint coal) gleichen C-Gehalts. Die undurchsichtigen Bestandteile verursachen Schwierigkeiten bei der Hydrierung, während die Sporen, Kutikeln und der durchsichtige Attritus gut zu hydrieren ist. Infolgedessen sind die Kohlen mit hohem Inkohlungsgrad keine, die reichlich sporen- und harzhaltigen dagegen gute Hydrierkohlen. Diese Anthraxylone von geringem Inkohlungsgrad geben Hydriererausbeuten von 95-99 %. Die erhaltenen Teere haben höheren H- und C-Gehalt als die Originalkohle; das C/H-Verhältnis ist jedoch geringer. Der Rückstand ist nicht opak im Gegensatz zu dem des Fusains und der Schieferkohle (Mattkohle).

Hydrierung von Attritus ¹⁾ (Mattkohle) (Ind. Eng. Chem. 31, 1155;
Fuel 18, 132).

Der durchsichtige Attritus verhält sich bei der Hydrierung ungefähr so wie Anthraxylon mit geringem C-Gehalt (geringer Inkohlungsgrad). Reine Sporen und Cannelkohlen lassen sich also sehr gut hydrieren. Ähnlich verhalten sich Pollen und andere Pflanzenteile.

1) Die englische Bezeichnung für den Kohlengefügebestandteil Anthraxylon entspricht nicht ganz unserer Bezeichnung Glanzkohle oder Vitrit, scheint ihr aber nahe zu kommen. Ebenfalls ist unsere Bezeichnung Mattkohle oder Durit nicht ganz gleichbedeutend mit dem englischen Attritus, das mehr eine Bezeichnung für eine Grundmasse ist, die entweder durchsichtig (geringer Inkohlungsgrad) oder undurchsichtig (hoher Inkohlungsgrad) sein kann. Das englische Fusain entspricht der deutschen Faserkohle oder Fusit. Die Steinkohlenarten (Streifenkohlen) Schieferkohle (splint coal) und Glanzkohle (bright coal) setzen sich aus folgenden Gefügebestandteilen zusammen: Schieferkohle: 20-35 % Anthraxylon, der Rest ist Attritus (hauptsächlich undurchsichtig), Fusain usw. Glanzkohle: 50-75% Anthraxylon, der Rest ist Attritus (hauptsächlich durchsichtig), Fusain usw..

Der undurchsichtige Attritus gibt dagegen ähnlich wie Fusain die schlechtesten Ausbeuten bei der Hydrierung. Auf Grund der Undurchsichtigkeit und des hohen C/H-Verhältnisses, das sich schon dem des Fusains nähert, konnte dies erwartet werden. Die Hydrierausbeute beträgt nur 62 %. Von der opaken Masse werden 21-63 % als nicht hydrierbar zurückgehalten. Der Hydrierückstand ist immer direkt proportional der undurchsichtigen Masse. Der undurchsichtige Attritus entspricht nicht dem Fusain, denn ihm fehlt die charakteristische faserige Struktur; auch die Rückstände bei der Hydrierung beider Kohlebestandteile sind voneinander verschieden.

Die erhaltenen Teere und viskosen Öle haben ein niedrigeres C/H-Verhältnis als die Ausgangskohle, ist diesem aber ungefähr proportional. Die Teere, die bei der Hydrierung von Sporen und Harzen erhalten wurden, hatten höheren H-Gehalt und niederen C-Gehalt. Der Hydrierückstand hat ein höheres C/H-Verhältnis als die Originalkohle.

Hydrierung von Fusain (Ind. Eng. Chem. 21, 190).

Erstaunlicherweise ging die Hydrierung des Fusains besser vor sich als erwartet. Es wurden sogar in einigen Fällen Ausbeuten von 25 % erhalten.

Wie weit die Hydrierung gehen wird, läßt sich ungefähr aus dem C- und H-Gehalt, dem C/H-Verhältnis und eventuell aus dem Gehalt flüchtigen Bestandteilen voraussagen.

Die Hydrierung des Fusains geht bis zu einem bestimmten Punkt leicht, dann aber viel schwerer weiter. In allen Fällen hatten die erhaltenen Teere ein geringeres C/H-Verhältnis als die Ausgangskohle. Der unlösliche Rückstand war das Hauptprodukt. Hier war das C/H-Verhältnis größer als in dem Original-Fusain. Der unlösliche Rückstand enthält mehr flüchtige Bestandteile.

Da der C-Gehalt einer Kohle mit wachsendem Inkohlungsgrad steigt, läßt sich bis zu einem gewissen Grade die Hydrierbarkeit einer Kohle aus dem C-Gehalt vorausschätzen. Vor allen Dingen gilt das für die homogenen Glanzkohlen (bright coal; hauptsächlich Anthraxylon). Komplizierter liegen die Verhältnisse für die mehr heterogenen Schieferkohlen (splint coal; hauptsächlich Attritus),

bei denen der C-Gehalt ein Mittelwert ist, der von Sporen und anderen bituminösen Bestandteilen abhängt und kein Maß für den Gehalt an opaker Masse oder Fusain ist. Das gleiche gilt für das C/H-Verhältnis und den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen. Hier müssen petrographische Bestimmungsmethoden herangezogen werden. Es kann aber als rohe Annahme gelten, daß der C-Gehalt, das C/H-Verhältnis und die Schwierigkeit der Hydrierung mit dem Maß der Undurchsichtigkeit zunehmen. Unter stärkeren Hydrierbedingungen wird auch noch somiopake Substanz hydriert, so daß die Ausbeuten besser werden.

Die Eigenschaften der Hydrierprodukte hängen von dem Ausgangsmaterial ab. So ist das spezifische Gewicht um so kleiner je mehr Sporen und Harze die Ausgangskohle enthält.

Die Hydrierung einer Schieferkohle (splint coal) (Ind. Eng. Chem. 22, 73; vgl. auch Fuel 18, 196)^{folgender} petrographischer Zusammensetzung

Nr. der Probe	Anthraxylon (Glanz-kohle) %	Attritus (Matzkohle)		Faser-kohle %	aus dem undurchsichtigen Anteil nicht hydrierbar ¹⁾ %
		durchsichtig %	undurchsichtig %		
1	24	37	34	5	21
2	13	52	33	2	46
3	3	35	60	2	57
4	17	50	31	2	56
5	9	38	51	2	27
6	8	41	50	1	44
7	8	45	46	1	44
8	13	32	50	5	61

1) Es wird angenommen, daß alles außer der letzten Spalte und der gesamten Faserkohle hydriert wurde.

ergab vergleichsweise niedrigere Ausbeuten, die die Ansicht bestätigen, daß die Schieferkohlen nicht so gut für die Hydrierung geeignet sind, da der charakteristische Bestandteil opake Massen sind. Enthält die Schieferkohle jedoch nur wenig undurchsichtige Massen, so wird auch die Hydrierung leichter sein. Die Umwandlung in Gase, Flüssigkeiten und lösliches Material betrug 58-87°. Diese Ausbeute ist geringer als sie bei der Hydrierung von Glanzkohlen (bright coal), Sporen, Harzen, durchsichtigem Attritus und Anthraxylon erhalten würde. Das C/H-Verhältnis des erhaltenen Teeres war immer niedriger als das der Ausgangskohle, aber diesem proportional. Das C/H-Verhältnis im benzolunlöslichen Rückstand ist höher als in der Ausgangskohle, aber kleiner als bei dem Rückstand aus der Faserkohlehydrierung. In dem benzolunlöslichen Rückstand finden sich keine Sporen und andere bituminösen Bestandteile; diese sind alle hydriert worden.

Deutsche Forscher stellten im Gegensatz zu amerikanischen fest, daß sich Mattkohle besser als Glanzkohle hydrieren läßt. Da sie jedoch alle darin übereinstimmen, daß sich ein an Sporen und anderen bituminösen Stoffen reicher Gefügebestandteil geringen Inkohlungsgrades besser für die Hydrierung eignet als ein Material, das viel undurchsichtige Massen, d.h. weit in der Inkohlung vorgeschrittene Substanz, enthält, so ist anzunehmen, daß diese Diskrepanz nur eine Folge der Uneinheitlichkeit der Bezeichnungen für die Kohlegefügebestandteile ist.

gez. Henkels

Hochdruckversuche
in 598

225
26. 9. 1941. HL/Pf.

Nachtrag zu der Lit.-Zusammenstellung „Untersuchung, Trennung
und Hydrierung der Kohlegefügebestandteile“ vom 23.9.41.

Hoffmann, Kühlwein (Glückauf 71, 625) geben chemische Analysen einiger geklaubarer Gefügebestandteile von Kohlen bestimmter Saargruben, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind. Außerdem enthält die Tabelle Teerausbeuten der Gefügebestandteile der Kohlen aus den gleichen Gruben.

Es geht daraus hervor, daß immer nur ein Gefügebestandteil einer Kohle mit einem anderen Gefügebestandteil derselben Kohle verglichen werden darf. Dann enthält in den meisten Fällen der Durit mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als der Vitrit, aber weniger Sauerstoff.

Die Teerausbeuten sind durchweg bei der Mattkohle höher als bei der Glanskohle, was mit dem höheren Gehalt der Durite an Probitumen zusammenhängt. Außerdem ist die Teerausbeute abhängig von der Körnung

gez. Henkels

1 Tabelle.

Grube	Elementaranalyse											
	der Vitrinite						der Durite					
	C	H	O	N	S	g H/ 100g C	C	H	O	N	S	g H/ 100g C
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1	82,42	5,22	10,69	1,08	0,59	6,35	83,49	6,43	8,85	0,84	0,39	7,6
2	83,77	5,62	8,98	0,96	0,67	6,72	84,08	6,29	7,93	1,17	0,53	7,4
3	84,55	5,13	8,44	0,99	0,89	6,07	84,76	5,99	7,36	1,21	0,68	7,0
4	84,93	5,31	8,38	0,88	0,50	6,27	84,29	5,93	8,09	1,17	0,52	7,0
5	85,30	4,95	7,76	1,13	0,86	5,8	85,97	4,93	5,35	1,30	0,45	5,7
6	85,31	5,47	7,64	0,99	0,59	6,41	86,08	5,20	6,84	1,17	0,71	6,0
7	85,57	5,28	7,06	1,33	0,76	6,18	87,37	5,69	5,18	1,29	0,47	6,5
8	86,01	4,99	7,05	1,26	0,69	5,8	86,67	5,32	6,27	1,35	0,39	6,3
9	86,08	5,27	7,00	0,94	0,71	6,13	85,03	5,65	7,89	0,94	0,49	6,0
10	87,24	5,01	6,28	0,76	0,71	5,75	88,41	5,49	4,50	1,11	0,49	6,2
11	87,28	5,23	5,29	1,44	0,76	6,0	---	---	---	---	---	---
12	87,97	5,24	5,07	1,06	0,66	5,97	88,86	5,84	3,77	1,12	0,45	6,5
Mittel	85,54	5,23	7,47	1,07	0,70	6,12	85,91	5,71	6,55	1,15	0,51	6,6

1) bei 550°C nach Fischer in einer Al-Retorte, Destillationsdauer 45 Min.
 2) bei 900°C nach Bauer, Destillationsdauer 75 Min.

er Durite					Ausbeute an Öl und Teer							
H	O	N	S	g H/ 100g C	Vitrinit				Durit			
					Schwelung 1)		Verkokung 2)		Schwelung 1)		Verkokung 2)	
					0,5 mm	4900 M/cm ²	0,5 mm	4900 M/cm ²	0,5 mm	4900 M/cm ²	0,5 mm	4900 M/cm ²
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
6,43	8,85	0,84	0,39	7,68	14,93	15,97	7,23	8,23	33,05	34,11	16,26	17,47
6,29	7,93	1,17	0,53	7,46	12,52	12,80	7,19	8,24	28,98	31,13	14,00	15,07
5,99	7,36	1,21	0,68	7,07	13,31	13,93	8,51	8,88	26,07	27,10	16,36	16,07
5,93	8,09	1,17	0,52	7,04	12,69	14,19	6,84	6,17	22,14	26,78	13,82	17,70
4,93	5,35	1,30	0,45	5,75	12,39	13,15	6,95	7,64	16,53	18,86	9,85	12,00
5,20	6,84	1,17	0,71	6,04	12,01	12,66	9,57	8,94	16,14	20,56	12,35	14,49
5,69	5,18	1,29	0,47	6,52	11,96	12,55	6,77	6,55	20,91	20,08	8,92	12,59
5,35	5,35	1,35	0,39	6,15	11,96	12,63	6,50	6,12	19,62	20,37	9,94	11,22
5,94	5,94	0,94	0,49	6,64	12,41	12,76	7,08	7,62	18,37	20,14	11,15	14,00
5,11	5,11	1,11	0,49	6,22	12,70	13,48	8,60	8,39	14,89	15,17	10,09	10,75
---	---	---	---	---	13,41	13,84	6,93	7,02	---	---	---	---
5,84	3,77	1,12	0,45	6,58	13,15	12,77	7,58	6,79	16,73	18,66	11,05	12,55
5,71	6,55	1,15	0,51	6,67	---	---	---	---	---	---	---	---

1-4 junge Flammkohlen, deren Durite viel Probitumina enthalten

ationsdauer 45 Min.

TABLE 1002

3. Isolation von Steinkohlensulfid-
mitteln in wechselnden Kupfer-
sulfidkonzentrationen über einen
gleichzeitigen
von 100 bis 200 mg Kupfer
in 100 mg Kohlenstoff
über einen Zeitraum von 24 Stunden.

Table Nos. 227 - 234

INDEX PAGE

0. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840. 841. 842. 843. 844. 845. 846. 847. 848. 849. 850. 851. 852. 853. 854. 855. 856. 857. 858. 859. 860. 861. 862. 863. 864. 865. 866. 867. 868. 869. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 876. 877. 878. 879. 880. 881. 882. 883. 884. 885. 886. 887. 888. 889. 890. 891. 892. 893. 894. 895. 896. 897. 898. 899. 900. 901. 902. 903. 904. 905. 906. 907. 908. 909. 910. 911. 912. 913. 914. 915. 916. 917. 918. 919. 920. 921. 922. 923. 924. 925. 926. 927. 928. 929. 930. 931. 932. 933. 934. 935. 936. 937. 938. 939. 940. 941. 942. 943. 944. 945. 946. 947. 948. 949. 950. 951. 952. 953. 954. 955. 956. 957. 958. 959. 960. 961. 962. 963. 964. 965. 966. 967. 968. 969. 970. 971. 972. 973. 974. 975. 976. 977. 978. 979. 980. 981. 982. 983. 984. 985. 986. 987. 988. 989. 990. 991. 992. 993. 994. 995. 996. 997. 998. 999. 1000.

Page Nos. 1-234

Hochdruckversuche
Ia 558

18.9.1941. Tr/Pf.

Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl
mit wechselnden Sumpfbenzinzusätzen bei 600 atm über
einen Bleihexedekontakt.

Zusammenfassung.

In einem 30-tägigen Versuch wurde im Anschluss an die Prüfung des Kontaktes 8246 (6108, 5 CrF₃, 2 WO₃) Steinkohleverflüssigungsmittelöl mit wechselnden Sumpfbenzinzusätzen bei 600 atm aromatisiert. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Tabelle 1.

| Ausgangsöl | P 1271 | P 1271+
P 1305
64:36 | P 1271+
P 1305
60:40 | P 1271+
P 1305
40:60 | P 1271+
P 1305
20:80 | P 1305 |
|-------------------------------------|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|--------|
| Rückführung | 1 : 1 | 3 : 2 | 3 : 2 | 3 : 1 | 9 : 1 | ohne |
| S-Bi % bis 160° im Einspritzprodukt | 0 | 21 | 24 | 45 | 72 | 100 |
| <u>160° Benzin</u> | | | | | | |
| Konzentration | 47 | 59 | 62 | 75 | 90 | 98 |
| Leistung | 0,50 | 0,67 | 0,70 | 0,90 | 1,01 | 1,39 |
| Neuleistung | 0,50 | 0,44 | 0,43 | 0,36 | 0,20 | 0,0 |
| % Vergasung/Bi + Verg. | 12,9 | 10,9 | 13,5 | 9,4 | 8,4 | 7,6 |
| % bis 100° | 31 | 44 | 48 | 62 | 71 | 77 |
| Gew. % Aromaten | 36 | 30 | 26 | 20,5 | 15,5 | 11,5 |
| O.Z. Mot.Meth. (I.G.Mot.) | 75 | 72,5 | 73,5 | 75,5 | 69,7 | 72 |
| O.Z. K.M. + 0,12 Pb
(I.G.Mot.) | 89 | 89 | 89,5 | 88,5 | 92 | 90 |

- 2 -

Bei konstantem Durchsatz 1,5 und konstanter Temperatur 26,5 konnte mit steigendem Sumpfbenzinzusatz festgestellt werden:

- eine Abnahme der Aromatenkonzentration im Benzin,
- eine Abnahme der Benzinneuleistung,
- ein Ansteigen der Gesamtbenzinleistung und der Vergasung bezogen auf die Benzinneuleistung,
- eine Abnahme der Gesamtvergasung,
- eine Zunahme der bis 100° siedenden Anteilen,
- eine stetige Senkung des B-Mittelölpunktes.

Bei den Oktanzahlen der Benzine hat sich keine klare Abhängigkeit von Sumpfbenzingehalt des Einfüllproduktes ergeben; es konnte nur festgestellt werden, daß die Grundoktanzahl nach der Motor-Methode bei Mitverarbeitung von Sumpfbenzin schlechter wird und die Bleiempfindlichkeit steigt. Der Anilinpunkt des B-Mittelöls zeigt nur geringe Schwankungen. Die erhaltenen Benzine sind testgerecht, die Jodzahlen gut. Die Aromatenverteilung im Gesamtabstreifer ist aus den Anilinpunktskurven (Abb. 3) ersichtlich. Ein Unterschied in der Aromatenverteilung ist nur in den Fraktionen bis 170° festzustellen. Der Sumpfbenzineinfluß bei der 600 atm Aromatisierung ist dem Sumpfbenzineinfluß bei der 300 atm Aromatisierung völlig analog. (Vgl. Ber. Tro/R 18 888 I v. 23. Juni 1941.)

Gemeinsam mit Dr. v. Fürst
Dr. Peters " Fürst
" Graß " Meier
" Günther " Dehn.
" Rötter

Gez. Profimow

Einspritzprodukte.

In nachfolgender Tabelle sind die wesentlichen Eigenschaften der Einspritzprodukte zusammengestellt.

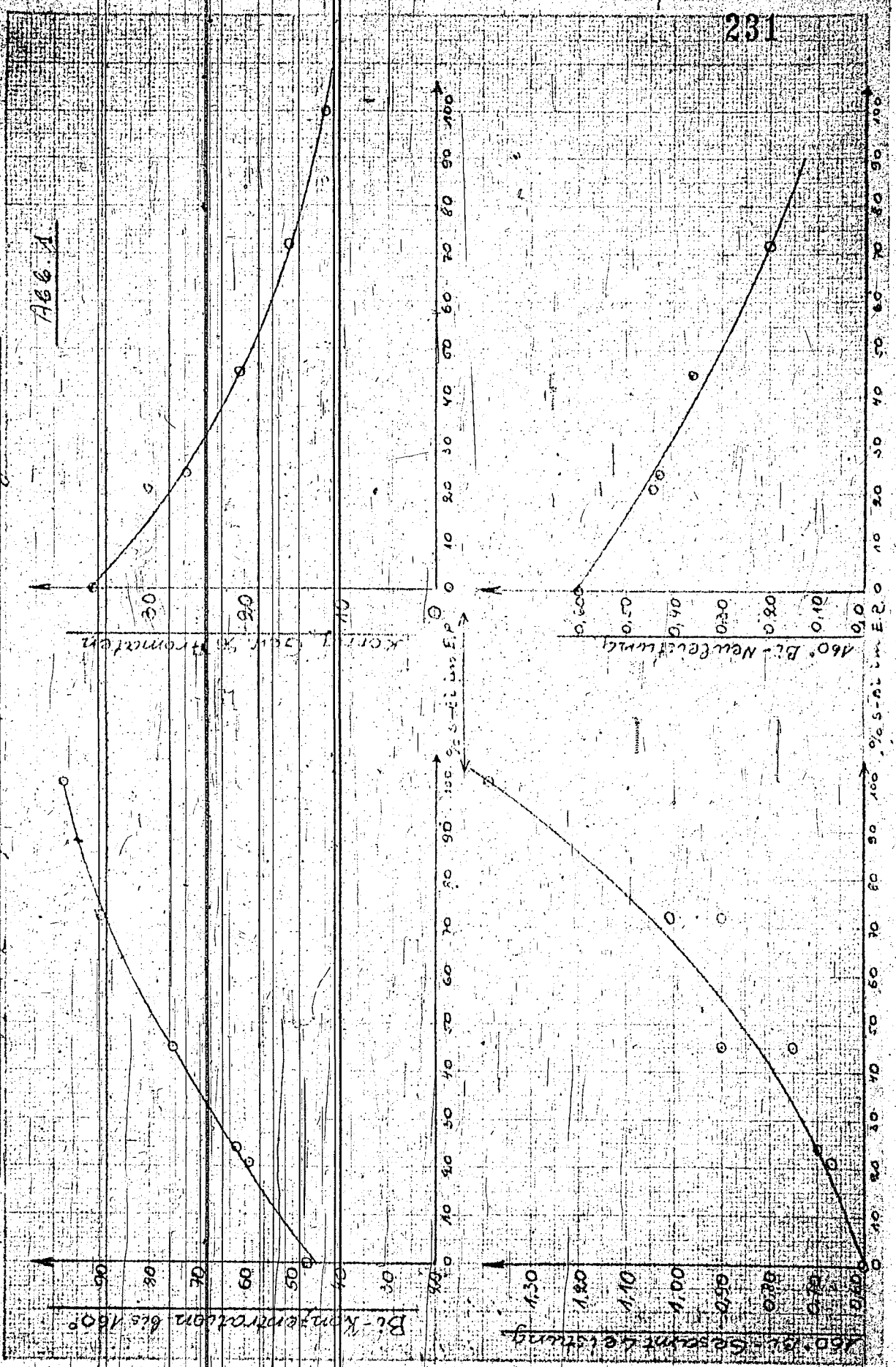
| | P. 1271 | P 1271+
P 1305
64 : 36 | P 1271+
P 1305
60 : 40 | P 1271+
P 1305
40 : 60 | P 1271+
P 1305
20 : 80 | P 1305 |
|----------------|---------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------|
| Spez. Gewicht | 0,958 | 0,884 | 0,870 | 0,824 | 0,782 | 0,745 |
| Anilinpunkt | - 21 | + 3,0 | + 0,5 | + 14,5 | + 25,0 | + 35,0 |
| Phenole | 20,6 | 11,4 | 11,5 | 7,3 | 4,0 | -- |
| Arom. Gew. + % | | | | | | 16,5 |
| Siedebeginn | 185 | 63 | 58 | 57 | 58 | 59 |
| % - 160° | -- | 36 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| E.P. | 328 | 323 | 326 | 319 | 313 | 158 |

Allgemeines.

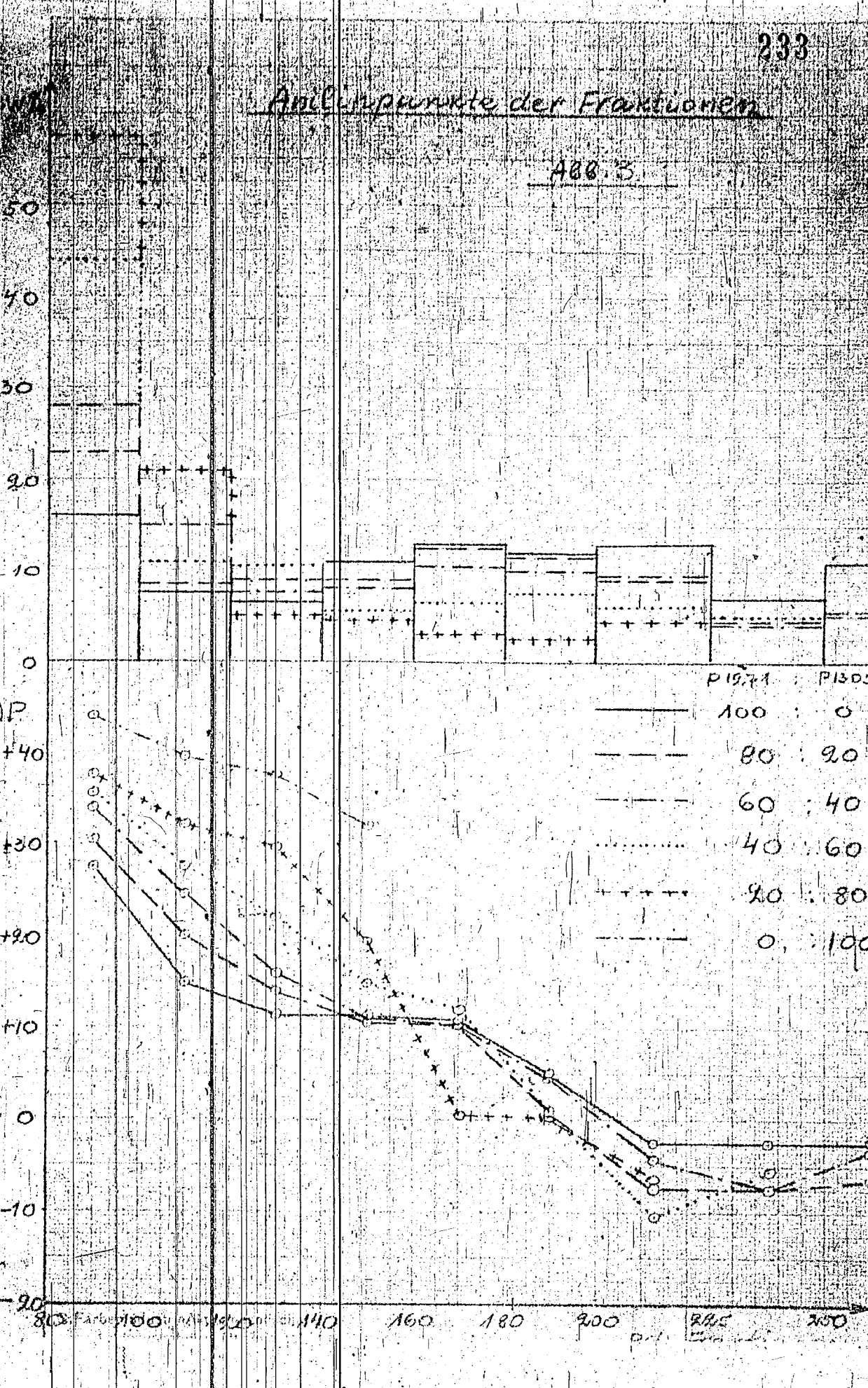
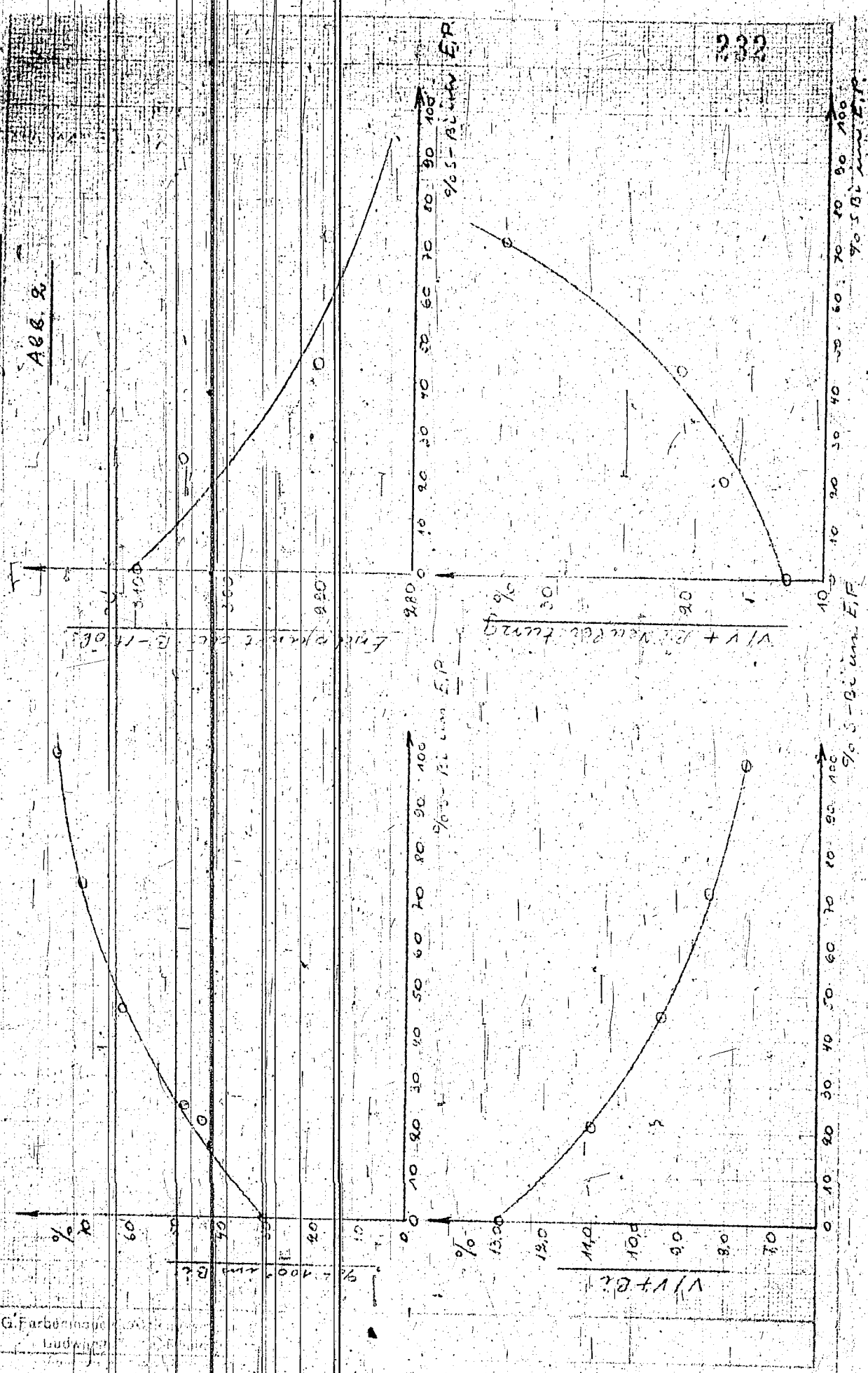
Der Versuch ist vor dem Umstellen auf Mittelöl + Benzinmischungen 1260 Stunden mit Steinkohleverflüssigungsmittelöl gefahren worden. Der Versuchsverlauf der Aromatisierung mit Sumpfbenzinzusätzen ist aus der Abb. 4 ersichtlich. Charakteristische Zahlen der einzelnen Versuchsperioden sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Die Abhängigkeit der Versuchsergebnisse vom Sumpfbenzin-gehalt des Einfüllproduktes veranschaulichen die Abb. 1 und 2, während die Abb. 3 die Aromatenverteilung im Abstreifer wiedergibt.

Der Stimpfbeweinpunkt auf der Hauptbogenlinie

Abb. A



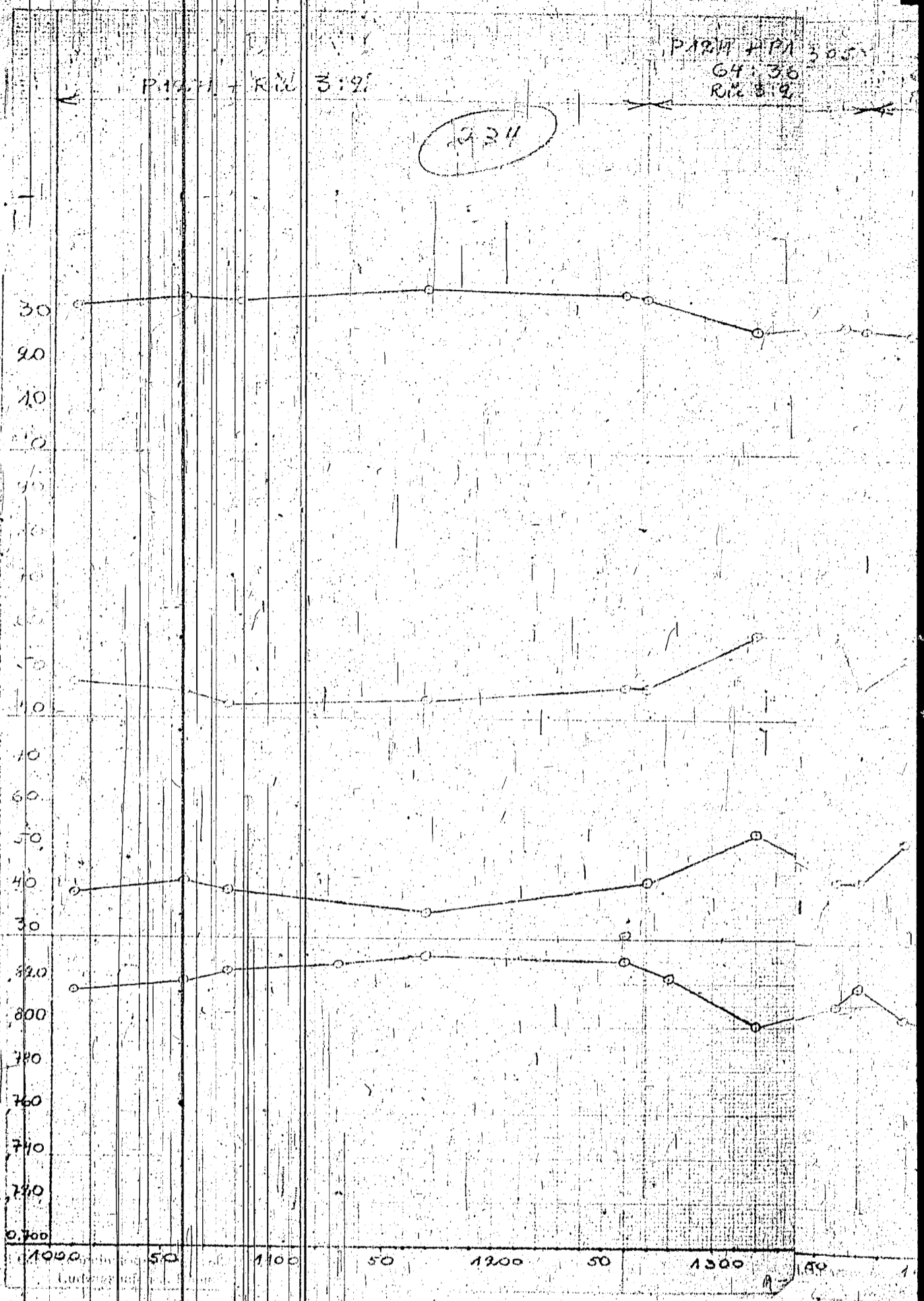
800 Ein. 20. Einheiten / Grad auf der Viskositätskurve



Bl-Kompensation bis 180°

100% Gesamtleistung

Spez. Gew. vom Anfaße % bis 190° 100% bis 300° Gew. % Anfaße



P1204 + R12 3:29

P1204 + R12 3:29
64:36
R12 3:29

234

P1204 + R12 3:29
64:36
R12 3:29

P1305

234

P12M H/F 305

64 36

R/L 31%

P1305

234



40
40:00
R1971

20:00
R1971

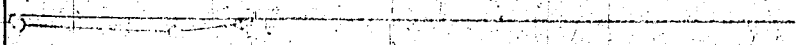
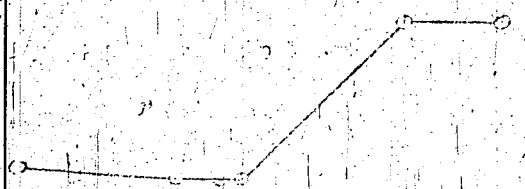
R1971

R1971

234

234

Abb. 4



50

100

150

200

250

50

200

... Nickel-Verhydrierungskontakte
... Molybdän-Nickel und Wolfram-
... Nickel-Verhydrierungskontakte
... Molybdän-Nickel und Wolfram-
... Nickel-Verhydrierungskontakte
... Molybdän-Nickel und Wolfram-
... Nickel-Verhydrierungskontakte

19. Sept. 1941

235 - 237

235

Hochdruckversuche
Lu 558

19. Sept. 1941 Ps/R

Tonerde-Molybdän-Nickel und Tonerde-Wolfram-
Nickel-Verhydrierungskontakte.

Kontakt 7846 (Tonerde 10 MoO₃ 3 Ni₂O₃) und
Kontakt 8149 (Tonerde 18 WO₃ 3 Ni₂O₃), die äquivalente Men-
gen Mo bzw. W enthalten, sind beide in geschwefelter Form gleich-
wertig und geben bei 250 at sowohl mit Braunkohle wie mit Steinkohle-
verflüssigungsmittel sehr gut raffinierte Produkte die trotz des
tieferen Anilinpunktes gut über 6434 benzinisiert werden können.

Die Raffinationswirkung mit diesen Kontakten ist stark druck-
abhängig, so dass bei H₂-Teil-Drucken am Ofeneingang unter 250 at,
wie sie z.B. in Leuna (190 at) oder Scholven (210 at) vorhanden sind
die grosstechnische Verwendung dieser Kontakte ohne vorgeschalteten
505F nicht angebracht ist.

Um gegen Rückschläge gesichert zu sein, erscheint deshalb -
wenigstens für eine nicht zu kurze Übergangszeit - die allgemeine
Einführung des erst in den letzten Wochen in der Kleinapparatur er-
probten etwas wolframreicheren Kontaktes 8376 angebracht.

Der Kontakt 8376 (Tonerde 30 WO₃ 6 Ni₂O₃) hat gegenüber 7846
Mo und 7846 W den Vorteil, etwas grössere Reserven zu haben. Bei
250 at und 22,5 MW gibt er um 5 bis 6 Einheiten höhere Anilinpunkte
als die beiden anderen Kontakte. Es ist anzunehmen, dass er auch
bei 190 at für Braunkohleverflüssigung und bei 210 at für Steinkohle-
verflüssigung ausreichend ist, und hinsichtlich der Einspritspro-
dukte einen grösseren Spielraum bietet. Die Versuche hierüber sind
noch nicht abgeschlossen. Dass die Ergebnisse aber den 5Q58 Ergeb-
nissen ähnlicher sind als bei 7846 ist bereits erwiesen. Abklingen
konnte bisher in keinem Fall beobachtet werden. Nur Erfahrungen im
Grossen insb. über Festigkeit stehen noch aus. Ein Grossversuch in
Kammer 501 soll in den nächsten Tagen anfahren.

Ein Unterschied zwischen dem Mo-Kontakt 7846 und den beiden
W-Kontakten besteht noch insofern als der Mo-Kontakt sich im Betrieb
von selbst genügend schwefelt, während die Wolfram-Kontakte vor Ge-
brauch gut durchgeschwefelt werden müssen, was u.U. für Regeneration
von Bedeutung sein kann.

- 2 -

19. 237

236

- 2 -

Zur Frage, welcher Kontakt nunmehr technisch hergestellt werden soll, ist nach dem augenblicklichen Stand der Dinge folgendes zu sagen:

Mit Kontakt 7846 liegen Grossversuche in Lu und Mo vor. Gegen eine Herstellung einiger Ofenfüllungen insbesondere unter Verwendung eines vorhandenen aber zu wenig aktiven Dehydrierungskontaktes 7360 ist nichts einzuwenden, da die Grenzen der Anwendbarkeit bekannt sind. Für Pülitz, Brück und Wesseling wird dieser Kontakt sicher den Anforderungen entsprechen. Für Leuna und Schelven vermutlich nicht ohne vorgeschalteten 5058.

Nach Kleinversuchen ist der Kontakt 8376 (7846 W 250) besser, sodass z.Zt. vieles für eine allgemeinere Einführung dieses Kontaktes in den technischen Anlagen, als Ersatz für 5058, spricht, umso mehr als auch hinsichtlich der Herstellungsweise ein grosser Spielraum vorhanden ist. (Es ist sowohl Oppauer als auch v. Wernersche Tonerde brauchbar und das Wolfram kann sowohl als WO_3 , WS_2 oder Gelbsals zugegeben oder aufgetränkt werden.)

Die Entscheidung aber, ob im Anschluss an die vorgesehene 7846-Produktion weiter der Kontakt 7846 Mo oder 7846 W 250 hergestellt werden soll, kann erst getroffen werden, wenn nach einigen Wochen die Erfahrungen der Grossapparatur vorliegen.

Der Kontakt 7846 W 250 könnte dann vor allem dort eingesetzt werden, wo der Kontakt 7846 Mo nicht ganz ausreichend ist.

Für die spätere Entwicklung besteht die ev. Möglichkeit, den Wolfrangehalt des Kontaktes 7846 W wieder zu senken, wenn umfangreichere Erfahrungen vorliegen und z.B. Leuna den Wasserstoff-Teildruck, wie vorgesehen, wie die anderen Werke, ebenfalls auf 250 at erhöht hat.

Anliegende Tabelle enthält charakteristische Zahlen der besprochenen Kontakte im Vergleich zu 5058.

gez. Peters

Anlage:

Tonerde Molybdän Nickel- und Tonerde Wolfram Nickel Vorhydrierkontakt.

| Kontakt Nr. | 7846 | 8149 | 8376 | 5058 |
|-------------------------------|------------|-------------|-------------|--------------------|
| Bezeichnung | 7846 Mo | 7846 W | 7846 W 250 | Vergleichs-kontakt |
| Träger | akt. Ton. | akt. Ton. | akt. Ton. | kein |
| kg MoO_3 bzw. WO_3 /Liter | 70 MoO_3 | 150 WO_3 | 250 WO_3 | 2400 WO_3 |
| kg Ni_2O_3 /Liter | 23 | 23 | 47 | - |
| kg Molybdän bzw. Wolfram | 1380 Mo | 2 300 W | 3800 W | 29 500 W |
| je 100 000 jato L-Bi | | | | |
| Schüttgewicht | 0,8 | 0,8 bis 0,9 | 0,8 bis 0,9 | 2,7 |
| Durchsatz | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 1,0 |
| Temperatur MV | 22,5 | 22,5 | 22,5 | 19(-20) |
| | 435° | 435° | 434° | 375-390 |

Tonerde Molybdän Nickel- und Tonerde Wolfram Nickel Vorhydrierkontakt.

| Kontakt Nr. | 7846 | 8149 | 8376 | 5058 |
|---|--|--|--|-----------------------------------|
| Bezeichnung | 7846 Mo | 7846 W | 7846 W 250 | Vergleichs-
kontakt |
| Träger
kg MoO ₃ bzw. WO ₃ /Liter
kg Ni ₂ O ₃ /Liter | akt. Ton.
70 MoO ₃
23 | akt. Ton.
150 WO ₃
23 | akt. Ton.
250 WO ₃
47 | kein
2400 WO ₃
- |
| kg Molybdän bzw. Wolfram
je 100 000 jato L-Bi | 1380 Mo | 2 300 W | 3800 W | 29 500 W |
| ← Schüttgewicht
Durchsatz
Temperatur MV
°C | 0,8
0,8
22,5
435° | 0,8 bis 0,9
0,8
22,5
435° | 0,8 bis 0,9
0,8
22,5
434° | 2,7
1,0
19(-20)
375-390 |
| Steinkohleverflüssigung | | | | |
| Anfall spez. Gew. | 0,848 | 0,82 | 0,844 | 0,844 |
| AP. B-Mittelöl | +41 | +42 | +47 | +44(48) |
| % Bi bis 150° | 13 | 13 | 13 | 19 |
| % Bi bis 180° | 28 | 28 | 28 | 34 |
| Phenole B-Mittelöl | < 0,02 | < 0,02 | < 0,02 | 0,2 |
| Stickstoff B-Mittelöl | 0,008 | 0,007 | 0,006 | 0,010 |

TEST PROCEDURE

5. The catalysts were tested with kerosene vaporized at 300°C in a 100 ml. test tube. The catalysts were tested with 10% of the kerosene vaporized at 300°C in a 100 ml. test tube. The catalysts were tested with 10% of the kerosene vaporized at 300°C in a 100 ml. test tube.

Hydrierversuche mit Kohlen verschiedener petrographischer
Zusammensetzung im Drehautoklaven.

(5) In Tabelle II sind Hydrierergebnisse zusammengestellt, die über den Einfluß der einzelnen Gefügebestandteile bei der Hydrierung von Steinkohlen Aufschluß geben sollen. Da eine Trennung nach Gefügebestandteilen nur unvollkommen möglich ist, wurden für die Hydrierversuche einige Kohlen ausgewählt, die nach der petrographischen Untersuchung von Stach je einen der Gefügebestandteile stark angereichert enthalten. (Siehe ^{vergl.} Dünnschliffbilder).

Als Typ einer Glanskohle sind je eine chinesische und japanische Steinkohle aufgeführt, welche ca. 95 % Glanskohle enthalten. Obwohl beide Kohlen im C-Gehalt, S-Gehalt, Flüchtigen und Aschegehalt zum Teil wesentliche Unterschiede aufweisen (s. Tab. I), geben sie beim Hydrierversuch keine sehr unterschiedlichen Daten. Die für die Hydrierung ungünstigen Faktoren von K 1099, wie hoher C-Gehalt und geringere flüchtige Anteile werden vermutlich durch den sehr hohen Schwefelgehalt weitgehend ausgeglichen. Der Abbau ist für eine Kohle mit 85,9 % C und 12,4 % Asche mit 97 % sehr gut; was mit dem sehr geringen Gehalt an Faserkohle erklärt werden kann, denn vergleichsweise gibt eine Ruhrkohle mit 86 % C und 12 % Asche höchstens 90 % Abbau.

Als Mattkohle wurde Bogheadkohle von Auguste Viktoria verwendet, welche nach der petrographischen Untersuchung keinen der anderen Gefügebestandteile enthält; außerdem wurden noch 2 mattkohlereiche Kohlen (mit über 50 % Mattkohle) hydriert. K 1049 hat neben viel Mattkohle auch viel Faserkohle und Asche und zeigt schon Schieferähnliche Struktur.

Im Gegensatz zu den Glanskohlen lassen sich Mattkohlen infolge der sehr gleichmäßigen Verteilung der Asche nur sehr schwer nach den üblichen Verfahren entaschen. Auffallend für die aufgeführten mattkohlereichen Kohlen ist ihr hoher Wasserstoff- und Flüchtigengehalt; dementsprechend geben diese Kohlen bei der Verschwelung eine sehr hohe Urtererausbeute. Gleichseitig ist auch der hohe Schwefelgehalt dieser Kohlen für die Hydrierbarkeit günstig. Alle 3 mattkohlehaltigen Proben geben beim Hydrierversuch sehr gute Ergebnisse, die

49 263i

besonders hinsichtlich Asphalt und Vergasung erheblich günstiger liegen als a.B. bei Glanzkohle.

Als dritte Gruppe wurden Versuche mit 2 faserkohlehaltigen Kohlen ausgeführt, welche 15-30 % Faserkohle enthalten. Sie unterscheiden sich von Glanz- und Mattkohle durch geringeren Gehalt an Flüchtigen und an Wasserstoff, was in der geringen Urteerausbeute zur Auswirkung kommt. Frühere Hydrierversuche mit Faserkohle ergaben vor allem schlechten Abbau, was auch bei diesen faserhaltigen Kohlen wieder bestätigt wird. Asphaltgehalt und Vergasung scheinen nicht höher als bei Glanzkohle zu sein, doch kann dies damit erklärt werden, daß vor allem die leichter hydrierbaren Gefügebestandteile abgebaut werden, die nur geringeren Asphaltgehalt und geringere Vergasung geben, während die schwer hydrierbare Faserkohle zum großen Teil als Restkohle übrigbleibt.

gez. Graßl

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann.

2 Tabellen.

Tabelle I.
Analytische Daten der untersuchten Kohlen.

| Kohle | <u>Glanzkohle</u> | | <u>Mattkohle bzw. mattkohlehaltige Kohle</u> | | | <u>Faserkohle-haltig</u> | |
|---|------------------------------|---|---|-----------------------------|---|--|--|
| | K 1099
Tien-Ho
(China) | K 1109
Sachalin-
kohle
(Japan) | K 1077/
II
Boghead
Auguste
Viktorja | K 1098
Loping
(China) | K 1049
Barsasak
(Sapropel)
Rußland | K 1076
Flota-
tions-
kohle v.
Hibernia | K 1126
Lurgi-
staub
Hiber-
nia |
| <u>Petrographische Zusammensetzung:</u> | | | | | | | |
| Glanzkohle | ca. 95 | ca. 95 | — | ca. 25 | ca. 10 | ca. 60 | ca. 80 |
| Mattkohle | ca. 0 | ca. 2 | ca. 100 | ca. 65 | ca. 55 | ca. 10 | ca. 5 |
| Faserkohle | ca. 2 | ca. 2 | — | ca. 6 | ca. 30
(+Berge) | ca. 30 | ca. 15 |
| <u>Elementaranalyse</u> | | | | | | | |
| <u>a. Reinkohle</u> | | | | | | | |
| % C | 85,88 | 85,75 | 79,32 | 82,39 | 83,24 | 84,42 | 84,89 |
| % H | 5,34 | 6,15 | 6,82 | 6,69 | 8,19 | 4,59 | 4,84 |
| % O | 3,19 | 7,16 | 8,06 | 6,16 | 5,11 | 7,89 | 7,02 |
| % N | 1,42 | 2,59 | 1,82 | 2,55 | 0,77 | 2,16 | 1,98 |
| % S gesamt | 4,18 | 0,37 | 4,36 | 2,47 | 3,09 | 1,00 | 1,05 |
| % Flüchtiges a. RK. | 32,72 | 42,20 | 61,07 | 55,26 | 67,06 | 28,56 | 31,55 |
| H diapon./100 g C | 5,10 | 5,59 | 6,52 | 6,35 | 8,61 | 3,66 | 4,09 |
| % Asche a. TK. | 12,43 | 6,00 | 15,97 | 8,82 | 33,76 | 5,87 | 9,65 |
| Alkalität a. TK.
(g H ₂ SO ₄ /kg TK) | 4,0 | 9,98 | 31,8 | 5,2 | 36,5 | 10,9 | 17,3 |
| % Urteer Schwelung) | 10,62 | 18,88 | 31,14 | 27,21 | 28,60 | 6,60 | 9,39 |

Hydrierversuche in Drehbomben.

Versuchsbedingungen:

| | |
|---------------|---|
| Anheisszeit | : 3 Stunden |
| Reaktionszeit | : 1 1/2 Stunden |
| Temperatur | : 25 MP (= 460°0) |
| Hochst-Druck | : ca. 350 atm |
| Kontakt | : 0,06 % SnO ₂ + 0,75 % Chlor |
| Anreiböl | : P 1214 v. 23.5.36 (Startöl f. Hibernia) |

Tabelle II.

| Kohle | Glanskohle | | Mattkohle | | Faserkohle- | | |
|--|------------|--------|---------------|--------|-----------------|-------------------------|--------|
| | K 1099 | K 1109 | K 1077/
II | K 1098 | K 1049 | haltig
K 1076 K 1126 | |
| Petrogr. Zer-
setzung | | | | | | | |
| Glanskohle | ca. 95 | ca. 95 | -- | ca. 25 | ca. 10 | ca. 60 | ca. 80 |
| Mattkohle | ca. 0 | ca. 2 | ca. 100 | ca. 65 | ca. 55 | ca. 10 | ca. 5 |
| Faserkohle | ca. 2 | ca. 2 | -- | ca. 6 | 30 (*
Berge) | ca. 30 | ca. 15 |
| Reinkohleabbau | 97,1 | 97,6 | 96,0 | 97,4 | 92,8 | 77,9 | 81,7 |
| Spez. Gew. v.
Öl/20° | 1,034 | 1,058 | 1,028 | 1,030 | 1,034 | 1,064 | 1,052 |
| % - 325° 1.Öl | 49,5 | 37 | 33 | 43 | 40 | 43 | 40 |
| % B1 + M1 1.
Ölgehalt | 123 | 80 | 78 | 100 | 125 | 106 | 101,5 |
| % Asphalt 1.Öl | 4,7 | 5,2 | 2,2 | 2,0 | 2,6 | 4,5 | 5,3 |
| % Asphalt im
Schweröl | 8,8 | 8,2 | 3,3 | 4,2 | 4,3 | 7,9 | 9,9 |
| % Vergasung
a. B1 + M1 + Verg. | 19,7 | 17,8 | 15,2 | 15,8 | 14,0 | 17,3 | 14 ? |

Nachtrag.

Hydrierversuche mit Gefügebestandteilen aus ein- und derselben Kohle liegen nicht vor. Eine von Herrn Dr. Lehmann in ihrem Gefügebestandteile zerlegte Braunkohle zeigte folgende analytische Daten:

| | Glans-
kohle I | Glans-
kohle II | Matt-
kohle | Faser-
kohle |
|--------------------|-------------------|--------------------|----------------|-----------------|
| % Asche a. F.K. | 1,45 | 3,79 | 5,77 | 13,21 |
| % C a. Reinkohle | 87,12 | 87,52 | 86,84 | 86,70 |
| H | 5,16 | 5,13 | 4,96 | 4,76 |
| O | 6,32 | 5,85 | 6,61 | 6,69 |
| N | 0,56 | 0,58 | 0,62 | 0,85 |
| S flüchtig | 0,84 | 0,92 | 0,97 | 1,00 |
| S gesamt | 0,98 | 0,98 | 1,11 | 1,19 |
| H disp. a. 100 g C | 4,84 | 4,83 | 4,94 | 4,85 |

QUALITY PLAN

3. Bericht des Arbeitskreises für Qualitäts- und
Planungsfragen.
Report of the committee working with
problems of quality control.

Pages Nos. 243 - 253

243

Bericht

des Arbeitskreises für Qualitäts- und Planungsfragen.

Der Arbeitskreis war beauftragt worden, zunächst die Qualitäts-
forderungen, die an Elektrodenkoks gestellt werden, klarzustellen.

B e r i c h t
des Arbeitskreises für Qualitäts- und Planungsfragen.

Der Arbeitskreis war beauftragt worden, zunächst die Qualitätsforderungen, die an Elektrodenkoks gestellt werden, klarsustellen, und, soweit unterschiedliche Anforderungen für bestimmte Verwendungszwecke bestehen, eine Einteilung nach Qualitätstufen vorzunehmen. Außerdem war dem Arbeitskreis die Aufgabe übertragen worden, zunächst ein Sofortprogramm für die zusätzliche Herstellung von 67 000 t Elektrodenkoks aufzustellen, und weiterhin eine Planung auf längere Sicht für die Errichtung zusätzlicher Anlagen vorzunehmen, mit deren Hilfe die Deckung des späteren Fehlbedarfes von rd. 200 000 t ermöglicht würde.

I. Qualitätsfragen

A. Reinheitsanforderung.

Von Herrn Pistor war in der Sitzung vom 13.3.1941 im Reichsamt für Wirtschaftsausbau als Qualitätsforderung hinsichtlich der Reinheit von Elektrodenkoks angegeben worden, daß folgende Höchstwerte nicht überschritten werden dürften:

| | |
|---|-------|
| Wassergehalt | 2 % |
| Aschengehalt | 0,6 % |
| Flüchtige Bestandteile
(ohne H ₂ O) | 0,5 % |

Aschenzusammensetzung:

| | | | | |
|--------------------------------|---------|----|---------|--------------------|
| SiO ₂ | 0,20 % | Si | 0,10 % | } Si + Fe = 0,22 % |
| Fe ₂ O ₃ | 0,17 % | Fe | 0,12 % | |
| ZnO | 0,013 % | Zn | 0,01 % | |
| TiO ₂ | 0,01 % | Ti | 0,004 % | |

Dagegen teilte Herr Kleinert mit, daß die VAW (Dr. Mentzen) folgende Sollwerte festgelegt haben, denen die bei den Fechkokallieferungen im Durchschnitt erreichten Istwerte gegenüberstehen:

| | Soll | Ist |
|-------------|--------|---------|
| Asche unter | 0,6 % | 0,47 % |
| Si | 0,04 % | 0,028 % |
| Fe | 0,09 % | 0,065 % |
| Si + Fe | 0,13 % | 0,096 % |

- 2 -

Herr Wienacker teilte mit, daß bei der chemischen Entaschung nach dem Verfahren der I.G. Farbenindustrie folgende Werte erreicht seien:

| | | |
|--------------|--------|--------------------|
| Aschengehalt | 0,3 % | |
| Si | 0,04 % | } Si + Fe = 0,12 % |
| Fe | 0,08 % | |

Von Herrn Ritter wurden bei früherer Gelegenheit folgende Angaben gemacht:

| | | |
|--------------|--------|--------------------|
| Aschengehalt | 0,6 % | |
| Si | 0,09 % | } Si + Fe = 0,19 % |
| Fe | 0,10 % | |

Bei einer fertigen Anode aus Pechkoks, Bessweiler Koks und Anodenresten ist von Herrn Ritter folgende Zusammensetzung ermittelt worden:

| | | |
|--------------|--------|--------------------|
| Aschengehalt | 0,74 % | |
| Si | 0,09 % | } Si + Fe = 0,21 % |
| Fe | 0,12 % | |

Nach Angaben von Herrn Wilm hatte eine Stückkoksprobe der Firma Kleinholz einen

| | |
|--------------|----------------|
| Aschengehalt | von 0,46 % und |
| Si + Fe = | 0,14 %. |

Aus diesen Analysenzahlen und den bei verschiedenen Gelegenheiten mitgeteilten Höchstwerten für die im Elektrodenkoks tragbaren Gehalte an Verunreinigungen ergibt sich folgendes:

1. Zweifellos ist es erwünscht, daß der Aschengehalt im Elektrodenkoks möglichst gering ist. Bei der Herstellung von Reinstaluminium mit 99,75 % Al und bei einem Elektrodenverbrauch von 0,5 t je t Aluminium wäre ein Aschengehalt von 0,5% tragbar, der theoretisch 0,25 % Si + Fe auf Koks bezogen enthalten dürfte, wenn die übrigen Aschenbestandteile nicht in das Al gelangen würden und die Tonerde frei von Si und Fe wäre. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß aber in Wirklichkeit doch auch andere Aschenbestandteile des Kokes ebenso in das Al gelangen wie gewisse Verunreinigungen der Tonerde, scheint die Forderung der VAW, nach der im Koks der Höchstwert für Si + Fe 0,13 % betragen darf, grundsätzlich auf die Erfordernisse der Reinstaluminiumgewinnung abgestellt zu sein.

3. Die weniger weitgehenden Forderungen, die von Herrn Pieter im Auftrage des Reichsamt für Wirtschaftsausbau übermittelt wurden und einen Si + Fe-Gehalt von 0,22 % zulassen, scheinen auf die etwas gemilderten Ansprüche bei der Herstellung von Gebrauchsaluminium mit 99,5 % Al abgestellt zu sein.

3. Die weitgehenden Anforderungen für die Reinstaluminiumgewinnung (Si + Fe höchstens 0,15 %) werden von Extraktkoks, vom Pechkoks und auch von dem chemisch entaschten Steinkohlenkoks erfüllt. Bei der rein aufbereitungstechnischen Entaschung können jedoch derartige Forderungen wahrscheinlich nicht erreicht werden. Bei der Mischverkokung von Reinstkohle mit Pech bzw. Extrakt sind die Forderungen für die Reinstaluminiumgewinnung erfüllbar bis zu einem Mischungsverhältnis von Reinstmagerkohle mit Extrakt von etwa 70 : 30 % und bis zu einem Mischungsverhältnis von Hartpech mit Reinstmagerkohle von bis zu 40 : 60 %. Bei einer stärkeren Zumischung von Reinstmagerkohle zum Extrakt bzw. zum Hartpech über 70 bzw. 40 % hinaus, würde der Si + Fe-Gehalt über 0,15 % steigen, wenn nicht eine anschließende chemische Entaschung vorgenommen wird. Bei der Zumischung von Fettkohle anstelle von Magerkohle würden wegen des höheren Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen die Zusätze wesentlich niedriger gehalten werden müssen oder es müßte bereits bei geringerem Mischungsanteil eine zusätzliche chemische Entaschung vorgesehen werden. - Die kombinierte aufbereitungstechnische und chemische Entaschung würde vom Standpunkt des Aschengehaltes in Koks ein beliebiges Mischungsverhältnis zwischen Kohle und Pech bzw. Extrakt ohne weiteres zulassen.

4. Wenn für die Herstellung von Gebrauchsaluminium von 99,5 % Al der Elektrodenkoks mit einem Höchstgehalt von 0,25 % Si + Fe zugelassen werden kann, so können diese geringeren Qualitätsforderungen bei sämtlichen Herstellungsverfahren, also auch bei der rein aufbereitungstechnischen Entaschung, ohne weiteres erfüllt werden.

5. Da die rein aufbereitungstechnische Entaschung die geringsten Bauzeiten erfordert, ist noch zu prüfen, in welchem Umfang während des Krieges die anorganischen Anforderungen an Elektrodenkoks auf 0,25 % Si + Fe ermäßigt werden können. Da nur 30 - 40 % der Aluminiumerzeugung auf die Reinstaluminiumgewinnung entfällt, ist es denkbar, daß für die Zeit des Krieges - also für das Sofortprogramm - in größerem Umfang Reinstkohlenkoks eingesetzt werden können, deren Höchstgehalt an Si + Fe 0,25 % beträgt.

B. Gefügeausbildung.

Nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen scheint hinsichtlich der Gefügeausbildung ein besonders grobes Gefüge mit weniger großen Poren und dicken Zellwänden beim Elektrodenkoks sehr erwünscht zu sein. Diese Forderungen werden beim Pechkoks, Petrolkoks und Extraktkoks ohne weiteres erfüllt. Beim reinen Fettkohlenkoks (Baesweiler Koks und Kleinholz-Koks) dagegen zeigt die Koksgefügeuntersuchung ein sehr feinporiges Gefüge mit außerst dünnen Zellwänden. Infolgedessen ist sowohl die Festigkeit der aus diesen Fettkohlenkoksen hergestellten Anoden als auch der Bindemittelbedarf ungünstiger als bei der Verwendung von Pechkoks, Petrolkoks oder Extraktkoks. Es wurde jedoch festgestellt, daß man durch Mischverkokung von entsprechend entaschter Fettkohle und Magerkohle mit einem verhältnismäßig geringen Zusatz von Hartpech oder Extrakt einen sogenannten "gefüllten" Koks herstellen kann, der hinsichtlich der Gefügeausbildung dem Pechkoks nahe kommt. Sowohl hinsichtlich des Bindemittelbedarfes als auch hinsichtlich der Haltbarkeit der hieraus hergestellten Anoden dürfte ein solcher "gefüllter" Koks dem reinen Fettkohlenkoks überlegen sein.

C. Weitere Anforderungen.

Die wahre Dichte des Elektrodenkokses soll möglichst über 1,95 liegen. Der elektrische Widerstand soll nach den bekannten Verfahren bei 500 bis max. 1000 Ohm liegen. Ferner wird gefordert, daß Elektrodenkoks möglichst vollständig frei von Vanadium und dass auch der Titan-gehalt (Ti < 0,004 %) nur in Spuren bestimmbar sein soll. Diese Anforderungen können fast immer von allen Verfahren zur Elektrodenkoks-herstellung ohne besondere Schwierigkeit erfüllt werden.

II. Sofortprogramm.

Nach der Mitteilung von Herrn Neukirch tritt Ende 1942 zwischen Erzeugung und Bedarf eine Fehlmenge von 67 000 t Elektrodenkoks auf. Es wäre zu untersuchen, auf welche Weise diese Fehlmenge gedeckt werden kann, wenn im Oktober 1941 mit dem Bau entsprechender Anlagen begonnen wird. Wenn diese zusätzlichen Anlagen tatsächlich spätestens zu Anfang des 2. Halbjahres 1942 mit der Produktion beginnen sollen, so stünde eine Bauzeit von 9 bis höchstens 10 Monaten zur Verfügung. Diese kurze Frist ermöglicht nicht die Erstellung von komplizierteren Anlagen, z.B. von Extraktionsanlagen, deren Bauzeit sicher mehr als 12 Monate betragen würde. Auch Anlagen zur kombinierten aufbereitungstechnischen und chemischen Entaschung würden eine Bauzeit von etwa 12 Monaten erfordern. Das einzige Verfahren, das sich in einer kürzeren Bauzeit bewältigen ließe, wäre die rein aufbereitungstechnische Entaschung. Daraus ergibt sich, daß für ein derartiges kurzfristiges Sofortprogramm wohl nur die Errichtung von Aufbereitungsanlagen in Betracht kommt. Die geringere Qualität des Kokes, soweit er nicht als Mischkoks gewonnen werden kann, müste dann zum mindesten zeitweise in Kauf genommen werden.

1. Unter der Annahme, daß es gelingen würde, für die Erweiterung der Pechkokerei Rauxol Pech bei anderen Verbrauchern freizumachen, könnte man daran denken, die Reinstkohlenanlage des Bergwerksverbandes auf Fettkohle umzustellen und die Reinstfettkohle für sich zu verkoken. Wenn 4 Wochen nach Anlaufen des 1. Aggregates auf der Anlage des Bergwerksverbandes die Verdoppelung beschlossen werden kann, könnten unter der Voraussetzung der anderweitigen Versorgung der Erweiterung Rauxol mit Pech 30 000 t Reinstkoks im Herbst 1942 zusätzlich gewonnen werden.
2. Durch Errichtung einer weiteren Reinstkohlenanlage auf Magerkohlenbasis mit einer Produktion von 20 000 t könnte man die Zumischung von Reinstkohle zum Stinnes-Extrakt ermöglichen. Bei der Mischverkokung von 20 000 t Reinstmagerkohle mit 36 000 t Stinnes-Extrakt würde man insgesamt 42 000 t eines Mischkokes erhalten, also ein Mehr von 17 000 t.
3. In den beiden dann bestehenden Reinstkohlenanlagen würden 75 000 t Feinstkorn unter 1 mm anfallen, die durch Errichtung von elektrostatischen Aufbereitungsanlagen und Erweiterung der Flotation nach der Verkokung weitere 18 - 20 000 t Elektrodenkoks ergeben würden.

Zu 1) Voraussetzungen:

- a) Einwandfreies Ergebnis der Reinstkohleanlage (1. Baustufe) auch bei Fettkohlensinsatz.
- b) Beschaffung von 30 - 55.000 t Brikettpech für den Betrieb der Erweiterung Ranzel.
- c) Bereitstellung von Koksöfen für die Verkokung der Reinstfestkohle.

Zu 2) Voraussetzungen:

- a) Verzicht auf die Abgabe von reinem Extraktkoks.
- b) Signung des Mischkokses aus Magerkohle und Extrakt.
- c) Entschluß zum Bau einer Reinstkohleanlage vor Betriebsaufnahme in der Anlage des Bergwerksverbandes.
- d) Erweiterung der Extraktverkokungsanlage.

Zu 3) Voraussetzungen:

- a) Günstiges Ergebnis der elektrostatischen Aufbereitungsanlage auf der Zeche Osterfeld.

Eine andere Lösung der gestellten Aufgabe, bis Juli bzw. August 1942 zusätzlich 67.000 t Elektrodenkoks zu schaffen, kann nicht vorgeschlagen werden.

III. Planung für den weiteren Ausbau der Elektrodenkoks-erzeugung.

Da angesichts der Pechverknappung die Möglichkeit nicht besteht, weitere Pechkoksmengen herzustellen, kann eine zusätzliche Erzeugung auf inländischer Basis nur durch die Herstellung von Extraktkoks oder von Reinstkoks erfolgen.

Die Extraktkoks-gewinnung erfordert einen verhältnismäßig hohen Kapitalaufwand in einer Größenordnung von 250.- bis 300.- RM je tate Extraktkoks. Der Kohlenbedarf beträgt 3 - 3,5 t je t Extraktkoks. Ausreichende Mengen an Mittelöl für die Extraktion könnten nach Ansicht von Herrn Broche durch die Hydrierwerke Scholven, Gelsenberg Benzin bzw. Blechhammer zur Verfügung gestellt werden, wenn es sich herausstellt, daß das Mittelöl nach der Extraktion ohne Schwierigkeit in der Gasphase weiter verarbeitet werden kann. Als Einsatzkohle für die Extraktion (2 t je Extraktkoks) kann Fettkohle mit einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 24 - 30 % verwendet werden. Der restliche Kohlenbedarf kann größtenteils in Form von geringwertigen Brennstoffen als Energiekohle geliefert werden.

Bei der Reinstkohlenherstellung ist der Kohlenbedarf je t Fertigerzeugnis geringer. Praktisch treten Verluste nur in Form der ausgeschiedenen Berge auf, da das Mittelgut ebenso wie alle anderen Kuppelerzeugnisse (z.B. Gas, Teer u.dgl.) gutgeschrieben werden können. Ohne Gutschrift der Verkokungserzeugnisse würden für 1 t Reinstkoks aus Fettkohle etwa 1,5 t, aus MKohle 1,35 t und aus Magerkohle 1,25 t Rohkohle benötigt. Als Ausgangskohle kommt Fettkohle bzw. Magerkohle in Betracht.

Die Anlagekosten je tate Reinstkoks einschließlich Verkokungsanlage werden auf 55.- bis 60.- RM geschätzt. Als Verfahren zur Reinstkoks-gewinnung kommen in Betracht:

- a) aufbereitungstechnische Entaschung nach Diesel (Baesweiler),
- b) aufbereitungstechnische Entaschung nach Bergbau-Verein,
- c) aufbereitungstechnische Entaschung nach a) oder b) mit anschließender chemischer Entaschung nach I.G. Farbenindustrie,
- d) aufbereitungstechnische (?) und chemische (?) Entaschung nach Kleinholz.

Hierbei ist unterstellt, daß die aufbereitungstechnische Entaschung nach den Vorschlägen der I.G. Farbenindustrie mit Voranreicherung durch ein Schwereflüssigkeitsverfahren und anschließender Flotation praktisch mit den Vorschlägen des Bergbau-Vereins übereinstimmt.

Nach Erfüllung des Sofortprogramms würde die inländische Erzeugung an Elektrodenkoks zusätzlich der Petrolkoks-einfuhr rd. 400 000 tate betragen. Zur Deckung des Fehlbedarfes von 200 000 t wurden folgende Fälle durchgerechnet:

- a) Deckung des Fehlbedarfes durch Erzeugung von 200 000 t Extraktkoks.
- b) Deckung des Fehlbedarfes durch Erzeugung von 150 000 t Extraktkoks und 50 000 t Reinstkoks.
- c) Deckung des Fehlbedarfes durch Erzeugung eines Mischkoks aus Kohlenextrakt und Reinstkohle, so daß im Mischkoks beide Komponenten zu gleichen Teilen vertreten sind.

Zu a):

| | | |
|--------------|--|----------------|
| Kohlenbedarf | 400 000 t Einsatzkohle | |
| | <u>200 000 bzw. 300 000 t Energiekohle</u> | |
| | 600 000 - 700 000 t | i.M. 650 000 t |
| Anlagekosten | 50 - 60 Mio RM | i.M. 65 Mio RM |

Zu b):

| | | |
|----|-----------------------|---|
| 1. | 150 000 t Extraktkoks | |
| | Kohlenbedarf | 300 000 t Einsatzkohle |
| | | <u>150 000 - 225 000 t Energiekohle</u> |
| | | 450 000 - 525 000 t |
| | Anlagekosten | 37,5 - 45 Mio RM |
| 2. | 50 000 t Reinstkoks | |
| | Kohlenbedarf | { 75 000 t Fettkohle oder |
| | | { 68 000 t MKohle oder |
| | | { 63 000 t Magerkohle = rd. 68 000 t Rohkohle |
| | Anlagekosten | 2,75 - 3 Mio RM |

| | | |
|---------|--------------|--------------------------|
| 1. + 2. | Kohlenbedarf | 450 000 - 525 000 t |
| | | <u>63 000 - 75 000 t</u> |
| | | 513 000 - 600 000 t |
| | | i.M. 555 000 t |

| | | |
|---------|--------------|---------------------------|
| 1. + 2. | Anlagekosten | 37,50 - 45,00 Mio RM |
| | | <u>2,75 - 3,00 Mio RM</u> |
| | | 40,25 - 48,00 Mio RM |
| | | i.M. 44 Mio RM |

Zu c)

1. 100 000 t Extraktkoks
Kohlenbedarf 200 000 t Einsatzkohle
100 000 - 150 000 t Energiekohle
300 000 - 350 000 t
Anlagekosten 25 - 30 Mio RM
2. 100 000 t Reinstkoks
(150 000 t Fettkohle oder
Kohlenbedarf { 135 000 t Eckkohle oder
125 000 t Magerkohle = rd. 140 000 t Rohkohle
Anlagekosten 5,5 - 6 Mio RM
1. + 2. Kohlenbedarf 300 000 - 350 000 t
125 000 - 150 000 t
425 000 - 500 000 t i.M. 463 000 t
1. + 2. Anlagekosten 25,0 - 30 Mio RM
5,5 - 6 Mio RM
30,5 - 36 Mio RM i.M. 33 Mio RM

Aus diesen Berechnungen ergibt sich, daß bei der ausschließlichen Deckung des Pehlbedarfes durch Extraktkoks ca. 650 000 t Kohle benötigt werden bei einem Anlagekapital von 65 Mio RM. Wird der Pehlbedarf zur Hälfte mit Extraktkoks, zur Hälfte mit Reinstkoks gedeckt, so wird nur ca. 460 000 t Kohle erforderlich und ein Anlagekapital von ca. 33 Mio RM.

Nach diesen Überlegungen erschien es zweckmäßig, für die Erzeugung von 600 000 t nochmals eine Gesamtbilanz aufzustellen und die Gesamtplanung nach dem Gesichtspunkt der verfügbaren Pechmengen in der Weise durchzurechnen, daß grundsätzlich die Mischverkokung in verschiedenem Mischungsverhältnis zwischen Pech bzw. Extrakt und Reinstkohle zugrunde gelegt wird.

Die Aufstellung der Bilanz für 1941 sowie der Erzeugung- bzw. Einfuhrzuwachs für 1942 und die Gesamterzeugung für 1942 gehen aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

| | Erzeugung
bzw. Einfuhr
1941
t | Zuwachs
1942
t | Erzeugung
+ Einfuhr
1942
t |
|---------------------------|--|-----------------------|-------------------------------------|
| Pechkoks Bövinghausen | 75 000 | - | 75 000 |
| Pechkoks Rauxel | 60 000 | 30 000 | 90 000 |
| Deurag Stückkoks | 25 000 | - | 25 000 |
| Braunkohlenpechkoks | 20 000 | 10 000 ⁺) | 30 000 |
| Petrolkoks Slowakei | 10 000 | Abgang | - |
| Petrolkoks Rumänien | 37 000 | 8 000 | 45 000 |
| Reinstkoks Carl Alexander | 35 000 | 25 000 | 60 000 |
| Reinstkoks Fa. Kleinbahn | - | - | - |

| | Erzeugung
bezw. Einfuhr
1941
t | Zuwachs
1942
t | Erzeugung
+ Einfuhr
1942
t |
|---|---|------------------------|-------------------------------------|
| Pechkoks Bövinghausen | 75 000 | - | 75 000 |
| Pechkoks Rauxel | 60 000 | 30 000 | 90 000 |
| Deurag Stüokkoks | 25 000 | - | 25 000 |
| Braunkohlenpechkoks | 20 000 | 10 000 ^{+))} | 30 000 |
| Petrolkoks Slowakei | 10 000 | Abgang | - |
| Petrolkoks Rumänien | 37 000 | 8 000 | 45 000 |
| Reinstkoks Carl Alexander | 35 000 | 25 000 | 60 000 |
| Reinstkoks Fa. Kleinholz | 5 000 | - | 5 000 |
| Extraktkoks | | 25 000 | 25 000 |
| Summe insgesamt | 287 000 | 98 000 | |
| davon: | | | |
| Pech- + Extraktkoks | 135 000 | 55 000 | 190 000 |
| Petrol- + Braunkohlenpechkoks | 92 000 | 8 000 | 100 000 |
| Reinstkoks | 40 000 | 25 000 | 65 000 |
| | 355 000 | | 355 000 |
| Fehlbedarf gegenüber einem Soll von 600 000 t | | | 245 000 t |

+) ASW

Es stehen demnach im Jahre 1942 ohne Berücksichtigung des Sofortprogramms 1942 jedoch unter der Annahme einer Pechversorgung der Erweiterung Rauxel ohne Einsatz von Reinstkohle in Bövinghausen zur Verfügung:

190 000 t Pech- und Extraktkoks
100 000 t Petrol- und Braunkohlenpechkoks
sowie 65 000 t Reinstkoks

Der Fehlbedarf gegenüber einem Soll von 600 000 t beträgt somit 245 000 t. Bei der Umrechnung auf die Ausgangsrohstoffe für Pechkoks und Extraktkoks ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung, daß insgesamt rd. 260 000 t Brikettpech und 36 000 t Extrakt zur Verfügung stehen.

| | K o k s
t | Hartpech
t | Brikettierpech
bezw. Extrakt
t |
|--------------------|----------------|----------------|--------------------------------------|
| Bövinghausen | 75 000 | 90 000 | 110 000 |
| Rauxel | 60 000 | 80 000 | 100 000 |
| Rauxel-Erweiterung | 30 000 | 40 000 | 50 000 |
| | 165 000 | 210 000 | 260 000 |
| Stinnes | 25 000 | | 36 000 |

| | t | t | t |
|--------------------|---------|---------|---------|
| Bövinghausen | 75 000 | 90 000 | 110 000 |
| Rauzel | 60 000 | 80 000 | 100 000 |
| Rauzel-Erweiterung | 30 000 | 40 000 | 50 000 |
| | 165 000 | 210 000 | 260 000 |
| Stinnes | 25 000 | | 36 000 |

- 11 -

253

Wenn man nun davon ausgeht, daß von der chemischen Industrie 90 000 t Graphitelektroden benötigt werden und daß diese Graphitelektroden benötigt werden und daß diese Graphitelektroden, die eine Zumischung von Reinstkohle nicht ertragen, aus folgenden Materialien hergestellt werden sollen:

| |
|------------------------------|
| 45 000 t Pechkoks |
| 25 000 t Deurag-Petrolkoks |
| 20 000 t Braunkohlenpechkoks |
| 90 000 t |

es müßte in Zukunft eine Erzeugung von 45 000 t reinem Pechkoks sichergestellt werden. Hierfür würden etwa 76 000 t Brikettpech benötigt. Ferner würden für die Verarbeitung der zusätzlichen Elektrodenkoks-erzeugung von 245 000 t rd. 50 000 t Brikettpech als Bindemittel bereitstellen sein. Diese

| |
|------------|
| 76 000 t |
| + 50 000 t |
| 126 000 t |

scheiden für die Herstellung von Mischkoks aus. Verfügbar wären demnach für die Herstellung von Mischkoks

| |
|-------------------------------------|
| 296 000 t |
| - 126 000 t |
| 170 000 t Brikettpech bzw. Extrakt. |

Wenn diese 170 000 t Brikettpech bzw. Extrakt im Gemisch mit Reinstkohle verkokt werden, so können aus diesen Pech- und Extraktmengen hergestellt werden:

| |
|----------------------|
| 25 000 t Extraktkoks |
| 80 000 t Pechkoks |
| 105 000 t |

Zur Verfügung stehen weiterhin

10 000 t Braunkohlenpechkoks.

Außerdem sind aus der Erzeugung bis Ende 1942

65 000 t Reinstkoks von Basweiler bzw. Kleinholz verfügbar.

Nicht für die Zumischung infrage kommen

90 000 t Graphitkoks und
45 000 t Petrolkoks

315 000 t

Zusätzlich zur Erzeugung gegenüber einem Soll von 600 000 t sind demnach 285 000 t. Die durch Mischverkokung herzustellende Elektroden-

- 12 -

254

Koksmenge würde unter diesen Voraussetzungen

| |
|---------------------|
| 600 000 t |
| - 125 000 t |
| 465 000 t betragen. |

Die Mischverkokung wird nachstehend für drei verschiedene Mischungsverhältnisse im Mischkoks durchgerechnet, um einen Überblick über die dann notwendige Erweiterung der Extrakt- und Reinstkoks-erzeugung zu erhalten. Dabei wird der Einfachheit halber für die Reinstkoks-herstellung ein Koks-erbringen von 77,5 % zugrunde gelegt, das für eine Mischverkokung von 65 % Fettkohle und 35 % Eskohle mit Pech bzw. Extrakt zutrifft. Auf Koks bezogen ist in Falle a) eine Zusammensetzung des Mischkoks aus zwei Teilen Pech- bzw. Extraktkoks und einem Teil Reinstkoks, im Falle b) aus einem Teil Pech- bzw. Extraktkoks und einem Teil Reinstkoks, im Falle c) aus einem Teil Pech- bzw. Extraktkoks und zwei Teilen Reinstkoks zugrunde gelegt.

Es ergibt sich für den Fall a), Mischung zwei Teile Pech bzw. Extraktkoks und ein Teil Reinstkoks, folgende Bilanz:

| Fall a) | Pech- bzw. Extraktkoks | Reinstkoks | Fett- k o h l e | Mager- t |
|-------------------------------------|------------------------|------------|-----------------|----------|
| Bestand (1942) | 115 000 P+E | 65 000 | | |
| Erweiterung | 185 000 E | 100 000 | 85 000 | 45 000 |
| unberührt (Graphit- und Petrolkoks) | 300 000 | 165 000 | | |
| | 135 000 | | | |
| | 455 000 | 165 000 | | |
| | | 600 000 | | |

Gegenüber einer Erzeugung im Jahre 1942 von 115 000 t Pech- und Extraktkoks und 65 000 t Reinstkoks müßten im Falle a) Anlagen zur Gewinnung von 185 000 t Extraktkoks und von 100 000 t Reinstkoks erstellt werden.

Fall b) Mischung ein Teil Pech- oder Extraktkoks und ein Teil Reinstkoks.

Die Bilanz ergibt in diesem Falle folgendes Bild:

| Fall b) | Pech- bzw. Extraktkoks | Reinstkoks | Fett- k o h l e | Mager- t |
|-------------------------------------|------------------------|------------|-----------------|----------|
| Bestand (1942) | 115 000 P+E | 65 000 | | |
| Erweiterung | 118 000 E | 167 000 | 140 000 | 75 000 |
| unberührt (Graphit- und Petrolkoks) | 300 000 | 232 000 | | |
| | 138 000 | | | |
| | 363 000 | 232 000 | | |
| | | 600 000 | | |

Bei diesem Mischungsverhältnis müßten Anlagen für 118 000 t Extraktkoks und für 167 000 t Reinstkoks neu erstellt werden.

Fall a) Mischung ein Teil Pech- oder Extraktkoks und zwei Teile Reinstkoks.

| Fall a) | Pech- bzw. Extraktkoks
t | Reinstkoks
t | Fett-
t | K o h l e
t | Mager-
t |
|-------------------------------------|-----------------------------|-----------------|------------|----------------|-------------|
| Bestand (1942) | 118 000 P+E | 65 000 | | | |
| Erweiterung | 45 000 E | 240 000 | 200 000 | | 110 000 |
| | 160 000 | 305 000 | | | |
| unberührt (Graphit- und Petrolkoks) | 135 000 | | | | |
| | 295 000 | 305 000 | | | |
| | | 600 000 | | | |

Bei überwiegendem Reinstkoksanteil müßten im Falle a) Neuanlagen für 45 000 t Extraktkoks und für 240 000 t Reinstkoks erstellt werden.

Wenn die Erweiterung Hauzel mit Pech versorgt werden soll, das in Bövinghausen durch Reinstkohleneinsatz freigemacht wird, so ist die entsprechende Kapazität von 40 000 t Reinstmagerkohle zusätzlich zu erreichen. Im Falle a) erübrigt sich die weitere chemische Entaschung und man würde mit einer weitgehenden aufbereitungstechnischen Entaschung der Reinstkohle auskommen. Im Falle b) würde dies nur für die Mischung von Reinstkohle mit Extrakt zutreffen, so daß nur 115 000 - 120 000 t Kohle chemisch nachbehandelt zu werden brauchen. Im Falle c) müßten wenigstens 250 000 t Reinstkohle, wenn nicht die gesamte Menge einer chemischen Entaschung unterzogen werden.

Auf der Grundlage dieser Planung würde eine Gesamterzeugung von 600 000 t sichergestellt werden können. Von der Gesamterzeugung an 600 000 t würden entfallen auf

| | | |
|---------------------|---------------------------------|-----------|
| einen Pechkoks | 45 000 t (für Graphitelektroden | 45 000 t) |
| Petrolkoks | 70 000 t (" " " | 25 000 t) |
| Braunkohlenpechkoks | 30 000 t (" " " | 20 000 t) |
| Mischkoks | 465 000 t | 90 000 t |
| | 600 000 t | |

Der größte Teil der Gesamterzeugung an Elektrodenkoks für die Aluminiumindustrie würde nach dieser Planung aus Mischkoks aus Pech bzw. Extrakt mit Reinstkohle bestehen, wobei der Mischkoks je nach dem Ausbau der Extrakt- und Reinstkohlegewinnungsanlagen entweder zu 1/3, zu 1/2 oder zu 2/3 aus Reinstkoks und im übrigen aus Pech-

bzw. Extraktkoks bestehen würde. Diese Planung würde folgende Vorteile aufweisen:

1. Niedrigerer Kohlenbedarf.
2. Kohlenwirtschaftlich günstige Lösung.
3. Einheitlicher, qualitativ hochwertiger Elektrodenkoks für die Aluminiumindustrie.

bezw. Extraktkoks bestehen würde. Diese Planung würde folgende Vorschläge aufweisen:

1. Niedrigster Kohlenbedarf.
2. Kohlenwirtschaftlich günstige Lösung.
3. Einheitlicher, qualitativ hochwertiger Elektrodenkoks für die Aluminiumindustrie.

Für die Verwirklichung dieser Planung müssen jedoch folgende Voraussetzungen erfüllt werden:

1. Bewährung der aufbereitungstechnischen und chemischen Entaschungsverfahren.
2. Bewährung der Extraktkocksgewinnung.
3. Bewährung der Mischverkokung und ihrer Erzeugnisse.
4. Einheitliche Durchführung des Planes mit zweckmäßiger Einzelplanung für die Extrakt- und Reinstkohlenanlagen und für die Mischverkokungsanlagen.
5. Lösung der Absatz- und Wirtschaftlichkeitsfragen.

YTTTAVS

INDEX

W. J. ... Laboratory Series: Miscellaneous
... Police No: ...
... I-...

INDEX

1. ... nitrogen content of ...
... of the ... of oils ...
... nitrogen ...
... content.
... 257 - 255

Rechdruckversuche
In 558

25. März 1942 6th/13

① Zusammenhänge zwischen Bessinierbarkeit von Ölen
und deren Stickstoffgehalt.

Zusammenfassung.

- 1.) Auf Grund der Ergebnisse von 28 Versuchen der Mittelloßbensinierung konnte eine Abhängigkeit der Bessinierbarkeit von dem nach Kjeldahl bestimmten N-Gehalt der Öle nicht festgestellt werden. Hingegen zeigte sich ein klarer Zusammenhang zwischen der Bessinierbarkeit und der Basenzahl (Merueburger Bestimmungsmethode).
- 2.) Gut aufhydrierte und nicht zu hoch abgeschnittene Öle mit Basenzahlen bis 5 mg NH_3 /l lassen sich gut bessinieren. Bei höher abgeschnittenen oder wasserstoffärmeren Ölen sind Basenzahlen von weniger als 3 mg NH_3 /l erwünscht.

gez. Günther

Versuche gemeinsam mit:

Dr. Peters, Dr. Grassl,
" Rotter, D'Ch Trofimow

Untersuchungen:

Dr. Wittmann, Dr. Scheiner,
Dr. Furst
Hauptlabor, Ammoniaklabor.

- 2 -

22085

Rechdruckversuche
In 558

25. März 1942 6th/13

Zusammenhänge zwischen Bessinierbarkeit von Ölen
und deren Stickstoffgehalt.

Zusammenfassung.

- 1.) Auf Grund der Ergebnisse von 28 Versuchen der Mittelölbessinierung konnte eine Abhängigkeit der Bessinierbarkeit von dem nach Kjeldahl bestimmten N-Gehalt der Öle nicht festgestellt werden. Hingegen zeigte sich ein klarer Zusammenhang zwischen der Bessinierbarkeit und der Basenzahl (Merueburger Bestimmungsmethode).
- 2.) Gut anhydrierte und nicht zu hoch abgeschnittene Öle mit Basenzahlen bis 5 mg NH_3 /l lassen sich gut bessinieren. Bei höher abgeschnittenen oder wasserstoffärmeren Ölen sind Basenzahlen von weniger als 3 mg NH_3 /l erwünscht.

gez. Günther

Versuche gemeinsam mit:

Dr. Peters, Dr. Grassl,
" Rotter, D'Ch Trofimow

Untersuchungen:

Dr. Wittmann, Dr. Scheiner,
Dr. Furst
Hauptlabor, Ammoniaklabor.

- 2 -

24085

- 2 -

258

1.) Grundlagen für die zahlenmäßige Erfassung der Bessinierbarkeit eines Öles.

Die Bessinierbarkeit eines Öles kann in allgemeinen zahlenmäßig belegt werden durch

- a) die Bessinkonzentration, die bei konstanten Bedingungen (Ofentyp, Kontakt, Druck, Temperatur, Durchsatz, Gas:Öl-Verhältnis, Schwefelsatz) im Abstreifer erhalten wird.
- b) die Temperatur, die man unter sonst konstanten Bedingungen benötigt, um eine festgelegte Bessinkonzentration im Abstreifer zu erhalten.

Die Methode a) hat den Vorzug, daß schon in Versuchen von kurzer Dauer Werte für die Bessinierbarkeit erhalten werden.

Die Methode b) hat den Vorzug, daß ihre Ergebnisse die Grundlage für die Ergebnisse bilden, die bei der Verarbeitung des entsprechenden Öles in der großtechnischen Produktion erhalten werden.

Die Bessinierungsversuche werden bei uns im allgemeinen nach der Methode b) ausgeführt, und zwar wird dabei eine Bessinkonzentration von ca. 50 % - 150°C im Abstreifer eingestellt. Da aber meistens nicht exakt 50 % erhalten werden, muß zur Charakterisierung der Bessinierbarkeit immer noch Temperatur und Konzentration

1.) Grundlagen für die zahlenmäßige Erfassung der Benziniierbarkeit eines Öles.

Die Benziniierbarkeit eines Öles kann in allgemeinen zahlenmäßig belegt werden durch

- a) die Benzinkonzentration, die bei konstanten Bedingungen (Ofentyp, Kontakt, Druck, Temperatur, Durchsatz, Gas:Öl-Verhältnis, Schwefelsatz) im Abstreifer erhalten wird.
- b) die Temperatur, die man unter sonst konstanten Bedingungen benötigt, um eine festgelegte Benzinkonzentration im Abstreifer zu erhalten.

Die Methode a) hat den Vorzug, daß schon in Versuchen von kurzer Dauer Werte für die Benziniierbarkeit erhalten werden.

Die Methode b) hat den Vorzug, daß ihre Ergebnisse die Grundlage für die Ergebnisse bilden, die bei der Verarbeitung des entsprechenden Öles in der großtechnischen Produktion erhalten werden.

Die Benziniierungsversuche werden bei uns im allgemeinen nach der Methode b) ausgeführt, und zwar wird dabei eine Benzinkonzentration von ca. 50 % - 150°C im Abstreifer eingestellt. Da aber meistens nicht exakt 50 % erhalten werden, muß zur Charakterisierung der Benziniierbarkeit immer noch Temperatur und Konzentration angegeben werden. Um in vorliegenden Bericht die Benziniierbarkeit aber durch eine einzige Zahl zu charakterisieren, wurden die Ergebnisse aller Benziniierungen auf die Temperatur von 19,5 MV=362°C umgerechnet. Hierzu wurde ein empirischer Faktor verwendet, der besagt, daß eine Erhöhung der Temperatur um 0,5 MV eine Steigerung der Benzinkonzentration -150°C im Abstreifer auf das 1,2-fache bewirkt. Die errechnete Benzinkonzentration für 19,5 MV ist dann direkt ein Maß für die Benziniierbarkeit des betreffenden Öles.

2.) Bisherige Erkenntnisse über Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Benzinsierbarkeit von Ölen.

Nach den bisherigen Erkenntnissen sind für die Benzinsierbarkeit eines Öles folgende analytischen Daten entscheidend:

- Das Siedeverhalten des Öles: Schwerbenzine bis ca. 225° sind relativ schwierig in Benzin überszuführen. Gute Spaltung erhält man bei gut raffinierten Ölen mit Endpunkt von ca. 300 - 325° C. Öle mit Endpunkt ca. 350° C spalten vielfach schon schlechter. Höher als 350° C abgeschüttelte Produkte werden bei 250 at vom Kontakt 4454 meist nicht ohne Schädigung vertragen.
- Der Anilinpunkt der Öle: Bei zwei Ölen gleicher Herkunft, etwa gleicher Siedekurve und gleichem Raffinationsgrades ist das Öl höheren Anilinpunktes besser benzinsierbar.
- Der Phenolgehalt der Öle: Von zwei sonst ähnlichen Ölen mit verschiedenen Phenolgehalt (bzw. Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen) ist das Öl mit höherem Phenolgehalt schlechter benzinsierbar.
- Der Stickstoffgehalt der Öle: Von zwei sonst ähnlichen Ölen verschiedenen N-Gehalts ist das Öl mit höherem N-Gehalt schlechter benzinsierbar.
- Der Schwefelgehalt der Öle: Schwefelgehalt wirkt sich, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, günstig auf die Benzinsierbarkeit der Öle aus.
- Unsaure Stoffe-Gehalt der Öle: Gehalt der Öle an Diolefinen wirkt sich schädlich auf die Benzinsierbarkeit aus. Monocolefine sind vermutlich ohne nennenswerten Einfluß, wie aus Versuchen mit Crack-B-Mittelölen hervorgeht.
- Die vorstehend angeführten Erkenntnisse sind teilweise bereits in Bericht 178891, Gth, 17.12.40, zahlmäßig belegt.

3. Bisher gebräuchliche Stickstoff - Bestimmungsverfahren.

Bis zum Beginn des Jahres 1941 wurden im Hochdruck Lu die Stickstoffbestimmungen im wesentlichen nach Dumas oder Kjeldahl, in einzelnen Fällen auch nach Ter Meulen ausgeführt. Von der Dumas-Bestimmung ist bekannt, daß sie im allgemeinen zu hohe Werte liefert. Auch in stickstoff-freien Substanzen wird immer eine mehr oder weniger beträchtliche Menge N nach dieser Methode gefunden. Folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Analysen einiger Öle nach Dumas, Kjeldahl und Ter Meulen:

| Öl No | N (Du) | N (Kj) | N (TM) | N (Du) - N (Kj) | N (Kj) / N (Kj) |
|-------|--------|--------|--------|-----------------|-----------------|
| 1. | 8,20 | 7,55 | - | + | 8,6 % |
| 2. | 0,96 | 0,84 | 0,80 | + | 14,3 % |
| 3. | 0,97 | 0,75 | 0,69 | + | 29,4 % |
| 4. | 0,45 | 0,28 | 0,26 | + | 60,7 % |

Das meiste Vertrauen unter den genannten drei Bestimmungen genießt die Kjeldahl - Analyse.

A) Zur Dumasanalyse

Unter der Voraussetzung, daß die Ergebnisse der Kjeldahl-Analyse richtig sind, wurden die Fehler der entsprechenden Dumas-Analysen berechnet (in % vom richtigen Wert) und in der letzten Spalte der obigen Tabelle eingetragen. Mit sinkendem N-Gehalt der untersuchten Proben steigen die prozentualen Fehler stark an. Wenn auch die Abweichungen höher sind, als sie bei sorgfältigsten (und entsprechend zeitraubenden) Arbeiten sein dürften, so steht doch fest, daß bei nicht allzu großem Arbeitsaufwand die Dumas-Methode schon in der zweiten Stelle nach dem Komma nicht mehr genau ist. Für die N-Bestimmung in Ausgangsprodukten für die Benzinsierung war aber noch eine Genauigkeit in der dritten Stelle nach dem Komma von höchstens 2 Einheiten ($\pm 0,002\%$) gewährleistet sein, da die kritische Grenze unter $0,010\%$ liegt. Die Dumas-Methode scheidet hier also vollständig aus.

B) Zur Kjeldahl-Analyse

Von der Kjeldahl-Methode behaupten die Stellen, die für uns die Bestimmungen durchführen, daß sie auf $\pm 0,001\%$ genau arbeitet. Das würde uns auch weitens genügen. Auf Grund der Ergebnisse von vielen hundert Untersuchungen im Laufe mehrerer Jahre muß dies aber bezweifelt werden. Abgesehen davon, daß zwischen den gefundenen N-Gehalten und der Benzinsierbarkeit der Öle nur ein sehr lockerer Zusammenhang besteht (mit Streuungen von bis zu $0,025\%$ N = ca. 3-faches der kritischen Grenze!), zeigten sich folgende krasse Fälle:

- In 2 Proben ein und desselben Öles wurden N-Gehalte gefunden von z.B. $0,005$ und $0,015$, bzw. $0,007$ und $0,024$, bzw. $0,002$ und $0,012\%$.
- In ca. 30 Ölproben, die ihrer Vorgeschichte nach ähnlichen N-Gehalt haben mußten, wurden (bei im Mittel vielleicht richtigen

- 5 -

Wert von 0,000%). Einzelwerte zwischen 0,005 und 0,025 % gefunden.

- e) Ein Öl, dessen N-Gehalt mit 0,009% festgestellt war, wurde mit 50 %iger Schwefelsäure ausgeschüttelt. Im ausgeschüttelten Öl wurde 0,015 % N gefunden. Eine größere Anzahl solcher Fälle liegen vor, auch bei Druckraffination.

4. Die neue Basenbestimmungsmethode aus Marzburg.

Im Beginn des Jahres 1941 erhielten wir Kenntnis von einer Bestimmung der basischen Verbindungen in Ölen, die in Marzburg ausgeführt wird. Dessen Ergebnisse werden dort benutzt als die unwarer N-Bestimmung entsprechende Grundlage für die Schätzung der Benziniertbarkeit von Ölen. In Anbetracht der oben geschilderten Mängel der Kjeldahl-N-Bestimmung wurde die Methode auch hier sofort neben der Kjeldahl-Bestimmung eingeführt. Bei der Methode werden die basischen Verbindungen (oder wenigstens ein Teil davon) aus dem Öl in ca. 10 %ige Säure aufgenommen. Die saure Lösung wird dann stark alkalisch gemacht und die flüchtigen Basen in eine gestellte Säure übergetrieben. Durch Titration wird der Säureverbrauch festgestellt und das Ergebnis als „Basenzahl“ in mg NH₃/litr. Öl angegeben. Bei den Basenzahlen wurde bisher beobachtet:

- a) sehr gute Übereinstimmung der Doppelbestimmungen.
 - b) Ziemlich gute Übereinstimmung bei Ölen, die ihrer Vorgeschichte nach ähnliche N-Gehalte haben mußten.
 - c) Stets starke Erniedrigung der Basenzahlen durch Raffinieren von Ölen mit verdünnten Säuren.
- Öle mit Basenzahlen über 20 als für die Benziniierung ungeeignet,
Öle mit Basenzahlen zwischen 3 bis 5 als sehr gut raffiniert bezeichnet.

5. Unsere bisherigen Erfahrungen betr. Zusammenhänge zwischen Benziniertbarkeit und N-Gehalt bzw. Basenzahl von Ölen.

In Laufe des letzten Jahres wurden in 50 cem - Öfen u.ä. 20 Öle verschiedener Herkunft benziniert, von denen jeweils nach der N-Gehalt nach Kjeldahl (hier als N_K bezeichnet) und die Basenzahl (als N_B bezeichnet) festgestellt werden waren. Die Ergebnisse sind auf der Tabelle verzeichnet. In der letzten Spalte der Tabelle befindet sich die gemäß Abschnitt 1) errechnete Zahl für die Benziniertbarkeit. Diesen Zahlen kann man etwa folgendes Urteil gleichsetzen:

| | |
|-----------|--------------|
| bis 20 | unbrauchbar |
| 20 bis 35 | schlecht |
| 35 bis 50 | mäßig |
| 50 bis 55 | gut (normal) |
| 55 bis 65 | sehr gut |
| über 65 | hervorragend |

Auf den Kurvenblättern I und II ist jeweils auf der Ordinate die Benziniertbarkeit aufgetragen. Auf der Abszisse findet sich auf Kurvenblatt I der Kjeldahl-N-Gehalt, auf Kurvenblatt II die Basenzahl. Auf beiden Blättern war ein Verlauf der Punkteschar von links oben nach rechts unten zu erwarten.

*) Anmerkung: Nach hiesigen Versuchen hat 6454 -B-Mittelöl aus Magdeburg (Branzkohlenteer) mit Basenzahl 48 Benziniertbarkeit 32 (schlecht, aber noch brauchbar).

Auf Kurvenblatt I ist eine derartige Abhängigkeit nicht zu finden. Einerseits ergab sich für zwei Öle mit den N-Werten 0,001 und 0,0215 eine fast gleiche Benzinsierbarkeit; andererseits wurden auch sehr weit auseinanderliegende Werte der Benzinsierbarkeit (17 und 78) bei Ölen mit fast gleichem N-Gehalt (0,008 g N) gefunden. Auch die weitere Verteilung der Punkte im Diagramm läßt keinerlei Gesetzmäßigkeit erkennen.

Auf Kurvenblatt II hingegen zeigt sich eine deutliche, wenn auch mit starker Streuung behaftete, Abhängigkeit der Benzinsierbarkeit von der Basenzahl im erwarteten Sinne. Hervorragende Benzinsierbarkeit nur bei Basenzahlen unter 2 beobachtet; schlechte Mittelöle mit Basenzahl bis 2,5 mindestens gut benzinsierbar, während keines der Öle mit Basenzahl über 3 besser als mäßig benzinsierbar war. Die Lage der Punkte im Diagramm gestattet die Abhängigkeit der Benzinsierbarkeit von der Basenzahl durch eine Mittelwertlinie und ein in gewissen Abstand darüber und darunter liegendes Gebiet zu kennzeichnen. Bei gegebenem N-Gehalt dürfte die Lage der Punkte über oder unter der Linie einerseits durch Streuung, andererseits aber auch durch die übrigen Faktoren, die bestimmend für die Benzinsierbarkeit eines Öles sind (Siedepunkt, AP, Phenolgehalt), bedingt sein.

Die Ergebnisse besagen, daß bei gut aufhydrierten und nicht über 325° siedenden Ölen Basenzahlen von 4-5 mg NH₃/litr. als ausreißer beträchtet werden können, während bei Ölen tieferen Anilins, die evtl. auch noch höher abgeschnitten sind, Basenzahlen von weniger als 3 mg NH₃/litr. erwünscht sind. Dies wäre im Bedarfsfalle durch Schwefelsäurewäsche zu erreichen, wie von Dr. Donath schon mehrfach gezeigt wurde.

gez. Günther

von Mittelölen in Abhängigkeit von Ansg. Prof. 1

A.P., Phenolgehalt, N-Gehalt und Basenzahl.

| Benzinsierung (6434) | | | | | | | | | | |
|----------------------|--------------|-------------------------------------|--------|---------------------------|--------------------------|--------------|-------------|--|--|--|
| Phenol-Gehalt | N-Gehalt g N | Basenzahl mg NH ₃ /litr. | Ofobl. | r(NV)/Du. -150 un-stabil. | Bi-Kons. err. auf 19,5MV | Abklingen | Urteil | | | |
| 0,01 | 0,007 | 2,9 | 4311 | 19,6/1,5 | 50 | ohne | gut | | | |
| 0,02 | 0,009 | 10,9 | 4310 | 22,5/1,5 | 5 | ? | unbrauchbar | | | |
| 0,02 | 0,011 | 1,0 | 4237 | 19,0/1,5 | 79 | eine | hervorr | | | |
| 0,03 | - | 1,2 | 4542 | 19,3/1,5 | 76 | ohne | hervorr | | | |
| 0,13 | 0,001 | 1,7 | 4394 | 20,0/1,5 | 54 | ohne | gut | | | |
| 0,02 | 0,008 | 2,0 | 4043 | 19,0/1,5 | 78 | ohne | hervorr | | | |
| 0,02 | 0,005 | 2,4 | 4287 | 19,5/1,5 | 58 | ohne | sehr gu | | | |
| 0,02 | 0,006 | 2,6 | 4193 | 20,5/1,5 | 38 | ohne | mässig | | | |
| 0,02 | 0,009 | 4,0 | 4270 | 19,5/1,5 | 60 | ohne | sehr gu | | | |
| 0,24 | 0,011 | 4,0 | 4394 | 20,0/1,5 | 50 | ohne | gut | | | |
| 0,13 | 0,006 | 6,5 | 4389 | 19,5/1,5 | 49 | mässig | mässig | | | |
| 0,31 | 0,011 | 41,0 | 4375 | 21,0/1,5 | 26 | ohne | schlecht | | | |
| 0,03 | 0,021 | ? | 4473 | 19,5/1,5 | 55 | ohne | sehr gu | | | |
| 0,01 | 0,013 | 1,7 | 4469 | 19,5/1,5 | 60 | ohne | sehr gu | | | |
| 0,03 | 0,012 | 2,2 | 4469 | 20,0/1,5 | 35↓ | später stark | schlecht | | | |
| 0,02 | 0,011 | 1,7 | 4182 | 19,5/1,5 | 50 | ohne | gut | | | |
| 0,02 | 0,007 | 2,5 | 3996 | 19,5/1,5 | 65 | ohne | sehr gu | | | |
| 0,02 | 0,009 | 3,1 | 4303 | 20,0/1,5 | 38 | mässig | mässig | | | |
| 0,90 | 0,008 | 3,1 | 4481 | 19,5/1,5 | 63 | ohne | sehr gu | | | |
| 0,02 | 0,007 | 4,6 | 3908 | 19,8/1,5 | 55 | schwach | gut | | | |
| 0,14 | 0,004 | 5,5 | 4093 | 20,0/1,5 | 42 | mässig | mässig | | | |

FAZIT

Brennwertigkeit von Mittelfellen in Abhängigkeit von Anz. Prod.,
Siedepunkt, A.P., Phenolgehalt, H-Gehalt und Beseigbl.

| lf. No | Anz. Prod. | B-Mittelfell | | | | | | | | | | Urteil | | |
|--------|------------|--------------|-------|----------|---------|------|---------------|----------|--------------|--------------------|----------------------------------|--------|--------------------------|------------|
| | | Ofbl. | Kont. | T(NV)/Da | End. P. | A.P. | Phenol-gehalt | H-Geh. % | Beseig. Ltr. | T(NV)/Bi-Kons. Da. | Bi-Kons. -1,50 un-stabil. 19,5NV | | Bi-Kons. err. auf 19,5NV | Ab-klingen |
| 1 | 1 | 4374 | 8376 | 22,5/0,8 | 316 | 33 | 0,01 | 0,007 | 2,9 | 4511 | 19,8A,5 | 50 | ohne | gut |
| 2 | 2 | 4464 | 8376 | 22,5/0,8 | 338 | 29 | 0,02 | 0,009 | 10,9 | 4510 | 22,5A,5 | 15 | ? | unterhalb |
| 3 | 3 | 4208 | 8376 | 22,5/0,8 | 315 | 52 | 0,02 | 0,011 | 1,0 | 4237 | 19,5A,5 | 66 | ohne | unterhalb |
| 4 | 4 | 4507 | 8689 | 22,5/0,8 | 312 | 43 | 0,03 | 0,007 | 1,2 | 4542 | 19,5A,5 | 69 | ohne | unterhalb |
| 5 | 5 | Donath | 8376 | 22,5/0,8 | 310 | 40 | 0,13 | 0,001 | 1,7 | 4394 | 20,0A,5 | 65 | ohne | gut |
| 6 | 6 | 3988 | 8149 | 22,5/0,8 | 312 | 47 | 0,02 | 0,008 | 2,0 | 4043 | 19,0A,5 | 65 | ohne | gut |
| 7 | 7 | 4208 | 8376 | 22,5/0,8 | 320 | 51 | 0,02 | 0,005 | 2,4 | 4287 | 19,5A,5 | 58 | ohne | gut |
| 8 | 8 | 4129 | 8238 | 22,5/0,8 | 300 | 39 | 0,02 | 0,006 | 2,6 | 4193 | 20,5A,5 | 55 | ohne | gut |
| 9 | 9 | 4222 | 8376 | 22,5/0,8 | 306 | 46 | 0,02 | 0,009 | 4,0 | 4270 | 19,5A,5 | 60 | ohne | gut |
| 10 | 10 | Donath | 8376 | 22,5/0,8 | 313 | 33 | 0,24 | 0,011 | 4,0 | 4394 | 20,0A,5 | 60 | ohne | gut |
| 11 | 11 | " | 8376 | 22,5/0,8 | 308 | 44 | 0,13 | 0,006 | 6,5 | 4389 | 19,5A,5 | 49 | ohne | gut |
| 12 | 12 | " | 8502 | 22,5/0,8 | 315 | 39 | 0,31 | 0,011 | 41,0 | 4375 | 21,0A,5 | 45 | ohne | schlecht |
| 13 | 13 | " | 8376 | 22,5/0,8 | 352 | 48 | 0,03 | 0,021 | 1 | 4473 | 19,5A,5 | 55 | ohne | gut |
| 14 | 14 | " | 8376 | 22,5/0,8 | 324 | 50 | 0,01 | 0,013 | 1,7 | 4469 | 19,5A,5 | 60 | ohne | gut |
| 15 | 15 | " | 8376 | 22,5/0,8 | 348 | 42 | 0,03 | 0,012 | 9,2 | 4469 | 20,0A,5 | 50 | ohne | schlecht |
| 16 | 16 | Leuna | 5058 | 22,5/0,8 | 332 | 48 | 0,02 | 0,011 | 1,7 | 4182 | 19,5A,5 | 50 | ohne | gut |
| 17 | 17 | " | 7846 | 22,5/0,8 | 319 | 48 | 0,02 | 0,007 | 2,5 | 3996 | 19,5A,5 | 65 | ohne | gut |
| 18 | 18 | " | 7846 | 22,5/0,8 | 320 | 51 | 0,02 | 0,009 | 3,1 | 4303 | 20,0A,5 | 46 | ohne | gut |
| 19 | 19 | " | 8376 | 22,5/0,8 | 318 | 47 | 0,02 | 0,008 | 3,1 | 4481 | 19,5A,5 | 63 | ohne | gut |
| 20 | 20 | " | 5058 | 22,5/0,8 | 330 | 51 | 0,02 | 0,007 | 4,6 | 3908 | 19,8A,5 | 60 | ohne | gut |
| 21 | 21 | " | 6719 | 22,5/0,8 | 322 | 38 | 0,14 | 0,004 | 5,5 | 4093 | 20,0A,5 | 50 | ohne | schlecht |
| 22 | 22 | " | 8376 | 22,5/0,8 | 311 | 48 | 1,20 | 0,009 | 9,0 | 3706 | 20,0A,5 | 50 | ohne | schlecht |
| 23 | 23 | " | 5058 | 22,5/0,8 | 311 | 48 | 1,20 | 0,009 | 9,0 | 3706 | 20,0A,5 | 50 | ohne | schlecht |
| 24 | 24 | Magde-burg | 6434 | 22,5/0,8 | 318 | 50 | 1,43 | 0,009 | 48,0 | 4480 | 20,5A,5 | 46 | ohne | schlecht |
| 25 | 25 | Erdb. | 8376 | 22,5/0,8 | 350 | 63 | 0,02 | 0,008 | 0,7 | 4497 | 19,0A,5 | 62 | ohne | schlecht |
| 26 | 26 | " | 8376 | 22,5/0,8 | 350 | 66 | 0,03 | 0,010 | 0,9 | 4468 | 19,5A,5 | 65 | ohne | schlecht |
| 27 | 27 | " | 7846 | 24/0,8 | 325 | 60 | 0,02 | 0,006 | 10,0 | 3941 | 21,5A,5 | 50 | ? | schlecht |

Kurvenblatt I

Denkimmerbarkeit von Eien in Abhängigkeit von ihrem N-Gehalt (nach Kjeldahl)

Legende:
 ○ = B-Mil aus Stk-Verfl.
 × = B-Mil aus Brk-Verfl. (Lössen)
 ◇ = Erdöl A-Extr. B-Mil.
 + = B-Mil aus Stk-Extr.
 ⊕ = B-Mil aus BHD-Rückstand
 ⊙ = B-Mil aus Brk-Extr.
 ⊗ = B-Mil aus Rhein-Brk.

264

0,010 0,015 0,020

Stk. 17.342

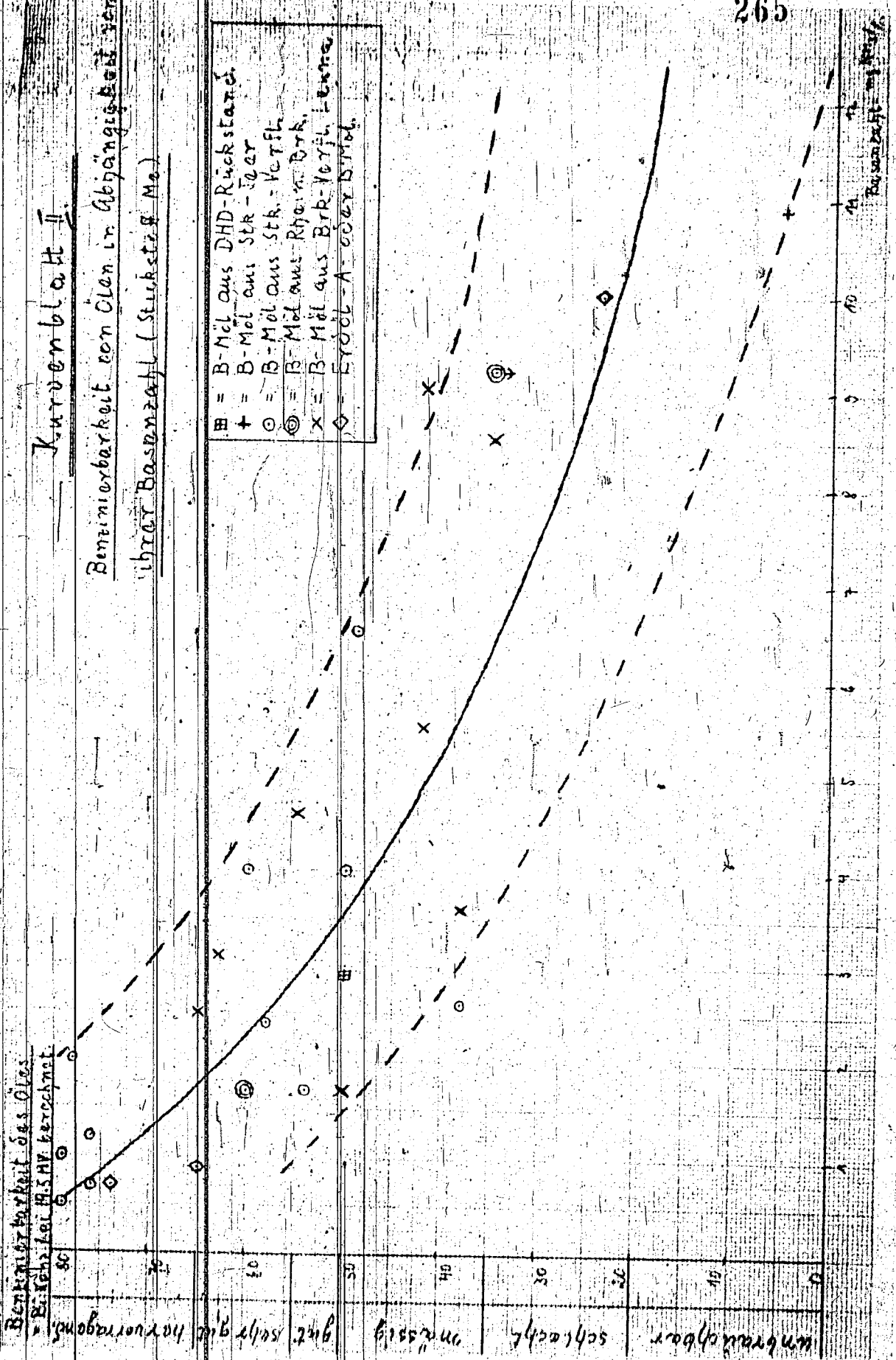
| Ordn. | Leist. | T(NV)/Da | End. P. | A.P. | Phenol-Gehalt | Phosphor-Gehalt | Des. I. Str. | Ordn. | T(NV) Da. | Bi-Ions. -150 un-stabil. | Bi-Ions. err. auf 19,5 MV | Ab-länge |
|-------|-----------|----------|---------|------|---------------|-----------------|--------------|-------|-----------|--------------------------|---------------------------|--------------|
| 3 | 4374 | 21,5/0,8 | 316 | 33 | 0,01 | | 2,9 | 4511 | 19,8/1,5 | 55 | 50 | ohne |
| 4 | 4464 | 22,5/0,8 | 338 | 29 | 0,02 | | 0,9 | 4510 | 22,5/1,5 | 15 | 5 | ? |
| 5 | 4208 | 22,5/0,8 | 315 | 52 | 0,02 | 0,011 | 1,0 | 4237 | 19,0/1,5 | 66 | 79 | ohne |
| 6 | 4507 | 22,5/0,8 | 312 | 43 | 0,03 | | 1,2 | 4542 | 19,3/1,5 | 69 | 76 | ohne |
| 7 | Domath | 22,5/0,8 | 310 | 40 | 0,13 | 0,001 | 1,7 | 4394 | 20,0/1,5 | 65 | 54 | ohne |
| 8 | 3988 | 22,5/0,8 | 312 | 47 | 0,02 | 0,008 | 2,0 | 4041 | 19,0/1,5 | 65 | 78 | ohne |
| 9 | 4208 | 22,5/0,8 | 320 | 51 | 0,02 | 0,005 | 2,4 | 4287 | 19,5/1,5 | 58 | 58 | ohne |
| 10 | Domath | 22,5/0,8 | 300 | 39 | 0,02 | 0,006 | 2,6 | 4193 | 20,5/1,5 | 55 | 38 | ohne |
| 11 | 8376 | 22,5/0,8 | 306 | 46 | 0,02 | 0,009 | 4,0 | 4270 | 19,5/1,5 | 60 | 60 | ohne |
| 12 | 8376 | 22,5/0,8 | 313 | 33 | 0,24 | 0,011 | 4,0 | 4394 | 20,0/1,5 | 60 | 50 | ohne |
| 13 | 8376 | 22,5/0,8 | 308 | 44 | 0,13 | 0,006 | 6,5 | 4389 | 19,5/1,5 | 49 | 49 | missl. |
| 14 | 4385 | 22,5/0,8 | 315 | 39 | 0,31 | 0,011 | 41,0 | 4375 | 21,0/1,5 | 45 | 26 | ohne |
| 15 | 8376 | 22,5/0,8 | 352 | 48 | 0,03 | 0,021 | ? | 4473 | 19,5/1,5 | 55 | 55 | ohne |
| 16 | 8376 | 22,5/0,8 | 324 | 50 | 0,01 | 0,013 | 1,7 | 4469 | 19,5/1,5 | 60 | 60 | ohne |
| 17 | 8376 | 22,5/0,8 | 348 | 42 | 0,03 | 0,012 | 9,2 | 4469 | 20,0/1,5 | 50 | 35 | ohne |
| 18 | 5058 | 22,5/0,8 | 332 | 48 | 0,02 | 0,011 | 1,7 | 4182 | 19,5/1,5 | 50 | 50 | ohne |
| 19 | 7846 | 22,5/0,8 | 319 | 48 | 0,02 | 0,007 | 2,5 | 3996 | 19,5/1,5 | 65 | 65 | ohne |
| 20 | 4222 | 22,5/0,8 | 320 | 51 | 0,02 | 0,009 | 3,1 | 4303 | 20,0/1,5 | 46 | 38 | missl. |
| 21 | Domath | 22,5/0,8 | 318 | 47 | 0,90 | 0,008 | 3,1 | 4481 | 19,5/1,5 | 63 | 63 | ohne |
| 22 | 8376 | 22,5/0,8 | 380 | 51 | 0,02 | 0,007 | 4,6 | 3908 | 19,8/1,5 | 60 | 55 | ohne |
| 23 | 8376 | 21,0/1,0 | 322 | 381 | 0,14 | 0,004 | 5,5 | 4093 | 20,0/1,5 | 50 | 42 | missl. |
| 24 | Domath | 21,0/1,0 | 325 | 46 | 0,12 | 0,007 | 8,5 | 4423 | 19,5/1,5 | 35 | 35 | deutl. schw. |
| 25 | Domath | 22,5/0,8 | 311 | 48 | 1,20 | 0,009 | 9,0 | 3706 | 20,0/1,5 | 50 | 42 | ohne |
| 26 | Magdeburg | 22,5/0,8 | 318 | 50 | 1,43 | 0,009 | 48,0 | 4480 | 20,5/1,5 | 46 | 32 | ohne |
| 27 | 8376 | 22,5/0,8 | 350 | 63 | 0,02 | 0,008 | 0,7 | 4497 | 19,0/1,5 | 62 | 74 | ohne |
| 28 | 8376 | 22,5/0,8 | 350 | 66 | 0,03 | 0,010 | 0,9 | 4468 | 19,5/1,5 | 65 | 65 | ohne |
| 29 | 8376 | 24,0/0,8 | 325 | 60 | 0,02 | 0,006 | 10,0 | 3941 | 21,5/1,5 | 50 | 24 | ? |

Benzenlöslichkeit des Oles
 bei 10°C bei 19,5 HV berechnet

Kurvenblatt II

Benzenlöslichkeit von Olen in Abhängigkeit von
 ihrer Basenzahl (Stückzahl Mo)

- = B-Möl aus DHD-Rückstand.
- + = B-Möl aus Str-Öl
- = B-Möl aus Str-Vorfl.
- ⊙ = B-Möl aus Rhein-Öl.
- x = B-Möl aus Brk-Vorfl. - Emma
- ◇ = Erdöl-A-Öl oder B-Möl.



Wiederholungsfragen -
Wiederholungsfragen -

Wiederholungsfragen -
Wiederholungsfragen -

Wiederholungsfragen -
Wiederholungsfragen -

Unterschiede zwischen der Natparaffineranlage in
Mitzendorf und der Versuchsanlage in LA.

| Anlageteil | Großapparatur Ia | Versuchsapparatur Ia |
|----------------------------------|---|--|
| Propanvor-
ratsbehälter | 1 Behälter für Kompressoren-
propan E ₁ , 70 obm Inhalt,
418 = 15 atü.
Hieraus Propan zur Kaltpropan-
herstellung (Ersetspropan bei
Kühlung und Berieselungspro-
pan bei Filtration).

1 Behälter für Destillations-
propan E ₂ , 70 obm Inhalt
490 = 18 atü.
Hieraus Propan für Ansätze. | 2 Behälter für Kompressoren-
propan 1,5 obm Inhalt,
Temperatur 20°-30° = 8-10 atü.
Hieraus Propan für Kaltpropan
zur Berieselung, für Ersets-
propan bei Kühlung (warmes
Propan) Propan für Ansätze.
Aus Gasräumen Entnahme des
Rückblasegases.

1 Behälter 15 obm zur Auf-
nahme von Kesselwagenpropan. |
| Kaltpropan-
behälter | 1 Behälter E ₁₂ 35 obm Inhalt
- 40° = 0 atü. Ersetspropan
bei Kühlung und Berieselung
bei Filtration: Waschpropan. | 1 Behälter 1,5 obm Inhalt
- 40° = 0 atü. Berieselung bei
Filtration, Waschpropan. |
| Mischung von
Propan und
Öl | Verheizen des Öls auf ca. 90°.
Verheizen des Propan auf ca.
70°. Mischung durch Misch-
strecke, Öl-Propan Lösung geht
durch 2ten Verheizer 70° und
2te Mischstrecke, dann durch
Behälter E ₃ , ca. 30 obm Ver-
weilzeit etwa 1 Stde unter
70°. Abkühlung durch Röhren-
kühler auf 40°, Entspannung
von 30 atü auf 15-18 atü in
Verweilbehälter E ₈ ,
35 obm Inhalt.

x) Verweilzeit im Röhrenkühler
ca. 4 Min. Größe einer Charge
20 m ³ .
Verweilzeit in Mischstrecke
3 Sec. Größe Geschwindigkeit
in Mischstrecke 1 m/sec.
Bohrungen à 5 mm. | Verheizen des Öls auf ca. 90°
Mischung mit kaltem Propan
(ca. 20°) durch kleine Misch-
strecke, gemeinsame Aufhei-
zung auf 60°. 2te Mischstrecke
Verweilzeit bei 60° ca. 6,2 sec
Abkühlung durch Schlangenküh-
ler auf 40°, Verweilzeit im
Kühler ca. Entspannung
von 25 atü auf 10-12 atü.
Direkt im Kühlgefäß 600 Ltr.
Inhalt. Größe einer Charge
500 Ltr.

Verweilzeit in Mischstrecke
0,2 sec Größe Geschwindig-
keit in Mischstrecke 2,5 m/sec
Bohrungen à 5 mm. |
| Beschickung
des Kühlers | Das in E ₃ im Verlauf einer
Stunde aufgestapelte Produkt
von ca. 40° wird mittels
Propangasüberdruck (18 at) in
eines der beiden Kühlgefäße
(40 obm) in 3-5 Minuten ent-
spannt. Die Temperatur des
Kühlers, die beim leeren Küh-
ler nach der Aufwärmung mit | Das Kühlgefäß wird mittels
Propangas auf etwa + 5° aufge-
wärmt (ca. 5 at). In diesem
so vorgewärmte Gefäß wird et-
wa 500 Ltr. Öl-Propanlösung
von + 40° im Verlauf einer
Stunde langsam eingefüllt.
Die Temperatur der Charge
beträgt am Ende der Einfüller |

20094

| Anlageteil | Großapparatur Ia | Versuchsapparatur Ia |
|----------------------------|--|--|
| | Propangas aus E ₁ , ca. 20° be-
trägt steigt dabei auf ca.
30°, sodas eine schockartige
Abkühlung der Charge von +40°
auf + 30° erfolgt. Der Druck
des Kühlers beträgt zu Beginn
der Füllung 10-12 at, zum
Schluss etwa 15 at. | etwa 20-22°, der Druck steigt
während der Füllung von 5 at
langsam auf 10-12 at. |
| Kühlung | 20 obm Mischung. Entspannung
über Kühlkompressor. Einstel-
lung der Kühlgeschwindigkeit
durch Regulierung der Dreh-
zahl des Kompressors. Kühl-
dauer 1 Std. Kühlgeschwin-
digkeit ca. 1-1,5°/Min.
Ersatz des verdampfenden Pro-
pan durch Kaltpropan aus E ₁₂
-40°. Das Ersetspropan rieselt
in einer Kolonne mit
3 Böden den abgesaugten Pro-
pandämpfen entgegen und wird
dadurch auf die jeweils im
Kühler herrschenden Tempera-
tur aufgewärmt. Ersetspropan-
zugabe durch Mengenregler ge-
regelt.
Kühlerinhalt ca. 40 obm.
Liegend mit Rahmenrührer.
30 Umdrehungen/Min. Kühlge-
fäß ø 2500 von ø, ca. 8 m lg.
Rührer ø ca. 1500 mm ø. | 500 Ltr. Mischung. Entspannung
durch handreguliertes Ventil
zum Gasometer. Kühldauer 1 1/2
Std. Kühlgeschwindigkeit ca.
0,7-1°/Minute. Ersatz des ver-
dampfenden Propan durch warm-
propan. Dieses Ersetspropan
rieselt in eine Raschigkolonne
(ca. 150 Ltr.) den Propan-
dämpfen entgegen und wird da-
bei auf die jeweils im Kühler
herrschende Temperatur abge-
kühlt. Ersetspropan |
| Beschickung
des Filters | Der Kühlerinhalt wird mittels
Propangasdruck (aus E ₁) aus
dem Kühler in den Filter-
speisebehälter E ₁₁ gedrückt.
Überdruck 2-3 atü, der sich
zum Schluss mit Druck in E ₁₁
ausgleicht. Von E ₁₁ wird die
Kaltlösung durch eine Kreiselp-
pumpe (1500 Umdrehungen/Min.)
auf den 4. Filter gedrückt.
Was von den Filtern nicht ab-
genommen wird, geht durch eine
Kreislauftleitung in den Speise-
behälter zurück. | Der Kühlerinhalt wird durch
eine mantelgekühlte Leitung
mit Stickstoffdruck von ca.
1 atü in die Filterwanne ge-
drückt. Der Stickstoff ent-
weicht beim Leerwerden des
Kühlers über die Filtergehäuse
zusammen mit dem Filtergas zum
Gasometer. Bei der Kompression
des Propangases erscheint der
Stickstoff in der letzten
Stufe, in der das meiste Pro-
pan bereits verflüssigt ist,
und wird von da zusammen mit
dem Restpropan dieser Stufe
ins Preis entspannt. |

| Anlageteil | Grosapparatursur 1A | Versuchsapparatursur 1a |
|--|---|---|
| Filtration | <p>3 Drehfilter der Fa. Dorr. Amerikanische Lizenz der Oliver-Dorr-Gesellschaft 28 qm Filterfläche pro Filtertrommel. 1 Filter der Fa. Imperial, Messen 28 qm Filterfläche.</p> <p>Das Filtergut tritt am Boden über ein Verteilerblech in die Wanne ein. Berieselungsmöglichkeit mittels Kaltpropan über den ganzen ausgetauschten Filtertrommelumfang. Im allgemeinen in Betrieb: Berieselung am Scheitelpunkt und unmittelbar am dem Abschabmesser. Rückbleche Druck 1,5 atü. Temperatur am Boden ca. 34°. Gasraumtemperatur ca. 25-28°. Druckdifferenz bei Filtration 0,1 - 0,5 atü. Druck hinter dem Filter geregelt 0,1-0,2 atü. Umdrehungszahl: 1 Umdrehung in 11 Min. 1 Umdrehung in 2 Min.</p> | <p>1 Drehfilter der Fa. Imperial. 1 qm Filterfläche. Die Filterwanne steht in einem besonderen Druckgehäuse. Der Zwischenraum zwischen Wanne und Gehäuse ist mit flüssigem Propan angefüllt, dessen Temperatur sich nach dem in Gehäuse herrschenden Druck einstellt (36-38°). Das Filtergut tritt von oben in die Wanne ein. Berieselung nur am Scheitelpunkt der Filtertrommel.</p> <p>Rückbleche Druck 1 - 1,5 atü. Temperatur am Boden bei diskontinuierlicher Fahrweise 38-40° Gasraumtemperatur ca. 18-20°. Druckdifferenz bei Filtration 0,1 atü. Druck hinter dem Filter 0,1-0,2 atü.</p> <p>1 Umdrehung in 45'' bis 3'15''</p> |
| Rückgewinnung des Propanes
a) aus Filtrat | <p>Haupt- und Waschfiltrat laufen durch Schaugläser getrennt aus dem Filter ab und vereinigen sich hierauf in einer gemeinsamen Filtratleitung, die zum Filtrat-sammelbehälter E₂ führt. Die -40° kalte Lösung wird durch eine Kreiselpumpe E₁₇ nach dem Wärmeaustauscher 108 und von da zur Destillation gefördert. In 108 kühlt die kalte Lösung des aus E₂ nach dem Kaltpropanbehälter E₁₆ laufende Propan auf etwa -20° und erwärmt sich dabei auf etwa + 20°. Durch einen Verheizer 109 wird die vorgewärmte Lösung auf etwa 80° gebracht und tritt dann in die Hochdruckverdampferkolonne E₁₄ ein, in der ca. 95 % des Propanes mit Hilfe des Wiederaufkochens 110 (140°) unter 18 atü verdampft werden. Dieser Propan Dampf wird in Kondensator 122 verflüssigt und gelangt von dort nach dem</p> | <p>Waschfiltrat und Hauptfiltrat vereinigen sich in einer gemeinsamen Leitung und laufen über ein Schauglas in die Filtratvorlage und von da in einen drucklosen Verdampfer von dem die Propan Dämpfe nach dem Gasometer entweichen. Das propanfreie Öl wird diskontinuierlich abgelassen.</p> |

Wasserepreparatbehälter E₂. Aus dem Wiederaufkochen wird das noch etwa 5 % Propan enthaltende Öl nach der Niederdruckkolonne entspannt, in der mit Hilfe von Stripddampf die Restmenge Propan entfernt wird. Das Propan dampfgemisch gelangt nach dem Einspritzkondensator F₆, in dem der Stripddampf durch Einspritzwasser kondensiert wird. Das restliche Propan wird über den Abscheider F₂ dem Ausgleichkompressor zugeführt.

b) aus Paraffin

Das von der Filtertrommel mit Hilfe des Schabermessers abgetragene Paraffin wird in der Paraffinschnecke mit Propan gemischt und von dort mit Hilfe der Zahradpumpe J₁₄ der Paraffinüberdruckpumpe J₁₅ (Kolbenpumpe) zugeführt. Im Wärmeaustauscher I₁₂ erwärmt sich der Paraffinisch durch Wärmeaustausch mit dem aus der Niederdruckölkolonne ablaufenden Öl auf etwa 20° vorgewärmt. Die Rückgewinnung im Vorheizer I₁₃ und in der Kolonne E₁₅ entspricht der Rückgewinnung des Propan aus dem Öl.

Das von der Filtertrommel mit Hilfe des Schabermessers abgetragene Paraffin wird durch die Paraffinschnecke in ein Fallrohr, das mit einer Heisschlange ausgerüstet ist, gefördert. Das verdampfende Propan wird nach dem Gasometer entspannt. Das Entspannungsventil wird so eingestellt, daß der in dem Filtergehäuse gewünschte Filtrationsdruck erhalten wird. Das Paraffin wird diskontinuierlich abgezogen.

Kompressoren

1 Kühlkompressor zum Absaugen des Propan beim Kühlprozeß. Saugdruck zu Beginn der Kühlung 15 atü. Saugdruck am Ende der Kühlung 0 atü. Enddruck 16 atü. Umdrehungszahl wird mit fallendem Saugdruck so gesteigert, daß die pro Minute abgesaugte Propanmenge konstant bleibt. Dadurch gerade Kühlkurven. 1 Ausgleich-Kompressor zum Absaugen der drucklos anfallenden Propangasungen aus E₁₁, E₁₂, E₁₃ in den Niederdruckkolonnen. Tourenzahl wird durch Handregelung so verändert, daß entsprechend den wechselnd anfallenden Gasungen der Ansaugdruck bei 20-30 mm Quecksilber gehalten wird.

Die Kühlung erfolgt durch Entspannung des Propan-gases zum Gasometer. Ebenso werden sämtliche drucklos anfallenden Propangase dem Gasometer zugeleitet. Aus dem Gasometer wird das Propan über einen Kompressor angesaugt, verdichtet und in dem in der Anlage befindlichen Kondensator verflüssigt. Von hier fließt es über eine Trockenkolonne dem Vorratsbehälter zu, um das aus dem Gasometer mit angesaugte Wasser zu entfernen.

1 gemeinsamer Reservekompressor. Ansaugleistung sämtlicher Kompressoren bei voller Drehzahl ca. 3500 cbm/h

Das Kompressorendruckgas wird im Kondensator 120 verflüssigt und dem Propanvorratsbehälter B₁ zugeleitet.

1 Blasegaskompressor zur Erzeugung des Rückblasedrucks auf den Filtern. Saugt aus Abscheider F₂ ab. Enddruck 1,0 - 1,5 atü. Die Kompressionswärme wird durch Einspritzen von flüssigem Propan in der Druckleitung verhindert, sodaß das Blasegas etwa -15 - 20° beim Eintritt in die Filter aufweist. Bei Ausfall dieses Kompressors wird das Rückblasegas dem Gasraum des Behälters B₁ entnommen.

Das Rückblasegas wird dem Gasraum des Propanvorratsbehälters entnommen und über ein Puffergefäß, das bei 1,0 - 1,5 atü gehalten wird, dem Steuerkopf des Filters zugeleitet.

gez. Plauth

Fehrenbach

Herstellung von 20 000 moto I-Benzin
bei Gelsenberg durch katalytisches Cracken.

1.) Ausgangsprodukt (Schema 1)

27 000 bzw. 28 700 moto vorhydriertes Steinkohle-B-Mittelöl (Siedegrenzen: 170-325°).

Für die Erzeugung von 20 000 moto Fliegerbenzin durch katalytisches Cracken wäre die Neuerrichtung einer Crackanlage mit 3 Ofeneinheiten à 150 m³ Kontaktraum nötig (bei Durchsatz 0,5 kg/Ltr. Kontakt/Std und einem Verhältnis von Fahrzeit: Regenerations- und Umstellzeit von 1:2). Außerdem müßten 25,5m³ Hochdruckraum (200 at) für die Aufhydrierung der Crack-Mittelöle vorhanden sein (bei Durchsatz 1,2 kg/Ltr. Kontakt/Std).

Unter diesen Voraussetzungen könnte ein Fliegerbenzin (E=165°) mit OZ/+0,09 Pb=78/91 erzeugt werden, das in der Überladung etwa 1 at besser als VT 705 sein würde. Die Jod-Zahl dieses Benzins würde etwa 15-20 sein (entsprechend ca. 6-8 % Olefine). Um die Jodzahl auf unter 4 herabzusetzen müßte entweder (praktisch verlustlos bei gleichbleibender Qualität) aufhydriert werden oder eine Raffination mit z.B. H₂SO₄ vorgenommen werden.

Bei der H₂SO₄-Raffination ist mit einem Verlust von ca. 5 % zu rechnen, sodaß in diesem Falle die Menge des Ausgangs-B-Mittelöls sich von 27 000 moto auf 28 700 moto erhöhen würde.

Für die raffinierende Hydrierung müßte eine zusätzliche Druckapparatur oder Gasphasehydrierung (25 at) mit 40 m³ Kontaktraum zur Verfügung stehen (Durchsatz: 0,7 kg/Ltr./Std).

Bei dieser Arbeitsweise könnte das übrigbleibende Sumpphase- und Vorhydrierungsbenzin (ca. 38 % des Vorhydrierungsabstreifers) = 16 500 bzw. 19 500 moto E=170° nach dem DHD-fahren mit etwa 82 % Ausbeute bei 50 % Aromaten auf Hochleistungsbenzin (13 500 moto bzw. 16 000 moto) verarbeitet, wofür 1 bis 2 Einheitskammern erforderlich wären.

- 2

Zwei Stk

2.) Ausgangsprodukt (Schema 2)

18 000 bzw. 19 000 moto vorhydriertes Steinkohle-

2.) Anfangsprodukt (Schema 2).

18 000 bzw. 19 000 moto vorhydriertes Steinkohlen-B-Mittelöl (E=165^o) + 7000 moto s+Vorhydr.-Benzin (E=165^o).

Das B-Mittelöl liefert durch katalytisches Cracken (mit Aufhydrierung der Crack-Mittelöle) 13 000 moto Crackbenzin (E=165^o) von gleicher Qualität wie im Fall 1).

Erforderlicher Ofenraum:

3 kat. Crackeinheiten zu je 90 m³ Kontaktraum

17 m³ Hochdruckraum (200 at)

26 m³ Druckraum (25 at) bzw. Hochdruckkammern.

Durch Zumischung von 7000 moto Sumpf- und Vorhydrierungsbenzin (E=165^o) mit OZ=63 würden 20 000 moto Fliegerbenzin mit E=165 und OZ=73 erhalten, das infolge Mehrgehalts an Aromaten etwas bessere Überladung als B₄ zeigen würde.

Bei Eratz der raffinierten Hydrierung durch H₂SO₄-Wasche würde sich die erforderliche Menge B-Mittelöl von 18 000 moto auf 19 000 moto erhöhen.

gez. Free

Erzeugung von 20 000 moto Fliegerbenzin bei
Gelsenberg durch katalytisches Cracken.

(ohne Berücksichtigung des Sumpf- und Vorhydr.-Benzins- 170°)

a) 27 000 moto

b) 28 700 moto

vorhydriertes Steinkohlen-B-Mittelöl 170 - 325°

↓
katalytisches Cracken
(3 Kammern je 150 m³ Katalysator)

↑
Aufhydrierung der Crack-Mittelöle
(25,5 m³ Hochdruckraum 200 at)
zurück zum katalytischen Cracken.

↓
20 000 moto
Fliegerbenzin (E=165°)
mit Jod-Zahl 15-20

↓
21 000 moto
Fliegerbenzin (E=15°)
Jod-Zahl 15-20

↓
raff. Hydrierung
über K 7360
(40 m³ Druckraum 25 at)
oder Gasphasenkammer

↓
H₂SO₄-Raffination

↓
20 000 moto
Fliegerbenzin
OZ/0,09 Pb=78/91
Jod-Zahl < 4
Überladung:
1 at besser als VT 705

↓
20 000 moto
Fliegerbenzin (E=165°)
OZ/0,09 Pb=78/91
Jod-Zahl < 4
Überladung:
1 at besser als VT 70

Erzeugung von 20 000 moto Fliegerbenzin bei
Solgerwerk durch katalytisches Kracken.

(unter Mitverwendung des Sumpf- und Vorhydr.-Benzins-165°).

- a) 18 000 moto
 - b) 19 000 moto
- vorhydriertes Seintkohlen-B-Mittel 165 - 325°

katalytisches Kracken
(3 Kammern je 90 m³ Katalysator)

Aufhydrierung der Krack-Mittelöle
(17 m³ Hochdruckraum 200 at)
zurück zum katalytischen Kracken.

13 000 moto
Fliegerbenzin (E=165°)
Jod-Zahl 15-20

13 700 moto
Fliegerbenzin (E=165°)
Jod-Zahl 15-20

raff. Hydrierung
über K 7360
(26 m³ Druckraum 25 at
oder Gasphasenkammer)

H₂SO₄-Raffination

13 000 moto
Fliegerbenzin OZ=78
Jod-Zahl < 4

13 000 moto
Fliegerbenzin OZ=78
Jod-Zahl < 4

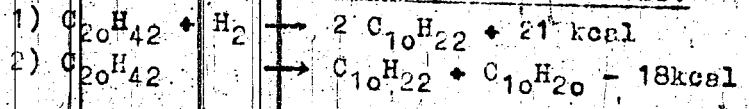
13 000 moto Krack-Fliegerbenzin E=165°
+ 7 000 moto s-Vorhydr. Benzin

20 000 moto Fliegerbenzin
OZ. = 73

Überladeverhalten: etwas besser als B₄.

Einige Druckhydrierungsgleichgewichte, berechnet nach der Nernst'schen Näherungsformel.

I. Spaltung von Paraffin mit und ohne Wasserstoff.



Gleichgewichtskonstante K_p

$$\frac{p_{C_{20}H_{42}} \cdot p_{H_2}}{p_{C_{10}H_{22}}^2}$$

$$\frac{p_{C_{20}H_{42}}}{p_{C_{10}H_{22}} \cdot p_{C_{10}H_{20}}}$$

nach der Nernst'schen Näherungsformel:

K_p bei 400°C
500°C
700°C

$6,5 \cdot 10^{-9}$
 $5 \cdot 10^{-8}$
 $8 \cdot 10^{-7}$

10^{-2}
 10^{-3}
 $6 \cdot 10^{-5}$

Bei $p_{H_2} = 200 \text{ atm}$
und $p_{C_{20}H_{42}} = 1 \text{ atm}$
ist

Bei $p_{C_{20}H_{42}} = 10 \text{ atm}$

$$p_{C_{10}H_{22}}$$

$$p_{C_{10}H_{22}} + p_{C_{10}H_{20}}$$

400°C
500°C
700°C

$5,5 \cdot 10^5$
 $2 \cdot 10^3$
 $5 \cdot 10^4$

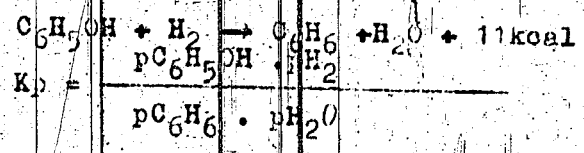
62
200
800

Bemerkungen:
Im Gleichgewicht

fast völlige, aber mit steigender Temperatur abnehmende Spaltung

weitgehende, mit steigender Temperatur zunehmende Spaltung.

II. Phenolreduktion.



Temperatur

K_p

300°C
500°C

10^{-6}
 10^{-5}

In Gleichgewicht fast völlige, aber mit steigender Temperatur abnehmende Phenolreduktion!

- 2 -

III. Russbildung.



$$K_p = \frac{p_{C_6H_6}}{p^3 H_2}$$

Temperatur °C

Kp

Für $p_{C_6H_6} = 16 \text{ atm}$
im Gleichgewicht ist
 $\frac{p_{C_6H_6}}{p^3 H_2}$

100°C

 10^{-21} 10^7

500°C

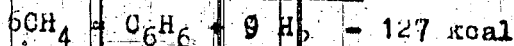
 10^{-17} x) 10^6

1000°C

 10^{-16} 10^5

Die Näherungsformel ergibt für 200 atm H_2 bei 100-1000°C
im Gleichgewicht weitgehenden Zerfall von Benzol in Russ und
Wasserstoff.

IV. Aromatenbildung aus Methan.



$$K_p = \frac{p_{C_6H_6}}{p_{CH_4}^6 \cdot p_{H_2}^9}$$

Temperatur °C

Kp

Bei $p_{CH_4} = 1 \text{ atm}$ im Gleichgewicht ist $p_{C_6H_6}$

100°C

 10^{-54}

unter 0,01

500°C

 10^{-13}

unter 0,01

1000°C

 10^{-2}

ca. 0,2 atm.

Mit steigender Temperatur zunehmende Aromatenbildung, die
bei 1000°C schon sehr merklich ist.

- 3 -

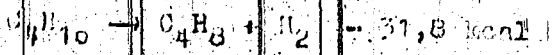
x) Nach der exakten Formel vgl. Chem. Ing. III, 1, S. 166
ergibt sich in ausreichender Übereinstimmung für
800° abs. = 527°C $K_p = 10^{-15}$.

V. Hydrierung - Dehydrierung.

Naphtiene - Ardonath.

Die Gleichgewichte für die Dehydrierung von Cyclohexan, Tetralin und Anthracendihydrid nach der Nernst'schen Näherungsformel enthält Abbildung 1. Die Werte für Benzol-Cyclohexan stimmten mit den nach der exakten Formel berechneten gut überein.

VI. Dehydrierung von Butan.



$$K_p = \frac{p_{C_4H_{10}}}{p_{C_4H_8} \cdot p_{H_2}}$$

| Temperatur °C | K _p | % Umsatz |
|---------------|----------------|----------|
| 50° | 200 | 3 % |
| 600° | 16 | 20 % |
| 700° | 2,5 | 50 % |

Die genaue Formel gibt für 527° einen K_p-Wert von 4,4 entsprechend ca. 15 % Umsatz, die Näherungsformel liefert in diesem Fall also eine um ca. 100° zu tiefe Temperatur.

VII. Den Versuch, das Abklängen eines Kontaktes aus der Überlagerung der Dehydrierungs- und Polymerisationsgleichgewichte zu berechnen, enthält die Zusammenstellung 13250i Do vom 27.7.1938. Die Ergebnisse stehen mit der Erfahrung aber z.T. im Widerspruch.

VIII. Weitere Berechnungen von Gleichgewichten, darunter z.B. mit Schwefel und Methan (Zusammenstellung Dr. Fromherz), über die Bildung von Nitriden (Zusammenstellung Dr. Reitz) u.v.a. liegen vor, müssten aber besonders zusammengestellt werden.

gez. Donath

Anlage.

Hochdruckversuche
Lu 558

278
15. Dezember 1941 He/K1

Über die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe
bei der Kohlenoxydhydrierung.

(Literaturzusammenstellung)

Über die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe
bei der Kohlenoxydhydrierung.

(Literaturzusammenstellung)

Die Olefine können bei der Kohlenoxydhydrierung als die primären Produkte betrachtet werden, die im weiteren Verlauf der Reaktion hydriert und polymerisiert werden oder sauerstoffhaltige Produkte liefern. Zur Bestätigung dieser Auffassung brachten Smith, Hawk, Golden (Am.Soc. 52 (1930) 3231) Äthylen mit Wassergas über einem Co - Cu - MnO₂ - Katalysator zur Reaktion, wobei sich höhere Kohlenwasserstoffe und große Mengen sauerstoffhaltige Verbindungen bildeten. Letztere spalten Wasser ab und gehen in Kohlenwasserstoffe über. Wenn der Gehalt an Äthylen mehr als 10% betrug, war die Konzentration des Äthylens ohne Einfluß auf die Reaktion. Allein oder nur in Gegenwart von entweder CO oder H₂ reagierte Äthylen nicht in der beschriebenen Weise unter Bildung höherer Kohlenwasserstoffe. Auch mit einem Fe-Cu-Katalysator trat keine Reaktion ein. Das bei der Kohlenoxydhydrierung aus den anfänglich gebildeten CH₂-Radikalen entstehende Äthylen reagiert in gleicher Weise wie das dem Ausgangsgas zugesetzte Äthylen.

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Benzinsynthese aus CO und H₂ und die dabei entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe geht aus folgender Tabelle hervor (Fischer, Brennstoffchem. 16 (1935) 1¹⁾).

- 2 -

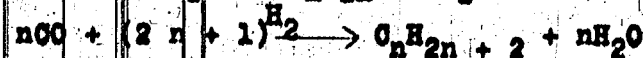
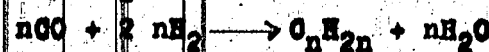
1) Ges. Abh. z. Kenntn. der Kohle. Bd. 12, S. 334.

19693

- 2 -

| Reaktionsbedingung | Produkte |
|--|--|
| Ansteigender Druck | Synthol (Polymerisation der CH ₂ -Radikale wird zugunsten der Bildung sauerstoffhaltiger Produkte zurückgedrängt oder es tritt Hydrierung der CH ₂ -Radikale zu CH ₄ Mein ¹⁾) |
| Steigender Wasserstoffgehalt | Methan |
| Fallender Wasserstoffgehalt | Olefine |
| steigende Temperatur | Methan und Kohlenstoff |
| Katalysatormetalle in der Reihenfolge Fe, Co, Ni | abnehmender Olefingehalt |
| Gegenwart von CO ₂ | ohne Einfluß |
| Steigendes Betriebsalter des Katalysators | mehr Bensen, weniger Öl |

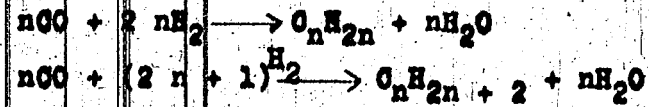
Durch Veränderung des Wasserstoffgehalts im Ausgangsgas läßt sich entsprechend den Gleichungen:



der Olefingehalt der entstehenden Produkten stark beeinflussen, wie folgende Tabelle zeigt:

| Reaktionsbedingung | Produkte |
|--|--|
| Ansteigender Druck | Synthol (Polymerisation der CH ₂ -Radikale wird zugunsten der Bildung sauerstoffhaltiger Produkte zurückgedrängt oder es tritt Hydrierung der CH ₂ -Radikale zu CH ₄ Me ¹⁾) |
| Steigender Wasserstoffgehalt | Methan |
| Fallender Wasserstoffgehalt | Olefine |
| steigende Temperatur | Methan und Kohlenstoff |
| Katalysatormetalle in der Reihenfolge Fe, Co, Ni | abnehmender Olefingehalt |
| Gegenwart von CO ₂ | ohne Einfluß |
| Steigendes Betriebsalter des Katalysators | mehr Benzin, weniger Öl |

Durch Veränderung des Wasserstoffgehalts im Ausgangsgas läßt sich entsprechend den Gleichungen:



der Olefingehalt der entstehenden Produkten stark beeinflussen, wie folgende Tabelle zeigt:

| Katalysator
Grundmetall | Mol.-% Olefine im synth. Benzin bei Verwendung von: | | |
|----------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | Wassergas
1 CO : 1 H ₂ | Mischgas
1 CO : 2 H ₂ | Spaltgas
1 CO : 3 H ₂ |
| Co | 55 | 35 | 12 |
| Ni | 35 | 16 | 5 |

Durch noch weitergehende Änderung des Verhältnisses CO : H₂ ist es möglich, den Olefingehalt über 55% und unter 5% zu verändern.

Mit der Betriebsdauer nimmt der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen im synthetischen Benzin wie auch im Gasol zu, was auf ein Nachlassen der Hydrierwirkung des Kontaktes bei gleichzeitigen Andauern der Kohlenwasserstoffbildungsfähigkeit zurückzuführen ist (Tropsch, Ges. Abh. s. Kenntn. der Kohle Bd. 9, S. 569 (1928):

1) Fischer, Küster, Brennstoffchem. 14 (1933) 3;
Ges. Abh. s. Kenntn. d. Kohle Bd. 11, S. 461.

| Betriebsstunden | ungefährer Gehalt von Olefinen im synth. Petroleum, % |
|-----------------|---|
| 24 | 20 |
| 50 | 23 |
| 76 | 30 |
| 97 | 32 |
| 120 | 33 |
| 148 | 42 |
| 168 | 43 |
| 216 | 49 |
| 240 | 52 |

Das Gasol enthält bei Herstellung aus Mischgas und an einem Kobaltkontakt in Abhängigkeit von der Betriebszeit folgende Mengen an ungesättigten Kohlenwasserstoffen: (Fischer, Koch, Brennstoffchem. 13 (1952) 428¹⁾):

| Betriebsstunden | ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Gasol % |
|-----------------|--|
| 0 - 40 | 15,6 |
| 40 - 90 | 23,2 |
| 90 - 160 | 38,0 |

Murata, Tsuneoka (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34 (1938) 99) konnten keinen regelmäßigen Zusammenhang zwischen der Synthesedauer und dem Olefingehalt der Produkte feststellen.

Innerhalb der verschiedenen Fraktionen des Kogasins ändert nach Fischer (Brennstoffchem. 13 (1952) 428) sich der Olefingehalt in folgender Weise. Das Kogasin wurde aus Mischgas hergestellt.

| | Vol.-% | Olefingehalt Vol.-% |
|--------------------|--------|---------------------|
| Gesamtprodukt | 100 | 26 |
| Fraktion 50 - 100° | 22,5 | 39 |
| 100 - 150° | 20,0 | 27 |
| 150 - 200° | 19,5 | 18 |
| 200 - 250° | 13,0 | 11 |

1) Ges. Abh. s. Kenntn. d. Kohle Bd. 11, S. 525

Wie aus der Tabelle hervorgeht, enthalten die leichtsiedenden Fraktionen mehr Olefine als die höhersiedenden.

Die relativen Mengen, in denen die einzelnen Produkte bei Verwendung von Mischgas und bei einem Kobaltkontakt anfallen, sind folgende:

| | Siedegrenzen | Menge in Gew.-% | Olefingehalt in Vol.-% |
|--------|--------------|-----------------------------|------------------------|
| Gasol | unter 30° | 4 | 50 |
| Benzin | 30 - 200° | 62 | 30 |
| Öl | über 200° | 23
der Rest ist Paraffin | 10 |

In ihren Arbeiten über den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Gehalt an Olefinen im synth. Benzol kamen Murata, Tsuneoka (Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. 34 (1938) 99) in Bezug auf Einfluß des CO-Gehaltes im Ausgangsgas und des Katalysatormetalls auf den Olefingehalt des Reaktionsproduktes und in Bezug auf Verteilung der Ungesättigten auf die verschiedenen Fraktionen des synth. Benzols zu gleichen Resultaten wie Fischer. Darüberhinaus konnten sie feststellen, daß ein Zusatz von Ni zu Fe oder Co im Katalysator stark die Wirksamkeit für die Bildung von Ungesättigten herabsetzt; auch eine Beimengung von z.B. Kiesel-erde wirkt in gleicher Weise. Außerdem ist die Länge der Katalysatorschicht von Einfluß: es entstehen umso mehr Olefine, je kürzer die Katalysatorschicht ist. Außerdem ist die Erhöhung der Gasraum- oder Gasstromgeschwindigkeit günstig für die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Über den Einfluß der Temperatur ließen sich noch keine Gesetzmäßigkeiten aufstellen.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Fremdgasen im Ausgangsgas stellten Watanabe, Morikawa, Igawa (J. Soc. chem. Ind. Japan, Suppl. Bd. 38 (1935) 328 B) fest, daß Stickstoff ebenso wie ein Kohlenoxyüberschuß günstig auf die Olefinbildung wirkt und gleichzeitig für die Polymerisation der primär entstehenden OH₂-Radikale ungünstige Bedingungen schafft, so daß ein erhöhter Prozentsatz an gasförmigen Olefinen anfällt.

Die bei der Benzinsynthese anfallenden Produkte wurden

Die bei der Bzinsynthese anfallenden Produkte wurden von Fischer auch auf die einzelnen chemischen Bestandteile, aus denen sie sich zusammensetzen, untersucht. So enthielt ein Gasol, das an einem Eisen-Kupfer-Katalysator hergestellt war (Brennstoffchem. 9 (1928) 21¹⁾;

| | nach 24 Stunden Versuchsdauer Gew.-% | nach 65 Stunden Versuchsdauer Gew.-% |
|----------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Paraffin | 73,5 | 64,0 |
| Äthan | 58,4 | 42,5 |
| Propan | 8,0 | 19,5 |
| Butan | 7,1 | 2,0 |
| Olefine: | 26,5 | 36,0 |
| Äthylen | 4,0 | 6,0 |
| Propylen | 14,7 | 21,0 |
| Butylen | 7,8 | 9,0 |

Von den einzelnen Kohlenwasserstoffen wurde Äthan in der Hauptmenge erhalten neben nur geringen ^{Mengen} Äthylen. Dies ist wohl auf die leichte Hydrierbarkeit des Äthylens zurückzuführen. Bei C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Die Herstellung olefinreicher Kohlenwasserstoffe aus CO und H₂ wird in einigen Patenten beschrieben. Nach EP 515 037 wird Wassergas mit einem Verhältnis von CO : H₂ wie 1 : 1,25 über einen Kobaltkatalysator (Co, Th, Kieselgur im Verhältnis 100:18:100) bei 208° und gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck geleitet, die entstandenen geringen Mengen Kohlenwasserstoffe werden aus dem erhaltenen Gas entfernt, wie auch das in größeren Mengen entstandene CO₂. Das so gewonnene Gas wird mit trockenem Wassergas gemischt, so daß das Verhältnis von CO : H₂ nun 2 : 1 bzw. 3 : 2 beträgt. Dieses Gasgemisch wird über einen Eisen-Kupfer-Katalysator (Fe : Cu = 20 : 1) bei 235°C und 10 atm geleitet. So werden in dieser zweiten Stufe 90 g Kohlenwasserstoffe/m³ Gas erhalten, die 45% Olefine enthalten. In Gegenwart von Eisenkatalysatoren statt Kobalt werden noch olefinreichere Produkte erhalten.

Nach EP 505 622 erhält man olefinreiche Kohlenwasserstoffgemische durch Überleiten von CO und H₂ im Verhältnis 1 : 2 über Katalysatoren wie Co oder Ni auf Trägern, auch zusammen mit anderen Stoffen (Eisen und Kupfer sowie andere Metalle der Eisen-

Vgl. auch: Fischer, Kohlenwasserstoffe, S. 200

gruppe auch zusammen mit Mn und Cu oder Al oder mit wasserentziehenden Mitteln wie Thoriumoxyd oder Eisen, das durch Reduktion von Fe₂O₄ hergestellt wurde, vielleicht in Gegenwart von Kieselsäure, Titanoxyd oder Ton). Die Reaktionstemperatur beträgt 160 - 350°C; es wird bei Atmosphärendruck gearbeitet.

EP 518 614 beschreibt die Erzeugung fester, flüssiger und leicht zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffe aus einem Gasgemisch, das CO und H₂ im Verhältnis 1 : 1 oder CO im Überschuß enthält. Es wird bei 2 - 200 atm unterhalb 320° in Gegenwart von Eisenkatalysatoren gearbeitet. Man erhält so Kohlenwasserstoffe, von denen 80% unter 200° sieden und die 50 - 60% Olefine enthalten.

Auch bei der Synthesebildung (Fischer, Tropisch, Brennstoffchem. 2 (1924) 201, 217¹⁾) entstehen in den Reaktionsgasen einige Prozent ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus Alkoholen entstanden sind. Bei Verwendung von kohlenoxydreichem Gas bildet sich eine größere Menge an Kohlenwasserstoffen.

Gruppe auch zusammen mit Mn und Cu oder Al oder mit wasserentziehenden Mitteln wie Thoriumoxyd oder Eisen, das durch Reduktion von Fe_2O_3 hergestellt wurde, vielleicht in Gegenwart von Kieselsäure, Titanoxyd oder Ton). Die Reaktionstemperatur beträgt $160 - 350^{\circ}C$; es wird bei Atmosphärendruck gearbeitet.

EP 518 614 beschreibt die Erzeugung fester, flüssiger und leicht zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffe aus einem Gasgemisch, das CO und H_2 im Verhältnis 1 : 1 oder CO im Überschuss enthält. Es wird bei 2 - 200 atm unterhalb 320° in Gegenwart von Eisenkatalysatoren gearbeitet. Man erhält so Kohlenwasserstoffe, von denen 80% unter 200° siedend und die 50 - 60% Olefine enthalten.

Auch bei der Synthesebildung (Fischer, Tropsch, Brennstoffchem. 2 (1924) 201, 217¹⁾) entstehen in den Reaktionsgasen einige Prozent ungesättigter Kohlenwasserstoffe, die wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus Alkoholen entstanden sind. Bei Verwendung von kohlenoxydreichem Gas bildet sich eine größere Menge an Kohlenwasserstoffen, da das Synthol bei 420° bei Abwesenheit von Wasser unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und Wasser reagiert. Entzieht man also den im Kontaktraum vorhandenen Reaktionsprodukten durch Vermehrung des Kohlenoxyd-Partialdrucks Wasser durch die Wassergasreaktion, so werden die Öle größere Neigung haben, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen Wasser abzuspalten.

Mit einem Eisenkontakt, der mit KOH imprägniert war, wurden im Reaktionsgas 3,6% ungesättigte Kohlenwasserstoffe gefunden neben 23,8% CO_2 und 11,5% CH_4 .

gez. Henkels

1) Ges. Abh. S. Kenntn. d. Kohle Bd. 8, S. 510, 516.

25. 11. 1941. 81/Pf.

Stand der DHD-Anlage Ia/Op und P811ts.

Einleitung:

Das DHD-Verfahren dient zur Herstellung von aromatenreichen Hochleistungskraftstoffen aus Hydrier- oder sonstigen Benzinen verschiedenster Art. Es wird, wie bekannt, bei etwa 50 atm Druck und rund 500° mit Wasserstoff aber ohne Wasserstoffverbrauch ausgeführt, wobei Produktionsperioden mit Perioden der Kontaktregeneration abwechseln.

Indwischen

Das Verfahren wurde zunächst in der Kleinapparatur in ausenbeheizten elektrischen Öfen von 1 bis 100 ltr. Katalysatorvolumen für verschiedene Rohstoffe durchgearbeitet. Als Vorstufe für die Anwendung des Verfahrens in der Großtechnik wurde eine etwa 1 Kubikmeter Reaktionsraum umfassende Apparatur erstellt und im August 1940 in Betrieb genommen. Die schematische Anordnung des Systems zeigt die Tafel 1. Da die Reaktion endotherm ist, muß Wärme zugeführt werden. Dies hätte durch die Wand erfolgen können, dafür wäre aber die Entwicklung von neuen Ofenkonstruktionen nötig gewesen. Dieser Weg wird, worauf später noch einzugehen ist, jetzt auch verfolgt. Hier wurde, um das Verfahren im Kriege möglichst schnell durchzubilden zu können, der von der Hydrierung gewohnte Großraumofen beibehalten und die Reaktionsteilnehmer jeweils zwischen den Öfen aufgestellt. Der Gesamtreaktionsraum wurde dabei in drei gleichgroße Öfen aufgeteilt mit einem Vorheizer

Tafel 1

1 oben Apparatur

F Die Vorteile des Raff.-Ofens sind gegenüber H_2SO_4 -Wäsche: bessere Ausbeute (ohne Verluste) u. keine zusätzl. Apparatur.

vor jedem der Öfen. Der 4te Ofen, den man zwischen den beiden Regeneratoren sieht, ist ein Raffinationsofen, der bei tieferer Temperatur (etwa $250 - 350^\circ$) als die eigentlichen Dehydrieröfen gehalten wird. Für Regeneration und Dehydrierung war in unserer Versuchsanlage je eine besondere Umlaufpumpe vorhanden. Um Versäuerung zu vermeiden, wurde die Luft für die Regeneration nach dem Vorheizer vor jedem Ofen für sich zugegeben. Um auch den Raffinationsofen bei der beginnenden Regeneration auf die richtige Anspringtemperatur ($420^\circ C$) bringen zu können, hatte auch er einen besonderen Zwischenvorheizer.

In die DHD-Kammer eingesetzt wird nur das über etwa 90° siedende Schwerbenzin. Es wird bei den jetzigen Anforderungen auf einen Aromatengehalt von etwa 60 Vol.-% gebracht. Nach Zugabe der leichten Anteile wird stabilisiert und durch Redestillation eine kleine Menge aromatischer Polymerisationsprodukte von etwa 5 % abgetrennt. Die Apparatur wurde im August 1940 in Betrieb genommen und danach mit Hydrierbenzin aus Steinkohle (Scholven), Braunkohle (Leuna), Braunkohlenteer (Magdeburg) und straight-run Benzin aus Erdölen gefahren. Dabei wurden die Ergebnisse der Kleinversuche insbesondere des 100 Itr.-Ofens weitgehend bestätigt und vor allem hinsichtlich Ausbeute und Aromatengehalt gute Übereinstimmung gefunden. Die Fertighensins wurden entsprechend den derzeitigen Forderungen auf einen Aromatengehalt von 50 % eingestellt.

Tafel 2
Ausbeuten

Die Ausbeute aus den in Frage kommenden Rohstoffen zeigt die Tafel 2, wobei als Maßstab für den Wasserstoffgehalt des Ausgangsmaterials der Anilinpunkt der zur Dehydrierung kommenden Schwerbenzinfraction $90 - 170^\circ$ aufgetragen ist. Bei Berechnung der Ausbeute wurde eingesetzt, daß der entstehende Redestillations-

Tafel 2
Ausbeuten

Die Ausbeute aus den in Frage kommenden Rohstoffen zeigt die Tafel 2, wobei als Maßstab für den Wasserstoffgehalt des Ausgangsmaterials der Anilinpunkt der zur Dehydrierung kommenden Schwerbenzinfraction 90 - 170° aufgetragen ist. Bei Berechnung der Ausbeute wurde eingesetzt, daß der entstehende Redestillationsrückstand aufhydriert und zurückgeführt wird. Eine besonders hohe Ausbeute liefert das wasserstoffarme naphthenische Steinkohlenbenzin. Mit zunehmendem H₂-Gehalt des Ausgangsmaterials fällt die Ausbeute über Braunkohlenbenzin, naphthenisches Erdölbenzin zum paraffinischen Erdöl. Bei Braun- und Steinkohle und Teer lassen sich die Vorhydrierungs-Benzine mit besserer Ausbeute dehydrieren als die 6434-Benzine.

Tafel 3
Eigenschaften der
DHD-Benzine.

Die Eigenschaften der nach dem DHD-Verfahren hergestellten Hochleistungsfliegerbenzine, die zum überwiegenden Teil aus dieser 1. ohm Apparatur stammen, zeigt die Tafel 3. Es sind nebeneinandergestellt straight-run Benzine aus wasserstoffreicheren und aus wasserstoffärmeren oktanischem Erdöl, Hydrierbenzine aus estnischem Schieferöl, Braunkohlenteer, Braunkohlenteer, Braunkohlen und Steinkohlen. Zur Charakterisierung ihres motorischen Verhaltens sei neben der O.Z. auch auf die Restbenzin-O.Z. hingewiesen, d.h. die Oktanzahl der nicht aromatischen Anteile, da die motorische Qualität der Aromaten (Überladeleistung) der DHD-Benzine außer vom Aromatengehalt und Qualität von der Klopfestigkeit der Restbenzine abhängt.

Tafel 4
Verschiedene
Steinkohlenbenzine.

Während der Gehalt an Aromaten sich weitgehend (natürlich unter Änderung der Ausbeute) durch die Arbeitsbedingungen einstellen läßt, hängt die Qualität des Restbenzins in erster Linie vom Ausgangsmaterial ab. Je klopfester dieses ist, umso klopfester ist auch das DHD-Benzin bei gleichem Aromatengehalt und umso höher ist seine Überladeleistung. Aus allen aufgeführten Rohstoffen läßt sich, vielleicht abgesehen vom Vorhydrierungsbenzin aus Braunkohlenteer, mindestens CV_{2b}-Qualität durch Dehydrierung herstellen, wobei halparaffinisches Rohöl und Schieferöl an der unteren Grenze liegen. Steinkohlenbenzin dagegen ist beträchtlich besser als CV_{2b} sogar noch besser als VT 706 aus Pech und kann zum Herstellen von O₂-Kraftstoffen dienen. In Tafel 4 soll an Beispielen der Benzine aus Steinkohlenverflüssigungsmittelöl gezeigt werden, inwieweit sich die Anwendung des DHD-Verfahrens auf die Qualität der Kraftstoffen auswirkt. Durch Benzinierung

metrische Qualität der Aromaten (Überladeleistung) der DHD-Benzine außer vom Aromatengehalt und Qualität^{der Aromaten} von der Klopfestigkeit der Restbenzine abhängt.

- 4 -

287

Tafel 4
Verschiedene
Steinkohlenbenzine.

Während der Gehalt an Aromaten sich weitgehend (natürlich unter Änderung der Ausbeute) durch die Arbeitsbedingungen einstellen läßt, hängt die Qualität des Restbenzins in erster Linie von Ausgangsmaterial ab. Je klopfester dieses ist, umso klopfester ist auch das DHD-Benzin bei gleichem Aromatengehalt und umso höher ist seine Überladeleistung. Aus allen aufgeführten Rohstoffen läßt sich, vielleicht abgesehen vom Vorhydrierungsbenzin aus Braunkohlenteer, mindestens CV₂B-Qualität durch Dehydrierung herstellen, wobei halbparaffinisches Rohöl und Schieferöl an der unteren Grenze liegen. Steinkohlenbenzin dagegen ist beträchtlich besser als CV₂B sogar noch besser als VT 706 aus Pech und kann zum Herstellen von O₂-Kraftstoffen dienen. In Tafel 4 soll an Beispielen der Benzine aus Steinkohlenverflüssigungsmittelöl gezeigt werden, inwieweit sich die Anwendung des DHD-Verfahrens auf die Qualität der Kraftstoffen auswirkt. Durch Benzinierung erhält man aus Steinkohlenverflüssigungsmittelöl paraffinisch-naphthenische Fliegerbenzine mit Oktanzahl (+ 0,12 Pb) 91 - 92. Durch Aromatisierung werden Benzine mit 40 - 50 Vol. % Aromaten gewonnen, die eine Grundoktanzahl nach der M-Methode von 79 haben. Durch Benzinierung und anschließende Behandlung des Benzins nach dem DHD-Verfahren stellt man einen Kraftstoff mit 50 Vol. % Aromaten her, der eine Grundoktanzahl von 84,5 (mit 0,12 Vol. % Bleitetraäthyl 94) hat. Die Oktanzahlen des DHD-Benzins liegen höher als bei den Aromatisierungsbenzinen, da beim ersteren das Restbenzin eine erheblich höhere Oktanzahl hat. Einen besonders hohen

- 5 -

288

Aromatengehalt erhält man, wenn Aromatisierungsbenzin dehydriert wird. Ein derartiger Rohstoff mit n.B. 83 % Aromaten hat Grundoktanzahl 92 (mit 0,12 Vol. % Pb 100). Auch dieser Versuch wurde in unserer 1 cbm - Apparatur kurze Zeit gefahren.

Bei der praktischen Durchführung der Versuche treten keinerlei ernstliche Schwierigkeiten auf. Die Durchsätze konnten bis etwa 0,5 kg/Ltr. Katalysator und Stunde gesteigert werden (beschränkt durch die Leistung der elektrischen Vorheizer !). Die Zeitdauer der Regenerationsperiode, gerechnet von der Zeit der Abstellung der Produkteinspritzung bis zum Wiederanfahren der Einspritzpumpe betrug nach einiger Zeit der Hinschaltung der Bedienungsleute in unserer Versuchsanlage 10 - 12 Stunden bei 3 - 4 Stunden Brenndauer. Die Betriebsperioden wurden meist bei 30 - 35 Stunden gehalten und nur gelegentlich bis 60 Stunden gesteigert. Der Kontakt wurde nach etwa 10 Monaten ausgebaut, um eine andere Kontaktcharge zu prüfen. Er war in dieser Zeit insgesamt 112 mal regeneriert worden. Dies entspricht, wenn man mit 40 Stunden langen Betriebsperioden rechnet, einer Lebensdauer von mindestens 3/4 Jahr, während für die technischen Anlagen noch mit 1/2 Jahr gerechnet wird. Der Ausbaubefund war sehr befriedigend. Es wurden etwa 5 % Staub festgestellt. Die Körnung war in der Festigkeit einwandfrei, sodaß sie noch weiter hätte verwendet werden können. Die obersten Kontaktschichten waren mit einer dünneren Eisenoxydschicht übersogen.

Insgesamt wurden in der Kammer etwa 900 te Hochleistungskraftstoff hergestellt und an das R.L.M. für Motorenversuche abgeliefert.

DHD-Anlage Ia/Op

Als im Frühjahr 1941 die Produktion von Hochleistungskraftstoffen gesteigert werden sollte, wurde der Bau einer DHD-Anlage in Ia/Op beschlossen. Sie wurde ausgelegt für die Verarbeitung von 35 000 to Benzin. Als Ausgangsmaterial wurde vor allem rumänisches Benzin in Aussicht genommen. Dies entspricht einer Produktion von 27 000 Jato Hochleistungskraftstoff. Die Voraussetzung für die Genehmigung dieser Anlage war, daß die Produktion noch im Jahr 1941 aufgenommen werden sollte. Um dies zu ermöglichen, mußten die in den Hochdruckversuchen Ia vorhandenen Kammern, Bauten etc. möglichst benutzt werden. Für die Destillations- und Tankanlagen erwies sich dies unmöglich. Diese wurden deshalb auf Oppauer Gelände nördlich des Rottstückerweges unter Verwendung von Kolonnen und Tanks aus nordfranzösischen Raffinerien neu erstellt.

Mit dem Bau der Anlage wurde im März dieses Jahres begonnen.

Am 17. November ist die Produktion aufgenommen worden, nachdem schon 1 Woche vorher der Vorheizser gestundet worden war. Die Destillationen werden zur Zeit noch provisorisch in unserem Versuchsbetrieb vorgenommen, bis die Anlage im Oppauer Gelände anlaufen kann. Dies wird Anfang Dezember der Fall sein.

Tafel 5
DHD-Kammer Ia

Wie die Tafel 5 zeigt, besteht die Kammer aus 4 Reaktionsöfen und einem Raffinationsofen. Die Reak-

Tafel 5
DHD-Kammer Ia

Wie die Tafel 5 zeigt, besteht die Kammer aus 4 Reaktionsöfen und einem Raffinationsofen. Die Reaktionsöfen haben insgesamt 11 cbm Katalysatorvolumen. Um zu hohe Übertemperaturen in den ersten Öfen zu vermeiden, sind diese kleiner gehalten als die beiden letzten (Kontaktunterteilung: 1,2 + 2,2 + 4 + 4 + 4 cbm). Hauptvorheizer und Zwischenvorheizer sind in der Hauptsache gasbeheizt, zur Einstellung der Spitzentemperaturen haben die Öfen 2 - 4 noch je einen elektrischen Zusatzvorheizer. Diese elektrische Zusatzbeheizung wurde gewählt, da die Transformatoren dafür vorhanden waren. Der Raffinationsofen hat keinen besonderen Vorheizer. Seine Temperatur kann durch Umgehung des Regenerators geregelt werden. Wie sich inzwischen gezeigt hat, wird auf diese Weise auch die Einspritztemperatur der Regeneration von etwa 430° erreicht.

Anstelle des ersten Ofens, in dem die Reaktion am stärksten endotherm ist, soll später ein außenbeheizter Röhrenofen mit 4 parallel geschalteten Rohrsträngen und insgesamt 16 Röhren von 1,25 cbm Gesamt-Volumen eingesetzt werden. Der Ofen befindet sich zurzeit noch im Bau.

Die Anlage arbeitet bis jetzt befriedigend. Bis Monatsende sollen aus rumänischem Benzin die ersten 1.000 to Hochleistungskraftstoff fertiggestellt sein, bisher sind 600 to erzeugt.

Pölitz:

Im Juli 1940 wurde der Bau von 2 DHD-Kammern in Pölitz zur Herstellung von 140 000 jato Hochleistungstreibstoff festgelegt, die später auf 160 000 jato erhöht wurden. Als die Ludwigshafener Versuchskammer schon nach kurzer Laufzeit erkennen ließ, daß die Übertragung des DHD-Verfahrens ins Technische keine prinzipiellen Schwierigkeiten machen würde, wurde, um schneller zu großtechnischen Erfahrungen und zur Produktion von größeren Mengen Hochleistungskraftstoff zu kommen, in Pölitz eine für 6434 vorgesehene 300 atm-Kammer für DHD umgebaut. Die Kammer wurde etwa nach dem gleichen Schema wie die Ludwigshafener Versuchskammer eingerichtet. Das System besteht aus 3 gleichgroßen DHD-Öfen und einem Raffinationsofen von je 7,2 cbm Kontakt (zusammen 28,8 cbm davon 21,6 cbm DHD-Öfen). Der Vorheizer

Pölitz:

In Juli 1940 wurde der Bau von 2 DHD-Kammern in Pölitz zur Herstellung von 140 000 tate Hochleistungstreibstoff festgelegt, die später auf 160 000 tate erhöht wurden. Als die Ludwigshafener Versuchskammer schon nach kurzer Laufzeit erkennen ließ, daß die Übertragung des DHD-Verfahrens ins Technische keine prinzipiellen Schwierigkeiten machen würde, wurde, um schneller zu großtechnischen Erfahrungen und zur Produktion von größeren Mengen Hochleistungskraftstoff zu kommen, in Pölitz eine für 6434 vorgesehene 300 atm-Kammer für DHD umgebaut. Die Kammer wurde etwa nach dem gleichen Schema wie die Ludwigshafener Versuchskammer eingerichtet. Das System besteht aus 3 gleichgroßen DHD-Öfen und einem Raffinationsofen von je 7,2 cbm Kontakt (zusammen 28,8 cbm davon 21,6 cbm DHD-Öfen). Der Vorheizer ist ein normaler gasbeheizter 6434-Vorheizer mit besonderen Haarnadeln für die einzelnen Zwischenvorheizer. Eine Regulierung während des Betriebes für jede einzelne Haarnadelgruppe ist nicht möglich. Für den Fall einer zu hohen Temperatur ist eine Kaltgaszuführung vor den Öfen vorgesehen. Die Umbaukammer Pölitz wurde Anfang März 1941 in Betrieb genommen und hat alle Erwartungen weitgehend erfüllt, in gewisser Beziehung auch übertroffen. So war z.B. mit einem Verhältnis von Dehydrierperiode zu Regenerationsperiode von 75 : 25 gerechnet worden, tatsächlich ^{erreicht} wurde in den letzten Monaten ein Verhältnis von 80 : 20. Die Dehydrierungsperiode konnte auf 100 - 140 Stunden ausgedehnt werden, während die Regenerationsperioden noch 20-30 Stunden dauern.

Letzteres ist n. Tl. bedingt durch die verhältnismäßig geringe Leistung der für 300 atm gebauten Umlaufpumpen. Die Temperatur betrug während des Betriebes am Eingang bzw. Ausgang

- im Ofen I 520 - 460°
- " II 530 - 510°
- " III 525 - 527°
- " IV 305° .

Der Durchsatz betrug im Mittel 7,5 stute entsprechend 0,35 kg/Ltr. Katalysator und Stunde. Das Einspritzprodukt ist je nach Rohstoffversorgung sehr wechselnd gewesen und hinsichtlich seiner Siedekurve abnormal, da destillationsmäßig nur eine Fraktion von 130-170° (anschließend an das 87er L-Bi) hergestellt werden konnte. Der Anilinpunkt I lag bei etwa 50°, der Anilinpunkt II (höhere Aromaten) bei 62°C. Das Einspritzprodukt bestand zu etwa 2/3 aus Hydrierbenzin aus paraffinischem Erdölmittelöl, zu 1/3 aus Hydrierbenzin der Steinkohlenverflüssigung und Pechhydrierung. In seinen Testen entspricht das Benzin den Anforderungen: Die Jodzahl liegt durch den Raffinationsofen im Mittel bei etwa 2. Solange die CV₂b-Kammern liefen, wurde das DHD-Benzin mit diesem zusammen gemischt abgegeben. Seit die CV₂b-Produktion eingestellt ist, wird das Benzin nach Zugabe einer Fraktion der Entbenzinierungsanlage für sich allein abgegeben. Obwohl es weniger Niedrigsiedendes enthält als normales DHD-Benzin und zum größten Teil von Erdölprodukten stammt, hat es

etwa CV₂b-Qualität. Die Sollproduktion der Pölitzer Umbaukammer wurde festgelegt bei 6000 Betr.-Stdn. und 2000 Reg.-Stdn. mit 38 400 jato (mit 50% Aromaten).
 Von März bis Oktober (mit Unterbrechungen wegen Produktmangel) wurden tatsächlich hergestellt:
 bei 2 372 Betr.-Stdn. und 845 Reg.-Stdn. 12 500 to (mit 60% Aromaten)
 = 15 000 to (mit 50% Aromaten)

Das ergibt ungerechnet auf 6000 Betr.-Stdn. 35 000 jato (mit 50% Aromaten)

Im Monat Oktober für sich allein wurden in 468 Betr.-Stunden und 112 Reg.-Stdn. bei 164 Stdn. Bereitschaft wegen fehlenden Produkts erzeugt
 2 480 to Benzin mit 60 % Aromaten
 = 2 980 to Benzin mit 50 % Aromaten.

Das ergibt auf 6000 Stdn. Jahresproduktion ungerechnet, eine Erzeugung von 38 200 jato (50 % Aromaten). Das heißt also, daß im Monat Oktober die Sollproduktion voll erzielt war, trotzdem die Kammer nicht dauernd in Betrieb war. Die Ausbeute an butanfreiem Abstreiferprodukt betrug etwa 80 % bei 60 Vol.% Aromaten.

Die weitere Entwicklung in Pöbits wird nun folgende sein:

Zunächst werden 2 Neubaukammern eingerichtet, die zusammen 140 - 160 000 tate Hochleistungskraftstoff herstellen sollen. Eine davon ist fast fertiggestellt und soll Mitte Dezember in Betrieb genommen werden, die zweite soll im Februar 1942 angefahren werden. Wenn diese beiden Kammern laufen, wird die Umbaukammer abgestellt.

Für das Jahr 1942 sind dann als Ausbau II weitere zwei Kammern (sogenannte Einheitskammern) mit zusammen 200 000 tate Produktion vorgesehen.

Eine schematische Darstellung der Einheitskammer zeigt die ⁶Tafel. Der Hauptunterschied gegenüber den bisher gewählten Kammern besteht darin, daß zur Erreichung möglichst niedriger Übertemperaturen die Zahl der Öfen auf 5 mit einem zusätzlichen Raffinationsofen erhöht wurde. Mit Rücksicht auf den stärkeren Temperaturabfall zu Beginn der Reaktion wurden die ersten drei Öfen etwa 10 m lang, die letzten drei etwa 12 m lang bei 1400 mm Durchmesser gewählt. Das Volumen eines Ofens beträgt 7,6 bzw. 9,6 cbm, das der Kammer ohne Raffinationsofen 42 cbm.

Tafel 6
Einheits-DHD-Kammer

Der Druck dieser Kammer ist bei naphthenreichen Bensinen ca. 50 atm, er kann bei wasserstoffreichen Bensinen nach Zubau einer Umlaufpumpe bis auf ca. 25 atm herabgesetzt werden.

Die Einheitskammern werden derzeit für eine Produktion von 100 000 tate Hochleistungsbensin mit 30 Vol.-% Aromaten ausgelegt. Die in dem Schema getrenn gezeichneten Einzelvorheizer werden in einem Vorheizgehäuse angeordnet. Die Wälgasströme, die die einzelnen Gassen durchströmen, können durch Zusatzbrenner

auf die erforderliche Temperatur eingestellt werden.

Zum Schluß sei noch allgemein vom Standpunkt des Betriebsmannes bemerkt, daß das Unbehagen, das zunächst bei dem Gedanken an die vielen Umstellungen von Betriebs- zu Reg. - Perioden und wieder zu Betr.-Perioden auftritt, nach einiger Übung vollkommen verschwunden ist. Jetzt fahren die Betriebsleute eine DHD-Kammer viel lieber als jede andere Gasphasenkammer; die Abwechslung beim Umstellen wird angenehm empfunden. Der niedere Druck ist sympathisch, die Gefahr des Durch-

auf die erforderliche Temperatur eingestellt werden.

Zum Schluß sei noch allgemein vom Standpunkt des Betriebsmannes bemerkt, daß das Unbehagen, das zunächst bei dem Gedanken an die vielen Umstellungen von Betriebs- zu Reg. - Perioden und wieder zu Betr.-Perioden auftritt, nach einiger Übung vollkommen verschwunden ist. Jetzt fahren die Betriebsleute eine DHD-Kammer viel lieber als jede andere Gasphasenkammer; die Abwechslung beim Umstellen wird angenehm empfunden. Der niedere Druck ist sympathisch, die Gefahr des Durchgehens ist fast nicht vorhanden und die Angst vor dem Abklingen des Kontaktes, die uns in der Hydrierung jahrelang verfolgt hat, besteht nicht mehr.

gez. Simon

Inhaltsverzeichnis.

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Zielsetzung | 1 |
| 2. Allgemeine Versuchsbedingungen | 1 |
| 3. Reproduzierbarkeit | 3 |
| 4. Einfluß des Beginns der Propanent-
spannung | 3 |
| 5. Einfluß des Verdünnungsverhältnisses | 4 |
| 6. Einfluß der Kühlkurve | 4 |
| 7. Einfluß der mechanischen Rührung | 5 |
| 8. Mikroskopisches Bild und Zusammenhang
zwischen mikroskopischem Bild und
Filtrationszeit | 5 |
| 9. Vergleich zu amerikanischen Berichten | 6 |
| 10. Einfluß der Ölqualität | 7 |
| 11. Einfluß von Zusätzen | 9 |
| 12. Parallelen zu Drehfilterversuchen | 11 |
| 13. Lehren und Schlussfolgerungen für die
Übertragung auf großtechnische Systeme | 12 |
| 14. Besprechung mit Herrn Schaeffer, Paris
(früher Kellogg) | 20 |
| 15. Plan für weitere Versuche | 21 |
| 16. Zusammenfassung | 21 |

Kleinversuche zur Frage der Propanentparaffinierung.

1. Zielsetzung.

Im Hinblick auf Schwierigkeiten bei der Entparaffinierung in Lützkendorf erschien es notwendig, in systematischer Weise in Kleinen Versuche anzustellen, die möglichst schnell und übersichtlich einen Einblick in das Verhalten verschiedener Öle und einen Fingerzeig für die günstigsten Arbeitsbedingungen der Propanentparaffinierung geben sollen.

2. Allgemeine Versuchsbedingungen.

Auf Grund einer einleitenden Besprechung mit Herrn Dr. Fehrenbach, die eine Orientierung über die großtechnischen Verhältnisse in Lützkendorf geben sollte, wurden folgende, den großtechnischen Bedingungen möglichst nahe kommenden Versuchsbedingungen festgelegt:

Die Untersuchungen werden in einem Kippfilter von ca. 9 Ltr. Inhalt, versehen mit einer Einrichtung zur Außenkühlung und Rührung, vorgenommen. Die Apparatur steht auf einer Wage und ist mit einem Widerstandsthermometer versehen, das die jeweilige Temperatur laufend automatisch registriert. Der elektrisch angetriebene Rührer ist ein Zweiflügelrührer, der 42 Umdrehungen pro Minute macht und dessen Flügel das untere Drittel des Gefäßvolumen überstreichen. Die Öl (600 g)-Propanmischungen in den Grenzen 1:1 bis 1:8 (Gewicht) werden mit Dampf auf 60° aufgeheizt und unter Rühren 1/4 Stunde auf dieser Temperatur gehalten, um eine vollständige Lösung zu gewährleisten. Die Lösung wird dann je nach den Versuchsbedingungen schnell mit Wasser oder langsam auf 40° oder 30° abgekühlt (Vorkühlperiode). In der nun beginnenden Hauptkühlperiode wird die Lösung durch Entspannen des Lösungspropans unter Hindrücken oder durch Entspannen von Zusatzpropan in den Gasraum über die Lösung unter dauernder Kontrolle des Gewichts weiter gekühlt, bis -40° und Atmosphärendruck erreicht werden. Die Dauer dieser Hauptkühlperiode wird im allgemeinen

variiert zwischen 1 und 2 Stunden. Es wird dabei ganz, zeitweise oder überhaupt nicht gerührt. Die Abkühlung wird gleichmäßig oder ungleichmäßig durchgeführt. Ab ca. 0° wird der Deckel des Gefäßes mit fester Kohlensäure und ab ca. - 30° das ganze Gefäß durch den Mantel mit Propan zusätzlich gekühlt. Bei - 40° werden Proben zur Bestimmung des Verdünnungsverhältnisses und zur Kontrolle der Fällungen durch Mikroskopieren genommen. Die Proben werden unter Rühren oder aus der ruhenden Flüssigkeit abgesapft oder mit Schöpflöffel zum Teil auch nach 15 minütiger Absatzzeit von der Oberfläche und vom Boden der Flüssigkeit genommen. Dann wird der Apparat gekippt und durch ein Filtertuch unter geringem Überdruck (0,2 - 0,8 atm) filtriert. Die Filtrationszeit wird gemessen. Der Filterrückstand wird mit ca. 400 g Propan gewaschen. Von dem ausgefallenen Paraffin werden kleine Mengen in wenig Filtrat und in wenig Propan suspendiert und die Teilchen unter dem Mikroskop betrachtet. Alle Proben werden in möglichst kleinen versilberten Dewargefäßen mit Wattestopfen aufgehoben und innerhalb der nächsten 1 - 4 Stunden untersucht. Hierbei wurde auch auf die Geschwindigkeit des Absitzens des in der Lösung suspendierten Paraffins geachtet. Das Mikroskop ist so eingerichtet, daß das Objekt auf - 40° gehalten werden kann. Es wird unter gekreuzten Niheln betrachtet und aufgenommen. Diese mikroskopische Anordnung entspricht den amerikanischen Anordnungen (Anderson, Telly 1938; Kellogg 25.4.35).

Untersucht werden phenolraffinierte und nicht phenolraffinierte Destillat- und ebensolche Rückstandsöle. Die Öle werden z. T. in bestimmten Mischungen und z. T. mit Zusätzen z.B. von Harz und Asphalt, wie diese bei der Propan-Entsorgung und Entasphaltierung anfallen, unter den verschiedenen Bedingungen untersucht.

Die Begutachtung der mikroskopischen Präparate wurde von Herrn Dr. Lamm und Herrn Dr. Schneider vorgenommen. Im allgemeinen wurden diese Herren erst nach der Begutachtung von den zu Grunde liegenden Versuchsbedingungen und von der Beschaffenheit des untersuchten Öles unterrichtet, um jegliche subjektive Momente auszuschalten, insbesondere, da die visuelle Betrachtung ein reichhaltigeres Bild als die photographische Aufnahme ergibt.

3. Reproduzierbarkeit.

Es wurde festgestellt, daß unter Einhalten gleicher Versuchsbedingungen die Versuchsergebnisse, gemessen an Filtrationszeit und Größe und Aussehen der ausgefallenen Paraffinteilchen stets reproduzierbar waren. Das mikroskopische Bild war immer dasselbe, die Filtrationszeiten unterlagen ^{relativ} nur/geringen Schwankungen von $\pm 30\%$. Trotzdem dieser gleich zu Beginn der Versuche festgestellten Tatsache wurden praktisch alle Versuche doppelt ausgeführt. Eigens dazu angestellte Versuche zeigten, daß es für die Probenahme zur mikroskopischen Untersuchung gleichgültig ist, ob man die Probe der Suspension von Paraffin in der Öl-Propanlösung aus dem Kippfilter vor dem Filtrieren unter Rühren oder ohne Rühren oben oder unten in der Lösung entnimmt. Das mikroskopische Bild war stets das gleiche. Ebenso stimmt damit das Bild überein (abgesehen von der Konzentration), wenn man eine Probe des Paraffin-Filterguts wieder in Filtrat-Öl einbrachte und darin verteilte. Eine Zertrümmerung der Agglomeration der Paraffinteilchen durch das Filtrat findet also nicht statt.

4. Einfluß des Beginns der Propanentspannung. (Hauptkühlperiode)

Es hat sich gezeigt, daß der Beginn der Propanentspannung von großem Einfluß auf Größe und Einheitlichkeit der im Mikroskop beobachteten Paraffinteilchen und auf die Filtrationszeit ist. Wurde durch Außenkühlung mit Wasser schnell auf 30° herabgekühlt und dann erst mit ^{der} Propanentspannung begonnen, so waren die Teilchen unehheitlicher und die Filtrationszeit schlechter, als wenn die Propanentspannung schon bei 40° begonnen wurde. Dieser Befund stimmt mit den entsprechenden Ergebnissen amerikanischer Untersucher überein (vgl. auch Abschnitt 9).

5. Einfluss des Verdünnungsverhältnisses.

Ein Einfluss des Verdünnungsverhältnisses auf das mikroskopische Bild und auf die Filtrationszeit, konnte innerhalb der Verdünnungsverhältnisse 1 : 1,5 bis 1 : 5,2 ^(Gewicht) nicht festgestellt werden. Höhere Verdünnungen als die angegebenen wurden nicht angewendet, bei geringeren Verdünnungen als der angegebenen waren die Versuchsfehler zu groß (hohe Viskosität), die Ergebnisse daher in jedem Falle unsicher.

6. Einfluss der Kühlkurve.

Um den Einfluss der Abkühlung unter abgewandelten Bedingungen festzustellen, wurde abgeschreckt, schnell (6° in 5 Min.), langsam (3° in 5 Min.) und schließlich extrem langsam (1° in 6 Min.) abgekühlt; ebenso wurde die Abkühlung teils regelmäßig, teils unregelmäßig vorgenommen. Es zeigte sich, daß bei den einzelnen Ölsorten die Kühlkurve von unterschiedlicher Bedeutung für die Beschaffenheit der Paraffinteilchen im mikroskopischen Bild und für die Filtrationszeit war. Der Einfluss der Kühlgeschwindigkeit ist in einem mittleren Bereich (1°/Min. - 2°/Min) belanglos. Zu vermeiden ist schnelles Abschrecken. Einen günstigen Einfluss auf das Rückstandsöl hat sehr langsames Abkühlen, während allzu langsames Abkühlen bei den reinen Destillatölen zur Ausbildung sehr großer Paraffinteilchen und zum Absetzen führen kann. Destillatöle sind auf Änderungen und Unregelmäßigkeiten in der Kühlkurve weniger empfindlich als Rückstandsöle. In Übereinstimmung mit Ergebnissen der Amerikaner (vergl. Abschn. 9) weist dies darauf hin, daß nach Beginn der Ausscheidung fester Paraffinteilchen jeglicher Anlage zur Neubildung von Keimen während der Abkühlperiode vermieden werden muß. Solche Anlässe geben aber nach bekannten Gesetzen alle Unregelmäßigkeiten in der Abkühlung, sei es durch Knicke in der Kühlkurve, sei es durch lokale Abkühlungsschocks. Solche Schocks können verursacht werden, z. Beispiel:

1. durch einseitig starke Abkühlungen von außen und daraus folgende lokale Strömungsunregelmäßigkeiten.
2. beim Abkühlen der Propan-Öllösung durch Propanentspannung in großen Gefäßen ^{ohne} ~~irregelmäßiger~~ regelmäßige

regelmäßige Durchmischung. Hier wird wegen des hydrostatischen Drucks das Sieden des Propanes und die Abkühlung der Lösung nur in einer Oberflächenschicht, also einseitig stattfinden.

3. durch Zufuhr von Propan verschiedener Temperatur zu der sich abkühlenden Flüssigkeit.
4. durch Einströmen der sich abkühlenden Lösung in Gefäßen nicht gleicher Temperatur.

7. Einfluss der mechanischen Rührung.

regelmäßige Durchmischung. Hier wird wegen des hydrostatischen Drucks das Sieden des Propanes und die Abkühlung der Lösung nur in einer oberflächenschicht, also einseitig stattfinden.

3. durch Zufuhr von Propan verschiedener Temperatur zu der sich abkühlenden Flüssigkeit.
4. durch Einströmen der sich abkühlenden Lösung in Gefäßen nicht gleicher Temperatur.

7. Einfluß der mechanischen Rührung.

Hier ist ebenfalls wie bei der Abkühlung eine geringere Empfindlichkeit der Destillatöle gegenüber den Rückstandsölen zu beobachten. Bei Destillatölen hatte bei den Kippfilterversuchen die mechanische Rührung keinen merklichen Einfluß auf die Filtrationszeit und auf das mikroskopische Bild. Bei Rückstandsölen zeigte es sich, daß das Unterlassen der Rührung eine erhebliche Verbesserung der Filtrationszeit mit sich brachte. Die Rührung war stets von verschlechterndem Einfluß, gleichgültig ob während der ganzen Kühlzeit oder nur in deren 2. Hälfte gerührt wurde. (Vgl. aber Übertragung ins Große, Seite 15; 16; Beispiel b).

8. Mikroskopisches Bild und Zusammenhang zwischen mikroskopischem Bild und Filtrationszeit.

Hier ist grundsätzlich zu unterstreichen zwischen Destillat- und Rückstandsölen. Destillatöle lassen im allgemeinen ein Gemisch großer Kristalliten undeutlicher Natur mit feinen und feinsten splitterig erscheinenden Kriställchen, die anscheinend Blattform haben, wegen des Aufleuchtens der Kanten jedoch wie Nadeln aussehen, erkennen (Mono- oder Polykristallite, aber keine Agglomerate). Anders liegen die Verhältnisse bei Rückstandsölen. Das Kristallbild ist hier einheitlich gekennzeichnet durch sogenannte Maiskonstruktion der Kristalle. Diese Kristalle können agglomeriert sein. Ihre Größe schwankt bei 100-facher Vergrößerung von 1/2-9 mm.

Der Zusammenhang zwischen dem Aussehen des mikroskopischen Bildes und der Filtrationszeit ist bei Rückstandsölen deutlicher als bei Destillatölen.

Auf gutes Filtrieren weist Abwesenheit kleinster Teilchen hin. Vorhandensein sehr grober Teilchen bedingt zwar schnelles Filtrieren in Kippfiltern, aber auch schnelles Absitzen der Paraffinteile in der Lösung.

Für gutes Verhalten der Öle im Großen (Drehfilter) spricht demnach das Vorwiegen von Teilchen mittlerer, möglichst einheitlicher Größe (ca. 1 - 3 mm bei 100-facher Vergrößerung) und Abwesenheit kleinster (< ca. 0,5 mm) und sehr große Teilchen (> ca. 5 mm). Eine eindeutige Zuordnung von Kristallbild zur Filtrationszeit und damit eine völlig sichere Voraussage des Filtrationsverhaltens aus dem Kristallbild glauben wir nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse aber noch nicht machen zu können.

9. Vergleich zu amerikanischen Berichten.

Soweit gleichartige Versuche von beiden Seiten vorliegen, wurde völlige Übereinstimmung zwischen den Versuchsergebnissen festgestellt. Hinschränkend ist zu bemerken, daß von amerikanischer Seite detaillierte Mitteilungen über das Verhalten von Destillatölen nicht vorliegen. Außerdem wird in dem amerikanischen Bericht eine praktisch eindeutige Voraussage der Filtrierzeit aus dem Kristallbild, wahrscheinlich aus Grund einer reichhaltigeren Erfahrung, beansprucht. Da kein amerikanisches Öl vorhanden war, konnten keine unmittelbaren Vergleichsversuche mit einem solchen gemacht werden.

10. Einfluß der Ölqualität.

Es wird als eine der wichtigsten Erkenntnisse dieser Untersuchung angesehen, daß die Beschaffenheit der Öle von ausschlaggebender Bedeutung für die Propanentparaffinierung ist. Zur vergleichenden Untersuchung kamen folgende Öle:

1. Concordia Destillat (nicht raffiniert, rumänisch),
2. Neutralöl Raffinat (Destillat), 3. Maschinenöl nicht raffiniert, Lütakendorf (Destillat; Wienhagen), 4. Phenolraffinat Lütakendorf (Rückstandsöl, Wienhagen), 5. Schweröl Lütakendorf, nicht raffiniert (Rückstandsöl), Wienhagen).

Analysen siehe Tabelle (ausgeführt von Dr. Schiffmann).

Tabelle.

Eigenschaften der untersuchten Öle.

| | Concordia Dest. | Raff. Dest. Lütakendorf | nicht raff. Destillat Ld | raff. Rückstandsöl Ld | nicht raff. Rückstandsöl Ld |
|-----------------------|-----------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Farbe | gelbbraun | gelbbraun | gelbgrün | grün | grün |
| Spez. Gew. (50°) | 0,850 | 0,872 | 0,855 | 0,889 | 0,902 |
| Stockpunkt | 30 | 31 | 34 | 28 | 39 |
| Flammpunkt | 141 | 211 | 235 | 244 | 270 |
| Brennpunkt | 184 | 262 | 296 | 322 | 323 |
| Paraffin (Hilde) | 13,0 | 10,9 | 11,3 | 14,0 | 13,6 |
| Paraffin (nach Raff.) | | | | 12,1 | 13,0 |
| Viskosität | 1,90 | 3,83 | 6,11 | 26,0 | 34,2 |

Für die Filtrationsqualität ergibt sich, geordnet nach der Leichtigkeit, mit der die Öle zum Filtrieren zu bringen sind, folgende Reihe:

Befriedigende Filtrierqualität.

- 1.) nicht phenolraffiniertes Destillat Litzkendorf
- 2.) phenolraffiniertes Rückstandsöl Litzkendorf
- 3.) nichtphenolraffiniertes Rückstandsöl

Unbefriedigende Filtrierqualität.

- 4.) phenolraffiniertes Destillat.

Bei den Destillatölen sind die nicht raffinierten und bei den Rückstandsölen die raffinierten am leichtesten zu entparaffinieren. Damit stimmt überein, daß das nicht raffinierte Concedia-Destillatöl, das seiner Eigenschaften nach ^{leichter und} reiner ist als das nicht raffinierte Destillat aus Litzkendorf, schlechter zu filtrieren ist als dieses. Die Empfindlichkeit gegenüber Abkühlungs- und Rührbedingungen ist bei (vgl. Abschnitte 6 und 7) Rückstandsölen größer als bei Destillatölen, darüber hinaus ist die Empfindlichkeit bei nicht raffinierten Rückstandsölen größer als bei raffinierten. Die Erkenntnisse werden durch die Tatsache unterstrichen, daß das nicht phenolraffinierte Rückstandsöl im Kippfilter nur unter besonders vorsichtigen Kühlbedingungen und unter gänzlicher Ausschaltung der Rührung zur Filtration gebracht wird ¹⁾. Bei phenolraffiniertem Destillatöl konnte infolge seiner ^{Reinheit} und mangels einer Möglichkeit durch Variationen der Versuchsbedingungen wegen seiner Unempfindlichkeit gegenüber solchen überhaupt keine befriedigende Filtrationszeit erzielt werden ²⁾. Die hier dargelegten Erkenntnisse gehen über die uns bekannten amerikanischen Befunde hinaus, insofern als dort nicht besonders auf den wesentlichen Einfluß der Ölqualität hingewiesen wurde.

- 1) Wegen der Übertragung ins Große vgl. Kapitel 13.
- 2) Über andere Ergebnisse bei Verwendung von Zusätzen vgl. Kapitel 11.

11. Einfluß von Zusätzen.

Um das Verhalten der einzelnen Öle beim Filtrieren mit Zusätzen zu studieren, wurden wahlweise zu bestimmten Ölen Asphalt in verschiedenen Mengen (Asphalt aus 25%igen Elwerather Öl bei 30° mit Propen ausgeschieden), Harz in verschiedenen

11. Einfluss von Zusätzen.

Um das Verhalten der einzelnen Öle beim Filtrieren mit Zusätzen zu studieren, wurden wahlweise zu bestimmten Ölen Asphalt in verschiedenen Mengen (Asphalt aus 20%igem Elwerather Öl bei 30° mit Propen ausgeschieden), Harz in verschiedenen Mengen (gleicher Herkunft wie Asphalt, bei 70° ausgeschieden), Harz-Asphaltnischung (0,5 - 1 %), 0,5 % Paraffin, 0,5 % Oppanol, 1 und 5 % Wasser, 20 % Rückstandsöl zu Destillatöl und 5 % Paraffin aus Rückstandsöl zu Destillatöl zugesetzt und Filtrationszeit und mikroskopisches Bild festgestellt. Die Ergebnisse waren folgende:

Bei Rückstandsölen wirkt Asphaltsatz in Grenzen 1 - 5 % verschlechternd. Im Gegensatz dazu wirkt Asphaltsatz bei Destillatölen (phenolraffiniert und nicht raffiniert) verbessernd, insofern als es das Absetzen, das bei Destillatölen besonders stark ist, erheblich vermindert.

Was die Filtrationszeiten anbelangt, so ist es mit Hilfe eines Zusatzes von 5 % Asphalt zum 1. Mal gelungen, eine gute Zeit für raffiniertes Destillatöl ohne starkes Absetzen zu erhalten (6 Minuten gegen 10 Minuten). Bei nicht phenolraffiniertem Destillatöl betrug die Filtrationszeit ebenfalls 6 Min. Dies ist gegenüber dem Versuch ohne Asphalt eine Verschlechterung (2 1/2 Minuten), aber die Zeiten liegen innerhalb der als gut anerkannten Grenzen. Die Übertragung auf das Drehfilter muß noch geprüft werden. Das mikroskopische Bild zeigt bei Rückstandsölen grundsätzlich keinen Unterschied gegen die Versuche ohne Asphaltsatz. Bei Destillatölen zeigt sich überraschenderweise ein grundlegender Unterschied insofern als sich das mikroskopische Bild der Rückstandsöle (Maiskonstruktur) ergibt und zwar in einem solchen Ausmaße, daß man nicht mehr erkennen konnte, daß es sich um ein Destillatöl handelte.

Harzsatz ergibt in höherer Konzentration bei Destillat- und Rückstandsölen einen verschlechternden, in geringeren Konzentrationen bei Destillatölen einen ebenfalls verschlechternden, bei Rückstandsölen einen etwas verbessernden Effekt, jedoch sind die Ergebnisse unsicher. Ein Zusatz einer Harz-Asphaltnischung (0,5 : 1 %) hatte denselben Effekt wie

Asphaltsatz (1%) allein. Eine Mischung von 80 % nicht raffinierten Destillatöl und 20 % nicht raffinierten Rückstandsöl ließ keine grundsätzliche Verbesserung erkennen, was die Filterzeit und das Absetzen anbelangt. Das mikroskopische Bild zeigte den Typ des Destillatöls mit einem Übergang zum Rückstandsöl (Zwitterkristall). Übrigens wurde derselbe Kristalltyp auch beobachtet, als bei einem raffinierten Rückstandsöl der Paraffinkuchen mehrmals mit Propan gewaschen, dann wieder zum Filtrat zugegeben und der Versuch wiederholt wurde. Der Zusatz von 0,5 % Parafflow wirkt im Gegensatz zum Asphalt bei Rückstandsölen verbessernd. Hier wird sogar der schädigende Einfluß der mechanischen Rührung völlig aufgehoben. Bei Destillatöl hat Parafflow dagegen keinen Einfluß, es hat sogar den Eindruck einer gewissen Verschlechterung. 0,5 % Oppanol hat keinen irgendwie bedeutenden Einfluß weder bei Destillat- noch bei Rückstandsölen. Ein Wassersatz wurde in 2 Konzentrationen (1 u. 5 %) beim nicht raffinierten Rückstandsöl versucht und ein erheblich verschlechternder Einfluß festgestellt.

Ein Zusatz von 5 % Paraffin (Petrolatumsatz), das aus nicht raffiniertem Rückstandsöl gewonnen wurde, zu raffiniertem Destillatöl ergab denselben Effekt wie Asphalt. Die Filtrationszeiten waren dieselben, das Absetzen der Proben ebenso langsam, auch das mikroskopische Bild ergab das typische Aussehen der Rückstandsöle (Falkonstruktur). Eine Verwendung von Paraffin als Zusatz zu raffiniertem Destillatöl dürfte im Vergleich zu dem sonst gleichwertigen Asphalt insofern von Vorteil sein, als der Asphalt z. T. mit ins Filtrat geht, wie vergleichende Kokstestwerte bewiesen. (0,5 gegen 0,16). Ob sich bei all diesen Ergebnissen sichere, ^{insbesondere quantitative} Rückschlüsse auf den Großversuch machen lassen, steht dahin. Den entsprechenden Beweis muß der Großversuch selbst liefern.

12. Parallelen zu Drehfilterversuchen.

Gleichzeitig mit unseren Versuchen wurden von Herrn Dr. Fehrenbach Drehfilterversuche mit den gleichen Ölen im größeren Maßstabe durchgeführt (vgl. dessen Versuchsberichte).

In Übereinstimmung mit unseren Versuchen gelang es im Drehfilter, wie bei uns, die 3 Ölarten: von Litzkendorf:

- 1.) nichtphenolraffiniertes Destillatöl
- 2.) phenolraffiniertes Rückstandöl
- 3.) nichtphenolraffiniertes Rückstandöl

in befriedigender Weise in gleicher Reihenfolge der Leichtigkeit zur Filtration zu bringen, während ebenso wie bei uns bisher für phenolraffinierte Destillatöl (ohne Zusatz) kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden konnte. Mit Zusätzen wurden im Drehfilter noch keine Versuche gemacht.

Versuchserfahrungen, Beobachtungen über Absitzen der Paraffinsuspension und mikroskopische Bilder stehen ebenfalls in Übereinstimmung. Einzelheiten, ebenso wie scheinbare Unterschiede in einzelnen Fällen werden im folgenden Kapitel ausführlich behandelt.

Über die während unserer Kleinversuche gewonnenen Erkenntnisse und über die Schlussfolgerungen für die Übertragung auf große, die im wesentlichen im folgenden Kapitel zusammengefaßt sind, wurde laufend Herr Dr. Fehrenbach (in ihrem wesentlichen Inhalt auch die Herren Dr. Burian, Dr. Stange und Dr. Eisenhut) orientiert und beraten.

13. Lehren und Schlussfolgerungen für die Übertragung auf großtechnische Systeme.

Die durch Versuche mit dem Kippfilter gewonnenen Ergebnisse der vorangehenden Abschnitte weisen darauf hin, daß man für die Übertragung auf größer dimensionierten Systeme im allgemeinen und auf Drehfilter im speziellen folgende Punkte beachten muß und die entsprechenden Schlussfolgerungen ziehen kann:

- 1.) Das Drehfilter kommt in seiner Anwendung einem hängenden Filter gleich, in das die Lösung mit den darin suspendierten Paraffinteilchen von unten hineingedrückt wird und auselbst von unten her ein Filterkuchen ansetzt.

Setzt nun die Suspension stark ab, so gehen nur die kleinsten noch in der Lösung suspendierten Teilchen ans Filter und verstopfen es allmählich, während sich der Hauptteil der Parffinteilchen am Boden trotz Rührens absetzt, ohne einen Filterkuchen zu bilden. Starkes Absetzen wird insbesondere bei sehr groben Suspensionen auftreten; sind nebeneinander sehr viele grobe (> ca. 5 mm Durchmesser bei 100-facher Vergrößerung) und sehr viel feinste Teilchen (< ca. 0,5 mm Durchmesser bei 100-facher Vergrößerung), also ein sehr uneinheitliches Material, so wird man gleichzeitig sehr starkes Absetzen ohne Kuchenbildung und schnelle Verstopfung des Filters beobachten.

Umgekehrt wird ein einheitliches Material von nicht zu großen und nicht zu kleinen Teilchen (ca. 1-3 mm Durchmesser in 100-facher Vergrößerung) gut in Suspension bleiben, einen Filterkuchen bilden und das Filter nicht verstopfen, also gut filtrieren.

Schlechtes Filtrieren eines Öles im Kippfilter, wo die Filtration von oben nach unten geht, bedeutet demnach notwendigerweise auch schlechtes Filtrieren fürs Drehfilter. Dagegen ist gutes Filtrieren im Kippfilter an sich noch kein hinreichender Beweis dafür, daß das Öl auch im Drehfilter gut filtriert. Man muß hierzu

nach zeigen, daß die Suspension nicht oder nur langsam absetzt und das das mikroskopische Bild gut aussieht (einheitliche, nicht zu große Teilchen) ¹⁾.

Kippfilterversuche allein, ohne diese Begleitbeobachtungen, geben nur notwendig, aber keine hinreichende Bedingungen für eine gute Filtrierqualität.

- 2.) Wie aus den Ausführungen unter 1.) hervorgeht, handelt es sich bei unserem Problem um eine Frage der Bildung geeigneter fester Teilchen aus einer flüssigen Phase durch Abkühlung nach dem Gesetzen der Keimbildung und der Wachstumsgeschwindigkeit (vgl. die entsprechende Ausführungen in Kapitel 6).

Für solche Bedingungen, wie sie unter 1) als günstig umschrieben wurden (möglichst einheitlich, nicht zu große Teilchen), muß man anstreben, zu Beginn der Fällung - aber nur da - eine gewisse Zahl von Keimen zu bilden und diese bei weiterer Abkühlung bis zu einer bestimmten Größe anwachsen zu lassen; man muß aber unter allen Umständen vermeiden, daß sich im Laufe der Abkühlung weitere Keime bilden, oder daß Teilchen zerschlagen werden; denn beides würde nur zur Uneinheitlichkeit des Materials beitragen.

- 1) Es ist naheliegend, zur besseren Anpassung an die Bedingungen eines Drehfilters für Kleinversuche ein in eine Lösung hängendes Filter zu verwenden, in das die Lösung unter geringem Überdruck von unten hineingedrückt wird. Eine entsprechende Anordnung hat Herr Dr. Fehrenbach in Vorbereitung. Man muß sich jedoch darüber klar sein, daß auch eine solche Anordnung im Hinblick auf die Übertragung ins Große nicht einwandfrei ist, da für die Frage, ob ein etwaiges geringes Absitzen der Suspension für die Filtration und Kuchenbildung schädlich oder nicht schädlich ist, der Abstand der Filter vom Boden des Gefäßes und das Ausmaß des Rührens während des Filtrierens wesentlich sind; es ist aber schwer möglich, für Rückschlüsse auf größer dimensionierte Systeme unvollständig ähnliche und vergleichbare Bedingungen anzugeben. Es ist somit sehr fraglich, ob die mit einem solchen Filter erhaltenen Resultate zuverlässiger sind als die unter Berücksichtigung des mikroskopischen Bildes und des Absitzens der Suspension an Kippfiltern erhaltenen Ergebnisse.

Solche schädliche Anreize zur Keimbildung sind:

- a. sehr starke Bewegung der Flüssigkeit, z.B. durch starkes Rühren; dies kann übrigens auch ein Zertrümmern, insbesondere von agglomerierten Teilchen bewirken.
- b. Unregelmäßigkeiten in der Abkühlungsgeschwindigkeit, also Abschrecken, treppenartiger Verlauf der Abkühlungskurve und Unregelmäßigkeiten in der Temperaturverteilung innerhalb der Lösung, wie sie durch einseitige Abkühlung von außen mit starkem Temperaturgefälle oder mit Temperatursprüngen an den Grenzflächen entstehen können, z.B. auch

Solche schädliche Anreize zur Keimbildung sind:

- a. sehr starke Bewegung der Flüssigkeit, z.B. durch starkes Rühren; dies kann übrigens auch ein Zertrümmern, insbesondere von agglomerierten Teilchen bewirken.
- b. Unregelmäßigkeiten in der Abkühlungsgeschwindigkeit, also Abschrecken, treppenartiger Verlauf der Abkühlungskurve und Unregelmäßigkeiten in der Temperaturverteilung innerhalb der Lösung, wie sie durch einseitige Abkühlung von außen mit starkem Temperaturgefälle oder mit Temperatursprüngen an den Grenzflächen entstehen können, z.B. auch durch Abdampfen von Propan von der Oberfläche aus und dadurch bedingte Schichtenbildung und unregelmäßige Strömungen; schließlich können noch Unregelmäßigkeiten in der Temperaturverteilung durch Einführen von Zusatzpropan in eine nicht gleich temperierte Lösung hervorgerufen werden, vergl. Kapitel 6.

Langsames gleichmäßiges Abkühlen mit mäßigen vorsichtigen Rühren (insbesondere Gasrührung mit durchperlendem Stickstoff oder bei Kleingefäßen durch das siedende Propan der Lösung) wirkt der Ausbildung von Temperaturunregelmäßigkeiten entgegen.

3. Die Übertragung von Ergebnissen an derartigen in kleinen Einheiten angestellten Versuche auf größer dimensionierte Systeme ist besonders schwierig, weil nach 1. und 2. das Zustandekommen einer richtigen Fällung so stark durch die Art der Abkühlung und des Rührens bedingt ist, und weil diese wieder stark von dem Verhältnis: Gefäßvolumen zu Oberfläche abhängt. Das Verhältnis: Volume zu Oberfläche ändert sich aber bekanntlich stark beim Übergang zu anders dimensionierten Gefäßen.

An vier für unseren Fall aktuellen Beispielen, bei denen die auftretenden Erscheinungen leicht zu irreführenden Schlussfolgerungen verleiten können, sei dies besonders erläutert:

a. In Kleinversuchen werden alle Störungen von außen, die örtliche und seitliche Temperaturunregelmäßigkeiten hervorrufen, sich viel schädlicher auswirken, als es gleichgroße Störungen bei Großansätzen tun können, weil solche Störungen in großen Gefäßen wegen des viel größeren Verhältnisses: Volumen zu Oberfläche und des damit gleichlaufenden Verhältnisses: Wärmekapazität zu Wärmeabstrahlung (Wärmeeinstrahlung) viel stärker abgepuffert werden. Ein wirklich einwandfreies Bild über die Erzielung guter Filtrierqualitäten wird man sich also nur durch Versuche in Drehfiltern von schon erheblich großen Dimensionen machen können. Kleinversuche geben, von diesem Gesichtswinkel betrachtet, allgemein zu ungünstige Ergebnisse. Diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit amerikanischen Erfahrungen, wonach kleindimensionierte Drehfilter unbrauchbar sind.

b. In Kleinversuchen (Kippfilter) erscheint man weitgehend ideale Abkühlungsbedingungen durch allmähliches Absieden des Propan aus einer verdünnten Lösung von Öl in Propan unter Hindücken der Lösung zu haben. Hierbei siedet das Propan aus der ganzen Lösung, die Lösung kühlt sich unter Entzug der Verdampfungswärme von unten heraus gleichmäßig ab und wird durch das siedende Propan gleichmäßig und vorsichtig durchgerührt. Überträgt man dies ohne weiteres ins Große, so verschlechtert man dadurch die Bedingungen. In großen Gefäßen wirkt sich nämlich der hydrostatische Druck in der Weise aus, daß die Lösung nicht etwa wie im Kleinen durch das ganze Gefäß hindurchsiedet, sondern vielmehr nur in einer Oberflächenschicht, die sich hierbei stark abkühlt. Dadurch entsteht ein immer stärker werdendes Temperaturgefälle von unten nach oben in der Lösung mit Schichtenbildung, unregelmäßigen Strömungen und lokalen Temperaturunregelmäßigkeiten mit den unter 2. beschriebenen schädlichen Følgerscheinungen.

Um den entgegenschwächen und um gleiche Bedingungen wie im entsprechenden Kleinversuch anzustreben muß man also 1. im Gegensatz zum gleichen Ansatz im Kleinen gleichseitig nach oben durchrühren, und 2. keine hohen schmalen Gefäße mit kleiner Oberfläche und großem hydrostatischen Druck, sondern vielmehr niedrige breite Gefäße mit großer Oberfläche und möglichst geringem hydrostatischen Druck als Kühlgefäße anwenden. Die 1. Schlußfolgerung steht in Übereinstimmung mit Parallelversuchen in Kipp- und Drehfilter, die 2. in Übereinstimmung mit amerikanischen Erfahrungen.

c. In Kippfilterversuchen (vergl. Kap. 6) wurde festgestellt, daß die Größe der Abkühlgeschwindigkeit, wenn diese nur gleichmäßig ist, in gewissen mittleren Variationsgrenzen (ca. 1-2°C pro Minute) keinen erheblichen Einfluß auf die Filtrierqualität hat. Sehr kurze Abkühlzeiten (Abschrecken) sind schädlich, sehr langsame Abkühlzeiten (1°C pro 6 Minuten) wirken sich günstig aus. Es wäre falsch, diese Kühlzeiten ohne weiteres ins Große zu übertragen. Im Großen erfolgt die Abkühlung auf jeden Fall wie in b. ausgeführt, durch Wärmeentzug von einer Oberfläche aus, z.B. durch Verdampfen von Propan in einer Oberflächenschicht. Da nun eine gegebene Kühlgeschwindigkeit einzuhalten, muß man unter sonst gleichen Bedingungen in einem Kleinversuch wesentlich weniger Wärme pro Oberflächeneinheit und Zeiteinheit abführen als im Großversuch; das dafür nötige Temperaturgefälle in der Lösung und Oberflächenschicht (oder der Temperatursprung an einer Grenzfläche) ist daher im Großversuch bei gleicher Kühlkurve wesentlich größer, und damit wachsen auch die damit verbundenen und unter 2. besprochenen schädlichen Temperaturunregelmäßigkeiten. Der Großversuch wird also viel empfindlicher auf die Steilheit der Abkühlungskurve reagieren. „Ähnliche“ Verhältnisse wird man also nicht etwa erhalten, wenn man im Großen genau die gleiche Kühlkurve, die sich im Kleinen bewährt hat, befolgt, sondern vielmehr langsamer abkühlt.

Diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit vergleichbaren Ergebnissen von Versuchen im Kippfilter und im Drehfilter an den an sich auf Temperatur und Rührung empfindlicheren Rückstandsölen.

Bei der in Ludwigshafen vorhandenen Drehfilterapparatur wird dieser Effekt noch dadurch besonders verstärkt, daß für das als Ersatz für das verdampfte Propan in die Lösung laufende Zusatzpropan keine Angleichung seiner Temperatur auf die Temperatur der Lösung (s.B. durch Gegenstrom-Temperatur-Angleichung) ursprünglich vorgesehen war. Dadurch bringt, wie in 2. ausgeführt, das Zusatzpropan laufend Temperaturregelmäßigkeiten in die Lösung; diese werden umso schwächer sein, je weniger Propan pro Zeiteinheit zufließen muß, und das wird umso besser erreicht, je weniger Propan pro Zeiteinheit verdampft, also je langsamer man abkühlt. In Lützkendorf ist eine Gegenstrom-Temperatur-Angleichung vorhanden; es muß jedoch dort geprüft werden, ob diese vollkommen ist (Einbau von Thermoelementen). Auch diese Überlegungen werden im Drehfilterversuch beseitigt.

- d. Destillatöle sind nicht so empfindlich auf Temperaturregelmäßigkeiten wie die Rückstandsöle, und von letzteren sind die phenolraffinierten wieder weniger temperaturempfindlich als die nicht phenolraffinierten (vergl. Kapitel 6). Bei Destillatölen ist es daher nicht in dem Maße wie bei den Rückstandsölen nötig, langsam zu kühlen. Vielmehr muß man bei den Destillatölen im Großversuch einen anderen Effekt berücksichtigen, der sich im Kleinversuch ebenfalls nicht so stark auswirkt:

Die Destillatöle neigen infolge ihrer „Reinheit“ - und zwar je „reiner“ sie sind umso mehr, s.B. phenolraffinierte mehr als nicht phenolraffinierte - dazu, große Paraffinteilchen zu bilden, die dann leicht absetzen. Diese Erscheinung wird unter sonst gleichen Bedingungen beim Großversuch mehr in Erscheinung treten als im Kleinversuch, da, wie im Beispiel a) ausgeführt wurde, örtliche und seitliche Temperaturregelmäßigkeiten im Großen mehr abgepuffert werden als im Kleinen. Eine allzu langsame Abkühlungskurve wird also im Großen zur Ausbildung von besonders großen, absetzenden Paraffinteilchen führen.

Auch diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die durch Vergleich im Kippfilter und im Drehfilter erhalten wurden.

4. Das Ergebnis der Kleinversuche, daß das Öl - Propanverhältnis in weiten Grenzen keinen merklichen Einfluß auf die Filtrierqualität hat, (vergl. Kap. 5) kann unbedenklich und vorbehaltlos ins Große übertragen werden. Eine untere

Auch diese Überlegung steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die durch Vergleich im Kippfilter und im Drehfilter erhalten wurden.

4. Das Ergebnis der Kleinversuche, daß das Öl - Propanverhältnis in weiten Grenzen keinen merklichen Einfluß auf die Filtrierqualität hat, (vergl. Kap. 5) kann unbedenklich und vorbehaltlos ins Große übertragen werden. Eine untere Grenze des Propangehaltes ist im wesentlichen durch das Ansteigen der Viskosität gegeben. Es liegt etwa beim Volumenverhältnis: Propan zu Öl = 2 : 1.
5. Wie schon im Kapitel 11 betont wurde, wird Wert darauf gelegt, daß aus dem günstigen Ergebnis eines Asphalt- oder Rückstandsparaffin-Zusatzes zu Destillatölen und von Paraffin zu Rückstandsölen auf eine Übertragung ins Große nur insofern Rückschlüsse gezogen werden dürfen als ganz allgemein daraus hervorgeht, daß die betreffenden Zusätze eine Verbesserung der Filterqualität wirken. Im Einzelnen jedoch müssen die günstigsten Bedingungen (insbesondere die Zusatzmenge) im Großversuch empirisch festgestellt werden.
6. Von den verschiedenen Arten der Rührung erscheint die Gasrührung, z.B. mit Stickstoff, am vorsichtigsten zu sein. Eine Rührung mit Propangas ist in größeren Gefäßen praktisch wertlos, da, genau wie beim Einleiten von Dampf in Wasser, vorseitig Kondensation stattfindet.
7. Ein Wassergehalt des Öles scheint einen verschlechternden Einfluß auf die Filtrierqualität zu haben.
8. Es geht aus diesen Ausführungen hervor, sei aber noch besonders betont, daß die Natur des Fällungsprozesses es mit sich bringt, daß man nicht jede einzelne Komponente der Versuchsbedingung, z.B. Rühren, Kühlen, Größe, Apparateneinheiten, Zusätze, für sich getrennt betrachten kann: Dies ist günstig, dies ist ungünstig. Es kommt vielmehr auf eine Kombination und Abstimmung der einzelnen

Versuchsbedingungen untereinander an; daher ist es wichtig und eines der Hauptziele dieser Untersuchung, die den Erfahrungsregeln zu Grunde liegenden tieferen Bedeutungen und Ursachen zu durchschauen, um einer schematischen Anwendung von sogenannten Arbeitsvorschriften vorzubeugen.

9. Es ist eine der wichtigsten Erkenntnisse dieser Untersuchung, daß die Arbeitsbedingungen auf die Qualität des Öles abgestimmt werden müssen, vergl. Kap. 10.

Rückstandsöle (und von diesen wieder die nicht phenolraffinierten mehr) sind empfindlicher hinsichtlich des Rührens und Kühlens und verlangen vorsichtige Bedingungen und sorgfältiges Einhalten derselben. Destillatöle, insbesondere reine raffinierte Öle, zeigen zur Bildung großer Paraffinteile und zum Absetzen. Man darf also die Kühl- und Rührbedingungen bei Destillatölen nicht zu vorsichtig einstellen.

Zugabe von Paraffin wirkt günstig auf nicht phenolraffinierte Rückstandsöle, Zugabe von Rückstandsparaffin (Petrolatum) und Asphalt wirkt günstig auf reine, insbesondere raffinierte Destillatöle. Asphaltzusatz gibt jedoch anscheinend einen schlechten Kohlestoff (vgl. Kapitel 11).

Die genauen Bedingungen für quantitativ beste Filterleistung können nur im Großversuch festgestellt werden.

Versuchsbedingungen untereinander an; daher ist es wichtig und eines der Hauptziele dieser Untersuchung, die den Erfahrungsregeln zu Grunde liegenden tieferen Bedeutungen und Ursachen zu durchschauen, um einer schematischen Anwendung von sogenannten Arbeitsvorschriften vorzubeugen.

9. Es ist eine der wichtigsten Erkenntnisse dieser Untersuchung, daß die Arbeitsbedingungen auf die Qualität des Öles abgestimmt werden müssen, vgl. Kap. 10.

Rückstandsöle (und von diesen wieder die nicht phenolraffinierten mehr) sind empfindlicher hinsichtlich des Rührens und Kühlens und verlangen vorsichtige Bedingungen und sorgfältiges Einhalten derselben. Destillatöle, insbesondere reine raffinierte Öle, zeigen zur Bildung großer Paraffinteile und zum Absetzen. Man darf also die Kühl- und Rührbedingungen bei Destillatölen nicht zu vorsichtig einstellen.

Zugabe von Paraffin wirkt günstig auf nicht phenolraffinierte Rückstandsöle, Zugabe von Rückstandsparaffin (Petrolatum) und Asphalt wirkt günstig auf reine, insbesondere raffinierte Destillatöle. Asphaltzusatz gibt jedoch anscheinend einen schlechten Kokstest (vgl. Kapitel 11).

Die genauen Bedingungen für quantitative beste Filterleistung können nur im Großversuch gewonnen werden.

In diesem Zusammenhang sei eigens betont, daß aus der Reihenfolge der Leichtigkeit, mit der Öle zum befriedigenden Filtrieren gebracht werden können, nicht ohne weiteres auf die gleiche Reihenfolge in der maximalen Filterleistung der Öle geschlossen werden kann, die man erhält, wenn man einmal die günstigsten Bedingungen gefunden hat. Es bestehen z.B. Hinweise darauf, daß zwar ein nicht phenolraffiniertes Destillatöl wegen der oben erwähnten geringen Empfindlichkeit auf Rühr- und Kühlbedingungen leichter zu einem einigermaßen befriedigenden Filtrieren zu bringen ist als ein nicht phenolraffiniertes Rückstandsöl, daß aber die maximale Filterleistung für ein Rückstandsöl, wenn die günstigsten Bedingungen gefunden sind, besser als die bei einem Destillatöl ist.

Diese Feststellungen stehen in Übereinstimmung mit den an verschiedenen Ölen im Kippfilter und im Ludwigshafener Drehfilter gemachten Erfahrungen.

Auch die Lützkendorfer Erfahrungen geben offenbar das gleiche Bild. Es geht nämlich aus unseren Erkenntnissen hervor, daß die dort aufgestellte Großapparatur ursprünglich unter Bedingungen arbeitete, die für leicht zur Filtration zu bringende Öle gelten. Dementsprechend war es dort möglich, das am leichtesten zur Filtration zu bringende Öl, das nichtphenolraffinierte Destillatöl (vergl. Kap. 10) leidlich zu filtrieren.

Dagegen war es nicht der Fall, in Übereinstimmung mit den hiesigen Versuchen (vergl. Kap. 10), für das phenolraffinierte Destillatöl. Die Tatsache, daß die ersten Ansätze des phenolraffinierten Destillatöls in Lützkendorf befriedigend filtrierte, ist anscheinend damit zu erklären, daß die Phenolraffination anfangs noch nicht richtig funktionierte und vollkommen war. Diese Ansicht wird von Dr. Stange und Dr. Plauth geteilt.

14. Besprechung mit Herrn Schaeffer, Paris (früher Kellogg)

Die Besprechung mit Herrn Schaeffer ergab, daß unsere aus unseren Versuchen gewonnene Erkenntnisse mit seinen auf amerikanischen Erkenntnissen und Vorstellungen fußenden Ansichten übereinstimmen. Darüber hinaus konnte er uns auf keinerlei ^{neue} Gesichtspunkte hinweisen.

Als einzige Diskrepanz, die möglicherweise auf einen gewissen Unterschied der amerikanischen Öle gegenüber unseren hinweist, ist zu erwähnen, daß nach der Ansicht Schaeffers das mikroskopische Bild des Destillatöls nur graduell von dem des Rückstandsöls verschieden ist, insofern als die Partikeln der Agglomerate (wegen der Reinheit des Öles) beim Destillatöl größer sind, während wir hier einen prinzipiellen Unterschied des mikroskopischen Bildes von Destillatölen und Rückstandsölen erkennen, insofern als bei den Destillatölen (ohne Zusatz) keine Agglomeration (Maiskörner) zu beobachten waren,

Weiterhin riet Herr Schaeffer vom Zusatz von Asphalt wegen der Verschlechterung des Öles ab, befürwortete dagegen Petrolatum.

15. Plan für weitere Versuche.

Aus einer Unterredung mit Herrn Dr. Tönnes, Mitzkendorf, ging hervor, daß derselbe glaubt, Beweise in der Hand zu haben, daß das Paraffin beim Abkühlen der Öl - Propanlösung, insbesondere bei den Destillatölen, nicht kristallin, sondern amorph ausfällt, und amorph zur Filtration kommt.

Die Tatsache, daß im Mikroskop unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen (Kapitel 2) Kristalle erscheinen, erklärte er damit, daß beim Übertragen der Probe auf den Objektträger Propanverdampfung, Erwärmung und damit Rekristallisation eintritt; seiner Ansicht nach muß die Probe kontinuierlich in einer Küvette unter dem Mikroskop durchströmen, nur zur Beobachtung darf man kurz absetzen lassen. Herr Schaeffer teilte uns mit, daß derartige Beobachtungen in Amerika nicht gemacht wurden.

Diese Befunde sollen nachgeprüft, ein etwaiges Vorhandensein von amorphen Teilchen in ihren Einfluß auf die Filtrierqualität untersucht werden, und die Bedingungen einer etwaigen Rekristallisation, z.B. Impfen, Verdampfen von Propan, Erwärmen, Zugabe von Zusätzen usw. untersucht werden.

16. Zusammenfassung.

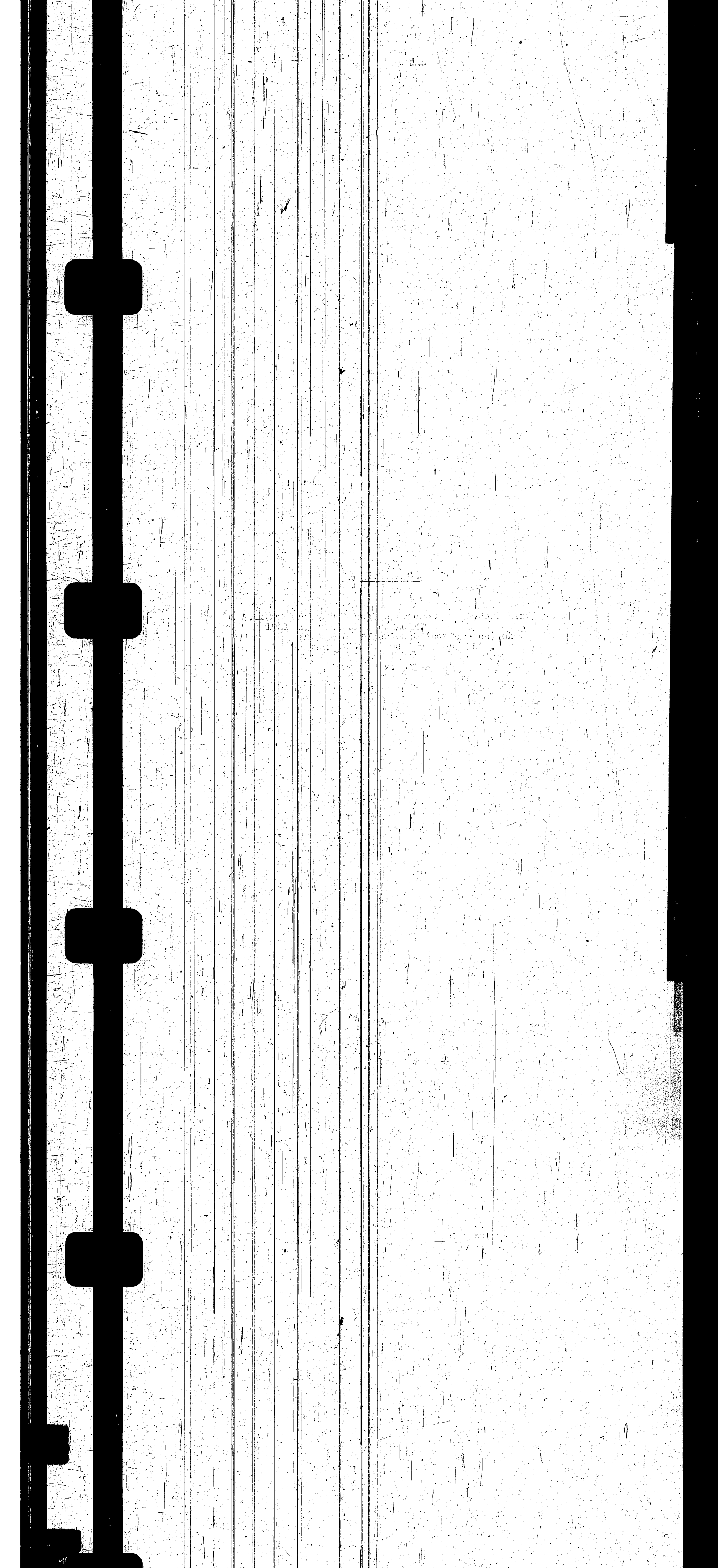
In systematischen Versuchen im Kippfilter unter Berücksichtigung des mikroskopischen und makroskopischen Bildes der Paraffinsuspension in der Öl-Propanlösung und durch Vergleich mit Drehfilterversuchen wurde ein Einblick in das Verhalten verschiedener Öle bei der Entparaffinierung, ferner Gesetzmäßigkeiten über den Einfluß der Einhaltung und Variation verschiedener Arbeitsbedingungen und schließlich Hinweise für die Übertragung der Erkenntnisse ins Großtechnische gewonnen. Die wesentlichsten Lehren und Schlussfolgerungen

für die Übertragung auf großtechnische Systeme sind im Kapitel 16 enthalten.

gez. Frommert
" Leonhardt

Für die mikroskopische Beurteilung:

gez. Lemm
" Schneider (zeitweise)



Hochdruckversuche
Lu 538

4. Dezember 1941

Erfahrungsaustauschbesprechung am 4. Dezember 1941
in Ludwigshafen/Rhein.

| | | |
|------------------|-------------------|--------------------------------------|
| <u>Anwesend:</u> | Dr. Kranepuhl, | Reichsamt für Wirtschaftsausbau |
| | Dr. Schmid, | Brabag, Berlin |
| | Schwitzer, | " Böhlen |
| | Markmann, | " Magdeburg |
| | Heinig, | " Zeitz |
| | Bielke, | |
| | Roser, | |
| | Makusch, | |
| | Dr. Jacob, | Gelsenberg Benzol A.G. |
| | O. I. Egli, | |
| | Dr. Wissel, | Hydrierwerke Pulitz A.G. |
| | Dr. Schmitt, | |
| | O. I. Zimmermann, | |
| | Dr. Urban, | Hydrierwerk Scholven A.G. |
| | D. I. Müller, | |
| | Dr. Winkler, | Ruhröl G.m.b.H. |
| | Dr. Frese, | |
| | Dr. Müller, | Sudetenländische Treibstoffwerke AG |
| | Dr. Peukert, | Union Rheinische Braunkohlen- |
| | Dr. Hahn, | Kraftstoff AG. |
| | Wieland, | Wintershall AG |
| | Dr. Kuppinger, | I. G. Farben: Ammoniakwerk Herseburg |
| | Dr. Schulze, | GmbH, Leuna Werke |
| | O. I. Cron, | |
| | Dr. Gmelin, | " Oppau |
| | Dr. Wilde, | " TA Lu |
| | O. I. Berger, | |
| | O. I. Koch, | |
| | D. I. Kämpfe, | |
| | D. I. Schappert, | |
| | Dr. Fier, | " Hochdruckversuche Lu |
| | Dr. Becker, | |
| | Dr. Bueren, | |
| | Dr. Dinkler, | |
| | Dr. Gieg, | Dr. Neumannacher, |
| | Dr. Hamacher, | Dr. Göttinger, |
| | Dr. v. Harzmann, | O. I. Raichle, |
| | Dr. Hübner, | Dr. Hank, |
| | Dr. Lückner, | Dr. Reits, |
| | Dr. v. Muffling | Dr. Simen. |

Übersicht:

- I. Bericht von Pölitz über den Hergang des Ausfalls der Kohlekammern. Mitteilungen über ähnliche Vorkommnisse auf anderen Werken, insbesondere über das Auftreten von Verstopfungen durch Bildung von Gashydraten, Ammonkarbonat usw. Technische Massnahmen zur Vermeidung von Gashydraten.
Seite 5 - 11
- II. Literatur über Gashydrate.
Seite 12 und Anlage 1
- III. Kontrolle der bei Verstopfung auftretenden Druckdifferenzen.
Seite 12-13 und Anlage 2
- IV. Diskussion über sonstige Erfahrungen bei Störungen in Hochdruckkammern (Notentschlammung, Lockflamme, Verbindung zwischen den Öfen).
Seite 14-16.

I. Nach einleitenden Begrüßungsworten von Dr. Pier berichtet Dr. Wissel über den Hergang des Ausfalles der Kohlekammern 13 und 15 in Pölitz.

Pölitz hat vier Kohlekammern, je zwei Kammern hängen an einem Kreislauf. Die Druckdifferenz im Kreislauf betrug 60 atm. Die Druckdifferenz der Kohlekammern betrug 30 atm je Kammer. Druckseitig wird der Gaskreislauf der Kohlekammern in zwei parallelen Strängen gefahren, getrennt von dem Gaskreislauf der beiden Teerkammern; saugseitig wird das Gas der Teerkammern nicht mehr getrennt gefahren, sodass also drei parallele Stränge vorhanden sind. Der Frischwasserstoff wird auf der Druckseite

I. Nach einleitenden Begrüßungsworten von Dr. Pier berichtet Dr. Wissel über den Hergang des Ausfalles der Kohlekammern 13 und 15 in Pölitz.

Pölitz hat vier Kohlekammern, je zwei Kammern hängen an einem Kreislauf. Die Druckdifferenz im Kreislauf betrug 60 atm. Die Druckdifferenz der Kohlekammern betrug 30 atm je Kammer. Druckseitig wird der Gaskreislauf der Kohlekammern in zwei parallelen Strängen gefahren, getrennt von dem Gaskreislauf der beiden Teerkammern; saugseitig wird das Gas der Teerkammern nicht mehr getrennt gefahren, sodass also drei parallele Stränge vorhanden sind. Der Frischwasserstoff wird auf der Druckseite der Umlaufpumpen zugesetzt.

Etwa acht Tage vor dem Unfalltag war durch Ausfallen des Wasserwerkes wegen Schwammisbildung im Kanal ein scharfes Zurückfahren notwendig geworden, wobei grössere Unregelmässigkeiten im Kammerbetrieb auftraten. An dem Unfalltag selbst waren Störungen nicht beobachtet worden. Gegen 11 Uhr trat plötzlich bei den Kohlekammern 13 und 15 Zurückfallen des Gasdurchganges und des gesamten Kaltgases ein. Die Menge Eingangsgas, die durch die Kammer geht, betrug 25 000 cbm, die Menge Kaltgas in einer Kammer etwa 30 000 cbm, in der anderen etwas weniger. Alle Erstmassnahmen, wie Ventilaufreissen an den Frischgas- und Kaltgaszugängen, brachten keine Besserung. Es wurde sofort auf Antriebsöl umgestellt; die Kreislaufdifferenz wurde höher gefahren. Pölitz hat die Möglichkeit, die Kreislaufdifferenz auf 100 atm zu fahren, während sie normalerweise auf 60 atm gehalten wurde. Innerhalb der nächsten sechs Minuten stieg die Temperatur in den Öfen auf 27,2 bzw. 27,8 MV an. Obgleich sich das Umstellen auf Antriebsöl noch in den ersten Ofen ausgewirkt hat, hat es doch nicht genügt, um die Temperatur ganz heruntersudrücken. Nach etwa sechs Minuten kam der Gasdurchgang plötzlich wieder, die Kammer gingen durch, nach 2-3 Minuten riss in der einen Kammer das Rohr vom zweiten zum dritten Ofen, 1/2 Minute später in der zweiten Kammer das Übergangsrohr vom dritten zum vierten Ofen. Die Notentschlammung war betätigt worden, das Durchgehen konnte jedoch nicht mehr verhindert werden.

Als Ursache haben Untersuchungen, die hinterher angestellt wurden, ergeben, dass wahrscheinlich Kohlenwasserstoffhydrate für das schlagartige Zurückgehen des Gasdurchganges verantwortlich sind. Beim Entspannen des Kreislaufs am nächsten Tage wurden Stücke von Gashydrat gefunden. Nachdem der Kreislauf druckleer war, wurden durch Gasanalyse Kohlenwasserstoffe festgestellt, deren Vorhandensein auf Zersetzung der Gashydrate zurückzuführen ist. Noch einige Tage nach dem Unfall wurden Gashydrate herausgelassen. Der Kreislauf in Pölitz wird mit Wassereinspritzung gefahren. Das Wasser wird vor der Ölwäsche aus dem Kreislauf abgeschieden.

Besonders zu beklagen ist, dass in der daneben stehenden Kammer 14, in der Leute arbeiteten, zwei Schlosser durch schwere Brandwunden tödlich verunglückten. Es wurde beschlossen, dass für Leute, die in einer Kammer neben einer laufenden Kammer in möglicher Gefahr arbeiten, Warnungssignale vorgesehen werden.

Anschliessend an den Bericht wurden Lichtbilder vorgeführt, die die beiden beschädigten Kammern zeigten.

Dr. Pier Der offizielle Bericht über den Hergang des Unfalles ist allen Teilnehmern der Besprechung zugesandt worden. Zur Erklärung hat man in erster Linie an eine Verstopfung des Gas-Kreislaufes gedacht; tatsächlich haben Untersuchungen die Anwesenheit von Gashydrat ergeben.

Dr. Pier schlägt dann vor, dass die Vertreter der einzelnen Werke über ihre Erfahrungen mit Gashydraten berichten. Gleichzeitig wäre es wichtig, über die Entfernung des Ammoniak und über Ammonkarbonat-Bildung zu sprechen. Es ist bekannt, dass oberhalb einer gewissen Temperatur, 35-40°C, keine Gashydrate mehr beständig sind, gleichgültig welche Wasserkonzentration und welche Kohlenwasserstoffkonzentration vorliegen. Aus Literatur und Erfahrungen der amerikanischen Ölindustrie ist bekannt, dass sich die verschiedenen Gashydrate gegenseitig beeinflussen. In Gegenwart von Ammoniak, Öl oder Alkohol sind die Gefahren der Gashydratbildung verringert. Auch durch ausserordentlich grosse Wassermengen werden die Gashydrate beseitigt. Doch wird es praktisch sein, so wenig Wasser wie möglich anzuwenden. Mit Erhöhung

- 5 -

der Temperatur steigt die Wasserdampfkonzentration im Kreislauf, dadurch entsteht höherer Partialdruck. Wenn dann bei einem langen Kreislauf irgendwo eine Kühlung eintritt, kommt es zur Kondensation des Wasserdampfes und damit ist die Möglichkeit zur Gashydratbildung gegeben.

Dr. Simon berichtet über die Störungen, die in der Gross- und Kleinapparatur Ludwigshafen durch Propanhydratbildung aufgetreten sind. Die erste Störung, die auf Propanhydrat zurückgeführt wurde, trat ein beim 100 Liter-Ofen im Juni 1938. Der Ofen wurde bei 700 atm mit Krackrückständen gefahren, Kreislaufgasmenge 185 cbm/Std. Das Kreislaufgas enthielt ungefähr 18 % Kohlenwasserstoffe, das mittlere C war 1,4. Es trat eine Druckdifferenz auf, die zunächst nicht lokalisiert werden konnte. Man nahm an, dass die Störungen auf die Bildung von Ammonsalzen zurückzuführen sei und erhöhte die Wasserspülung hinter dem Abscheider und Regenerator auf 1,5 kg/Std. Wasser hinter dem Abscheider, 1,5 kg/Std. hinter dem Regeneratoreingang und 2,5 kg/Std. hinter dem Produktabtreiber. Aber diese Massnahme blieb erfolglos. Man musste den Ofen kalt fahren und abstellen. Die Durchgangs-

prüfungen liessen den Ort der Verstopfungen nicht erkennen. Die Überlegungen führten dazu, dass es voraussichtlich Gashydrate sind, die die Störungen verursachen. Gleich nach dem Anfahren trat erneut Druckdifferenz auf. Beim Zurücknehmen des Druckes von 700 auf 200 atm verschwand die Druckdifferenz jedesmal wieder.

- 6 -

der Temperatur steigt die Wasserdampfkonzentration im Kreislauf, dadurch entsteht höherer Partialdruck. Wenn dann bei einem langen Kreislauf irgendwo eine Kühlung eintritt, kommt es zur Kondensation des Wasserdampfes und damit ist die Möglichkeit zur Gashydratbildung gegeben.

Dr. Simon berichtet über die Störungen, die in der Gross- und Kleinapparatur Ludwigshafen durch Propanhydratbildung aufgetreten sind. Die erste Störung, die auf Propanhydrat zurückgeführt wurde, trat ein beim 100 Liter-Ofen im Juni 1938. Der Ofen wurde bei 700 atm mit Krackrückständen gefahren, Kreislaufgasmenge 185 cbm/Std. Das Kreislaufgas enthielt ungefähr 18 % Kohlenwasserstoffe, das mittlere C war 1,4. Es trat eine Druckdifferenz auf, die zunächst nicht lokalisiert werden konnte. Man nahm an, dass die Störungen auf die Bildung von Ammonsalzen zurückzuführen sei und erhöhte die Wasserspülung hinter dem Abscheider und Regenerator auf 1,5 kg/Std. Wasser hinter dem Abscheider, 1,5 kg/Std. hinter dem Regeneratoreingang und 2,5 kg/Std. hinter dem Produktabtreyer. Aber diese Massnahme blieb erfolglos. Man musste den Ofen kalt fahren und abstellen. Die Durchgangs-

prüfungen liessen den Ort der Verstopfungen nicht erkennen. Die Überlegungen führten dazu, dass es voraussichtlich Gashydrate sind, die die Störungen verursachen. Gleich nach dem Anfahren trat erneut Druckdifferenz auf. Beim Zurücknehmen des Druckes von 700 auf 200 atm verschwand die Druckdifferenz jedesmal wieder.

- 6 -

- 5 -

323

der Temperatur steigt die Wasserdampfkonzentration im Kreislauf, dadurch entsteht höherer Partialdruck. Wenn dann bei einem langen Kreislauf irgendwo eine Kühlung eintritt, kommt es zur Kondensation des Wasserdampfes und damit ist die Möglichkeit zur Gashydratbildung gegeben.

Dr. Simon berichtet über die Störungen, die in der Gross- und Kleinapparatur Ludwigshafen durch Propanhydratbildung aufgetreten sind. Die erste Störung, die auf Propanhydrat zurückgeführt wurde, trat ein beim 100 Liter-Ofen im Juni 1938. Der Ofen wurde bei 700 atm mit Krackrückständen gefahren, Kreislaufgasmenge 185 cbm/Std. Das Kreislaufgas enthielt ungefähr 18 % Kohlenwasserstoffe, das mittlere C war 1,4. Es trat eine Druckdifferenz auf, die zunächst nicht lokalisiert werden konnte. Man nahm an, dass die Störungen auf die Bildung von Ammonsalzen zurückzuführen sei und erhöhte die Wasserspülung hinter dem Abscheider und Regenerator auf 1,5 kg/Std. Wasser hinter dem Abscheider, 1,5 kg/Std. hinter dem Regeneratoreingang und 2,5 kg/Std. hinter dem Produktabtreyer. Aber diese Massnahme blieb erfolglos. Man musste den Ofen kalt fahren und abstellen. Die Durchgangs-

prüfungen liessen den Ort der Verstopfungen nicht erkennen. Die Überlegungen führten dazu, dass es voraussichtlich Gashydrate sind, die die Störungen verursachen. Gleich nach dem Anfahren trat erneut Druckdifferenz auf. Beim Zurücknehmen des Druckes von 700 auf 200 atm verschwand die Druckdifferenz jedesmal wieder.

- 6 -

- 6 -

324

Das liess eindeutig auf Gashydrate schliessen. Mit einem normalen angeschlossenen Kolbendifferenzmanometer konnten nur die Druckdifferenzen als zwischen Produktabtreyer und Ausgangsleitung hinter der Wasserwäsche liegend bestimmt werden. Es wurden des-

Das liess eindeutig auf Gashydrate schliessen. Mit einem normalen angeschlossenen Kolbendifferenzsmanometer konnten nur die Druckdifferenzen als zwischen Produktabstreifer und Ausgangsleitung hinter der Wasserwäsche liegend bestimmt werden. Es wurden deshalb diese Leitungen beheizt, ausserdem wurde die Wasserspülung hinter dem Abstreifer von 2,5 kg/Std. auf 1 x 100 g/Schicht zurückgenommen. Danach traten keine Druckdifferenzen mehr auf.

Es wurden zur Verhinderung solcher Störungen zwei Massnahmen getroffen:

- 1) die gesamten Leitungen werden auf 40°C geheizt,
- 2) die Wassereinspritzung wird möglichst weit zurückgenommen.

Ein zweiter Fall von Gashydratbildung wurde beobachtet beim Heissöl-Crossversuch in der 700 atm-Kammer 804 im September 1941.

Um die Bildung von Gashydrat zu vermeiden, waren die Leitungen vom Produktabstreifer bis zum Eingang der Ölwäsche auf der ganzen Strecke auf 40°C geheizt; ausserdem wurde warmes Wasser hinter dem Produktabstreifer eingespritzt in einer Menge von 100 Liter/Std., um die Ammonkarbonatbildung zu vermeiden.

Während des Betriebes der Kammer (Heizöl-Grossversuch) stellte sich im allgemeinen in dem Leitungsstück Produktabstreifer-
ferausgang - Ölwäscheeingang eine Druckdifferenz von etwa 4 atm ein. Die Ölwäsche selbst zeigte keine messbare Druckdifferenz. Diese Druckverhältnisse im Kammerausgang hielten sich während der Dauer des ganzen schwächigen Versuches annähernd konstant bis auf eine Ausnahme; Die Differenz der Kammer stieg von etwa 25 atm auf etwa 29 atm. Die Gaseingangswaagen zeigten Unregelmäßigkeiten, sodass Gefahr bestand, dass die Gaseingänge nicht mehr gehalten werden konnten. Die Kammer wurde auf Anreiböl umgestellt. Die Untersuchung ergab, dass die Druckdifferenz in dem Leitungsstück zwischen Produktabstreifer und Ölwäsche lag. Dieses Leitungsstück war durch Versagen eines Kondensstopfes kalt geworden. Nach Beseitigung dieser Störung und Wiederwarwerden der Leitung ging die Druckdifferenz auf ihren Normalwert zurück und der Betrieb konnte ohne Schwierigkeit fortgesetzt werden. Es wurde mit einer Kreislaufgasmenge von 4350 cbm/Std. gefahren. Das Kreislaufgas setzt sich wie folgt zusammen:

| | |
|-------|--------|
| 10 % | Methan |
| 2 % | Ethan |
| 1 % | Propan |
| 0,5 % | Butan. |

Ein dritter Fall der Propanhydratbildung trat auf bei der DHD-Kammer beim Auffüllen des Ofens mit Entspannungsgas. Die Aussentemperatur war sehr niedrig, gearbeitet wurde bei 50 atm.

Dr. K. Winkler berichtet über die Störungen in Welheim durch Propanhydrat. Beim Anfahren der Sumpphase bei 650 atm im Herbst 1937 war der Gaskreislauf nicht geheist. Es wurde Wasser in den Gaskühler und in den Kreislauf zur Vermeidung von Ammonkarbonatverstopfungen eingespritzt. Kurz nach dem Anfahren trat, ohne dass die Aussentemperatur besonders niedrig gewesen wäre, im Kreislauf in der 70er Leitung Propanhydratbildung auf. Das Propanhydrat konnte in Stangen aus den Leitungen herausgezogen werden. Seitdem wird der ganze Kreislauf auf 30-35° aufgeheizt und kein Wasser mehr in den Kreislauf eingespritzt. Es wird darauf geachtet, dass kein flüssiges Wasser im Kreislauf ist unter der Annahme, dass sich nur dann Gashydrat bildet, wenn Wasser in flüssiger Form vorhanden ist. Nach dieser Massnahme sind keine

Propanhydrat-Störungen mehr aufgetreten.

Um Ammonkarbonat-Bildung zu vermeiden, hat Welheim jetzt im Kreislauf keine Kohlensäure mehr, nur noch Ammoniak. Dies wird dadurch erreicht, dass das CO₂-haltige Frischgas erst kurz vor der Druckflasche des Kreislaufes oder unmittelbar vor dem Kammeringang zugegeben und alles CO₂ vor dem Abstreifer ausgewaschen wird.

Ein zweiter Fall von Störungen durch Gashydratbildung trat im Dezember 1940 in der Gasphase ein. Welheim führt mit verhältnismässig dichten Gas (0,340-0,450) und hat keine Ölwäsche. Die Wasserstoffkonzentration beträgt 53-55 %, der Druck 650 atm. Der Gaskühler ist zweifach parallel geschaltet. Man erklärt sich die Störungen so, dass die Strömung durch ein Kühlersystem ausblieb und dadurch die Leitungen kalt wurden. Das Propanhydrat wuchs in die Leitungen hinein. Es konnte beseitigt werden, indem man Dampf durch den Kühler führte.

Ein dritter Fall trat Ende Dezember 1940/Anfang Januar 1941 bei einer neu montierten Sumpfkammer auf; die Kammer wurde zum ersten Mal mit Kreislaufgas aufgefüllt. Wegen Gasknappheit wurde die Kammer nicht mit Wasserstoff, sondern mit Kreislaufgas gefüllt. Alle Möglichkeiten zur Propanhydratbildung waren gegeben. Die Druckdifferenz der Kammer stieg beim Anfahren plötzlich von 3 auf 41 atm. In den Regeneratoren, im Ofen, in den Leitungen, überall fand man Propanhydrat, das sich aus den Kohlenwasserstoffen und dem Wasser der Isolierungen gebildet hatte. Das Auftauen der Leitungen dauerte ca. 14 Tage. Seitdem gilt die Regel, dass man eine neue, noch feuchte Kammer nicht mit Kreislaufgas füllen darf.

In den Vereinigten Staaten entwässert man die Kohlenwasserstoffgase grundsätzlich vollkommen, obwohl es viel Geld kostet.

Dr. Fress ergänzte die Angaben von Dr. Winkler auf Grund der Angaben des verteilten Berichtes, in dem die Vorkommnisse zusammen gestellt sind.

Dr. Ruppinger berichtet von Störungen durch Gashydratbildung im Jahre 1936 in der Gasphase Leuna beim Fahren mit 5058 bei der Vorhydrierung. 1938 traten die gleichen Erscheinungen in Bär auf und zwar in grossen Ausmass, auch bei der Vorhydrierung. In beiden Fällen trat in der Kreislaufgasleitung Saugseite Gashydratbildung ein, wenn die Kammer nur gering belastet waren und viel gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet wurden. Sie konnte vermieden werden, wenn die Wassereinspritzung in den Regenerator abgestellt wurde.

Dr. Urban: In Scholven wurde nirgends die Bildung von Gashydraten beobachtet. Für die Vermeidung von Gashydraten liegen die Verhältnisse bei 300 atm günstiger als bei 700 atm. Scholven hatte Störungen an den parallelgeschalteten Gaskühlern vor der Ölwäsche, die jedoch offenbar auf Ammonkarbonat zurückzuführen waren. Jetzt ist die Regelung getroffen, dass ein Mann alle Viertelstunde die Kühler ansieht, ob sie nicht zu kalt sind.

Die Standmessung und sämtliche Messleitungen werden in Scholven dauernd geheizt. Die Abstreiferprodukte werden durch Drosselung der Produktkühler bei 55/65°C gehalten, sonst tritt Schaumphase ein.

Der Kreislauf ist nicht geheizt und auch nicht isoliert. Scholven hat aber infolge der früheren Bauweise als erstes Steinkohlenhydratwerk kurze Kreisläufe (nur 100-150m), während man heute bei der Errichtung neuer Werke eine möglichst weite Auseinandersetzung der einzelnen Bauten fordert. Die Kammer liegen in Scholven nahe bei dem relativ heissen Umlaufpumpenbau. Der Kreislauf liegt zwischen den Bauten ziemlich geschützt.

In die Sumpfkammer werden eingespritzt etwa 200 Liter Wasser/Std. und Kammer, in der Gasphase die gleiche Menge. Scholven muss Wasser in den Kreislauf einspritzen, weil sonst Ammonsals nicht genügend herausgeht. Das Frischgas wird vor der Saugflasche zugegeben.

Auch in der Gasphase wurde in Scholven bisher kein Gashydrat beobachtet. Die Abstreifertemperatur beträgt 25-35°C wegen mangelnder Kühlung. Die Rückkühlwerke, die nur für zwei Kammer ausgelegt waren, sind zu knapp für vier Kammer.

Dr. Urban erwähnt ferner von früher, dass bei der Gross-
apparatur Kammer 803 in Ludwigshafen oft Verstopfungen in den
parallelen Röhren der Kühler auftraten.

Dr. Jacob berichtet über Störungen in Gelsenberg. Gelsenberg
wurde vor zwei Jahren angefahren. Zu einem Zeitpunkt, als noch
kein Wasser in die Kammer eingespritzt wurde, traten in dem Gas-
kühler Störungen auf, die durch Wassereinspritzung beseitigt
werden konnten. Es wurde die Bildung von Ammonkarbonat festge-
stellt.

In November 1939 hatte die damals einzige laufende Kammer
plötzlich kein Kaltgas mehr. Die Kammer wurde sofort entschlammt.
Nach der Notentschlammung wurde die Kammer nochmals mit Gas auf-
gefüllt. Die Kreislaufleitung wurde auseinander genommen, aber
weder Ammonkarbonat noch Propanhydrat festgestellt. Eine Erklärung
wurde nicht gefunden. Auch in dem Waschern sind Störungen infolge
Druckdifferenz vorgekommen. Bei der Untersuchung wurde gefunden,
dass sich die Raschigringe ganz zusammengepresst hatten. Auch hier
wurde weder Ammonkarbonat noch Propanhydrat gefunden. Vielleicht
hatte sich kurz vor dem Wascher Propanhydrat gesteckt, das dann
durchgezogen war.

In der Gasphase ist nichts derartiges vorgekommen.

Seit einiger Zeit sind keine Kreislaufstörungen mehr vorge-
kommen, vielleicht deshalb, weil die Gaskühler so gefahren wurden,
dass vor der Waschanlage Temperaturen von 30/35°C gehalten wurden.
Das Produkt verlässt den Abstreifer mit einer Temperatur von fast
60°C und wird im Gaskühler nur auf 35°C heruntergekühlt. Die
Leitungen zwischen Abstreifer und Kreislauf sind beheizt. Ebenso
werden Kiste und Umzüge im Kreislauf beheizt. Gelsenberg spritzt
in seinen Kreislauf 500 Liter Wasser/Stunde und Kammer ein. Vor
dem Kammerkühler werden 1000 Liter je Stunde eingespritzt. Am
Ausgang der Kammer und Eingang der Kreislaufgasseite sind 0,05 %
Ammoniak und 2,1 % Kohlensäure, d.h. Kohlensäure ist im Überschuss

Dr. Roser berichtet über einen Vorfall in Zeitz aus dem
Januar 1940. Eine in Reserve stehende Kammer für TZ war während
der Freistperiode repariert worden. Als sie dann mit Gas aufgefüllt
wurde (16 000 ccm Gasdurchgang), trat starke Druckdifferenz auf.
Die Druckdifferenz konnte im Laufe einiger Stunden erniedrigt,
aber nicht ganz beseitigt werden, die Kammer wurde wieder geöffnet.
Der Krümmer des Eingangs zu Ofen 2 zeigte starke Durchgangsver-
engung. Die Verstopfung bestand aus einer schnee-ähnlichen Masse
und lieferte beim Auftauen eine Menge Gas. Das Gas wurde unter-
sucht und ergab folgende Analyse:

20 % Schwefelwasserstoff
23 % Methan
4,7% Äthan
27 d. Propan

Dr. Roser berichtet über einen Vorfall in Seitz aus dem Januar 1940. Eine in Reserve stehende Kammer für TTH war während der Frostperiode repariert worden. Als sie dann mit Gas aufgefüllt wurde (16 000 ccm Gasdurchgang), trat starke Druckdifferenz auf. Die Druckdifferenz konnte im Laufe einiger Stunden erniedrigt, aber nicht ganz beseitigt werden; die Kammer wurde wieder geöffnet. Der Krümmer des Eingangs zu Ofen 2 zeigte starke Durchgangverengung. Die Verstopfung bestand aus einer schnee-ähnlichen Masse und lieferte beim Auftauen eine Menge Gas. Das Gas wurde untersucht und ergab folgende Analyse:

20 % Schwefelwasserstoff
 23 % Methan
 4,7% Äthan
 27 % Propan
 20 % Butan
 3,7% höhere Kohlenwasserstoffe.

Wasser wird nicht eingespritzt. Der Kreislauf hat eine Temperatur von 30°C. Im Betrieb wurden sonst keine Störungen festgestellt.

Dr. Zenker: Der Gaskreislauf Rheinbraun hat im Kühler acht Parallelstränge, Druck 500 atm; 15 % Kohlenwasserstoffe im Kreislaufgas; G-Zahl = 1,3. Der Abstreifer muss wegen Schlamm sehr hoch, d.h. bei 70°C gehalten werden. In die Kammer werden 1000 kg/Std. Wasser eingespritzt. Das Kreislaufgas ist hinter dem Abstreifer mit Wasserdampf gesättigt. Im Kreislaufgaskühler wird auf 25°C heruntergekühlt. Dabei sowie auch an verschiedenen Stellen des Kreislaufes wurden Wasserabscheidungen beobachtet. Wines Tagen wurde festgestellt, dass einige der acht Stränge des Gaskühlers keinen Durchgang mehr hatten. An den verstopften Stellen wurde Wasser zugesetzt und Dampf eingeleitet; damit wurden alle Stränge wieder frei. Seitdem wird die Kühleraustrittstemperatur auf 30°C gehalten, und Verstopfungen sind nicht mehr aufgetreten. Der Gehalt des Kreislaufgases an Ammoniak beträgt nur einige mg, der Kohlenstoffgehalt 2-3 %.

In der Gasphase sind bei 300 atm keine Störungen zu verzeichnen gewesen.

Dr. Roser berichtet über einen Vorfall in Seitz aus dem Januar 1940. Eine in Reserve stehende Kammer für TTH war während der Frostperiode repariert worden. Als sie dann mit Gas aufgefüllt wurde (16 000 ccm Gasdurchgang), trat starke Druckdifferenz auf. Die Druckdifferenz konnte im Laufe einiger Stunden erniedrigt, aber nicht ganz beseitigt werden; die Kammer wurde wieder geöffnet. Der Krümmer des Eingangs zu Ofen 2 zeigte starke Durchgangverengung. Die Verstopfung bestand aus einer schnee-ähnlichen Masse und lieferte beim Auftauen eine Menge Gas. Das Gas wurde untersucht und ergab folgende Analyse:

20 % Schwefelwasserstoff
 23 % Methan
 4,7% Äthan
 27 % Propan
 20 % Butan
 3,7% höhere Kohlenwasserstoffe.

Wasser wird nicht eingespritzt. Der Kreislauf hat eine Temperatur von 30°C. Im Betrieb wurden sonst keine Störungen festgestellt.

Dr. Zenker: Der Gaskreislauf Rheinbraun hat im Kühler acht Parallelstränge, Druck 500 atm; 15 % Kohlenwasserstoffe im Kreislaufgas; G-Zahl = 1,3. Der Abstreifer muss wegen Schlamm sehr hoch, d.h. bei 70°C gehalten werden. In die Kammer werden 1000 kg/Std. Wasser eingespritzt. Das Kreislaufgas ist hinter dem Abstreifer mit Wasserdampf gesättigt. Im Kreislaufgaskühler wird auf 25°C heruntergekühlt. Dabei sowie auch an verschiedenen Stellen des Kreislaufes wurden Wasserabscheidungen beobachtet. Wines Tagen wurde festgestellt, dass einige der acht Stränge des Gaskühlers keinen Durchgang mehr hatten. An den verstopften Stellen wurde Wasser zugesetzt und Dampf eingeleitet; damit wurden alle

Dr. Hahn berichtet über Störungen in der Standmessung. Diese wurden beseitigt, indem die Leitungen beheizt wurden und ausserdem Frischgas als Spülgas verwendet wurde.

Dr. Schmitt: In der kalten Jahreszeit Ende Januar 1941 stieg bei der 6434-Kammer, die mit geringer Belastung gefahren wurde, ohne dass die Temperatur zurückgenommen wurde, die Druckdifferenz im Produktkühler plötzlich an. Das Auftreten der Druckdifferenz war aber kein zwingender Grund zum Abstellen der Kammer. Als nach einiger Zeit durch Produktmangel Gelegenheit geboten war, die Kammer zu untersuchen, wurden Gashydrate gefunden. Das Gashydrat trat auf bei einem Druck von 300 atm und einer Temperatur von 15°C. Die Wassereinspritzung betrug 500 Liter/Std. in dem letzten Regenerator, 1000 Liter/Std. hinter dem Produktkühler und 500 Liter/Std. in Kammer im Kreislauf. Diese hohe Wassereinspritzung wird durchgeführt, um den Ammoniakgehalt im Kreislauf auf 1-2 mg/cm zu senken.

In der Teersumpfkammer bei 700 atm trat zu Anfang beim Verarbeiten von Generatorsteer wahrscheinlich in der Nähe des Kreislaufkühlers Verstopfung auf. Die Abstreifertemperatur lag bei 30/35°C. Bei niedrigerem Druck gelang es, den Gasdurchgang wiederherzustellen. Es wurde auf das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffhydraten geschlossen. Der Abstreifer wurde dann bei 50/60°C gefahren, und es wurden keine Verstopfungen mehr beobachtet.

IX. Dr. Nennenmacher gibt eine Literaturübersicht über Gashydrate. Das Referat ist als Anlage 1 beigelegt.

Dr. Hahn berichtet über Störungen in der Standmessung. Diese wurden beseitigt, indem die Leitungen beheizt wurden und ausserdem Frischgas als Spülgas verwendet wurde.

Dr. Schmitt: In der kalten Jahreszeit Ende Januar 1941 stieg bei der 6434-Kammer, die mit geringer Belastung gefahren wurde, ohne dass die Temperatur zurückgenommen wurde, die Druckdifferenz im Produktkühler plötzlich an. Das Auftreten der Druckdifferenz war aber kein zwingender Grund zum Abstellen der Kammer. Als nach einiger Zeit durch Produktmangel Gelegenheit geboten war, die Kammer zu untersuchen, wurden Gashydrate gefunden. Das Gashydrat trat auf bei einem Druck von 300 atm und einer Temperatur von 15°C. Die Wassereinspritzung betrug 500 Liter/Std. in dem letzten Regenerator, 1000 Liter/Std. hinter dem Produktkühler und 500 Liter/Std. je Kammer im Kreislauf. Diese hohe Wassereinspritzung wird durchgeführt, um den Ammoniakgehalt im Kreislauf auf 1-2 mg/ohm zu senken.

In der Teersumpfkammer bei 700 atm trat zu Anfang beim Verarbeiten von Generatorsteer wahrscheinlich in der Nähe des Kreislaufkühlers Verstopfung auf. Die Abstreifertemperatur lag bei 30/35°C. Bei niedrigerem Druck gelang es, den Gasdurchgang wiederherzustellen. Es wurde auf das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffhydraten geschlossen. Der Abstreifer wurde dann bei 30/40°C gefahren, und es wurden keine Verstopfungen mehr beobachtet.

IX. Dr. Hennensmacher gibt eine Literaturübersicht über Gashydrate. Das Referat ist als Anlage 1 beigelegt.

III. Dipl. Ing. Schapper berichtet über den Gaskreislauf bei 700 atm, besonders vom Standpunkt der Messtechnik aus. Das Referat ist als Anlage 2 beigelegt.

Dr. Hahn: Scholven hat eine Druckdifferenzmessung der gesamten Kammer, es wird die Druckdifferenz der Ölwanne einschliesslich der Kreislaufkühlung gemessen, wo eine Gashydratbildung möglich wäre. Der Zugang um die Ölwanne kann bei Störungen durch Schnellverschlussventil betätigt werden. Diese Ventile befinden sich auf einem kleinen Raum von 2 qm, sodass es möglich ist, sie

III. Dipl. Ing. Schappert berichtet über den Gaskreislauf bei 700 atm, besonders vom Standpunkt der Messtechnik aus. Das Referat ist als Anlage 2 beigelegt.

Dr. Hrbag: Scholven hat eine Druckdifferenzmessung der gesamten Kammer, es wird die Druckdifferenz der Ölwanne einschließlich der Kreislaufgasleitung gemessen, wo eine Gashydratbildung möglich wäre. Der Zugang um die Ölwanne kann bei Störungen durch Schnellschlussventil betätigt werden. Diese Ventile befinden sich auf einem kleinen Raum von 2 qm, sodass es möglich ist, sie innerhalb weniger Sekunden auch von Hand zu betätigen. Die Bedienung dieser kleinen Fläche ist vorgesehen und leicht durchzuführen.

Scholven hat auf der Kohle-Seite keine elektrischen Ventile, sondern Ölgesteuerte Ventile. Ölgesteuerte Ventile haben sich auf der Kohle-Seite besser bewährt.

Dr. Kuppinger zeigt eine schematische Darstellung des Leuna-Kreislaufes. Der Kreislauf ist ungefähr zusammen 1200 m lang. Druck 250 atm. Die Druckdifferenzen werden in Leuna mit gewöhnlichen Manometern der Firma Beckart gemessen. Die Druckdifferenz beträgt in Leuna nur 27-28 atm. In jeder Kammer ist ein Zeigermanometer. Bei 200 atm zeigen diese Manometer genügend genau an, andere Messungen sind nicht eingebaut. Dr. Kuppinger erwähnte, dass Leuna anstelle der von Dipl. Ing. Schappert vorgeschlagenen Mengennmessungen in den parallelen Leitungen eine Mengennmessung in der Kreislaufgasungsleitung hätte. Dipl. Ing. Schappert befürchtete, dass diese Messung sehr starken Stößen ausgesetzt sei, während die vorgeschlagenen Mengennmessungen in den parallelen Strängen genügend abgepuffert seien.

Erbag: Bei der Erbag sind grundsätzlich die gleichen Mess-einrichtungen wie in Leuna. Die Kreislaufdruckdifferenzmessungen werden nach dem Leuna-System gemessen.

Dr. Frenzel In Welheim werden die Kreislaufdruckdifferenzen doppelt gemessen. Welheim hat zwei schreibende luftgesteuerte Manometer. An diesen Manometern werden aber viele Trägheitserscheinungen beobachtet. Sie schlagen bei einer eintretenden Druckdifferenz gut aus, aber z.B. bei 50 atm Druckdifferenz dauert es 2-3 Minuten, ehe die Manometer den Endausschlag erreicht haben.

Obering, Egli berichtet über die Trägheit der luftgesteuerten Manometer. Systematische Messungen ergaben bei stärkeren Druckdifferenzen Verzögerungen von 2-4 Minuten bis zur Erreichung des Endausschlages während die Kolbendifferenzmanometer nur eine Verzögerung von wenigen Sekunden haben. Herr Egli schlägt daher vor, an den wichtigsten Stellen der Kreislaufdruckdifferenzhaltung ein luftgesteuertes und ein Kolbendifferenzmanometer parallel einzubauen.

Der Bedienungsmann reguliert am einfachsten nach dem luftgesteuerten Manometer. Er ist jedoch in der Lage, abnormale Druckspitzen an dem Kolbendifferenzmanometer zu erkennen. Gelsenberg hat überlegt, ob man dem Mann, der die Druckdifferenzhaltung bedient, die Freiheit gibt, die Druckdifferenz der Umlaufpumpen zu erhöhen, wenn Störungen auftreten. Man kam aber zu der Ansicht, dass der Mann durch das selbständige Verändern der Umlaufpumpendruckdifferenzen mehr Schaden als Nutzen kann.

IV. Dr. Jacobi Bei Gasdurchgangsstörungen wird sofort notentschlammert. Es wird zuerst der erste Ofen jeder Kammer entschlammert, dann Ofen 2, 3 und 4.

Dr. K. Winkler/Dr. Frenzel In Welheim entschlammert man gleichfalls zuerst den ersten Ofen. Welheim hat keine elektrisch gesteuerten Ventile. Die Ventile müssen von Hand bedient werden. Für die Notentschlammung des ersten Ofens müssen zwei Ventile geöffnet werden. Danach werden die Ofen 2, 3 und 4 entschlammert.

Dr. Urban Scholven betätigt immer, wenn Temperaturerhöhungen in den Öfen auftreten, die Notentschlammung. Es werden alle Öfen gleichzeitig entschlammert. Meist kann man bereits nach sechs Stunden schon wieder mit der vollen Breimenge fahren.

Dr. Pier regte an, im Zusammenhang mit dem Unfall in Felits zu überlegen, ob man nicht wieder Zündstellen in den Kammern vorzieht. Auch wies er auf die Erfahrung hin, dass in den meisten Fällen eine Entzündung beim Ausströmen von Gas oder brennbaren Flüssigkeiten zustande kommt. Hierüber entspann sich eine längere Diskussion, in der unter anderem

Dr. K. Winkler ausführte, dass je höher der Druck ist, desto leichter sich die austretenden Gase entzündet. In einem Fall habe sich jedoch das austretende Gas in einer 700 atm-Kammer in Leuna zu spät entzündet. Die Entzündung der Gemischwolke hatte eine sehr grosse Fernwirkung.

Dr. Pier Aus den Bildern, die Dr. Wissel zeigte, geht hervor, dass man sich überlegen muss, wie man die senkrechten Rohrleitungen in den Kammern sichern kann oder wie man die Öfen auf dem kürzesten Weg oben miteinander verbindet. Man sollte die senkrechten Stücke möglichst vermeiden.

Obering, Herger skizzierte einen Vorschlag, die langen heissen Verbindungsleitungen dadurch zu vermeiden, dass man die Steigleitungen in die Öfen mittels Tauchrohren legt und die Öfen lediglich durch kurze Verbindungsleitungen oben miteinander verbindet. Die Länge der Verbindungsstücke wird so nur $\frac{1}{3}$ der jetzigen Steigleitungen betragen.

Konstruktiv ist die Durchführung ohne weiteres möglich. Besondere Sorgfalt muss in diesem Falle auf die Wärmeausdehnungen der heissen Verbindungsrohre gelegt werden.

Das Tauchrohr müsste zwecks Vermeidung von Verkokung an mittleren Rande des Ofens nach unten geführt werden, ähnlich wie dies beim Heissabscheider der Fall ist.

Es wurde auch der Vorschlag gemacht, jeweils das aus dem Ofen austretende Rohrstück absichtlich zu verschwächen, um sozusagen eine Flattscheibe "beim Durchgehen der Ofen" zu schaffen.

Eine derartige Verschwächung ist möglich und praktisch ausführbar, wenn lediglich der obere Sektor (halber Umfang) eines Passrohres auf eine Länge von etwa 1 m auf Bundrohrwandstärke abgefräst wird.

Anlagen.

Was ist in der Literatur über Geschwindigkeit bekannt.

Was ist in der Literatur über Gashydrate bekannt.

Referat Dr. Hennenmacher auf der Erfahrungsausschüttung
am 4.12.1941 in Ludwigshafen a.Rh.

Man hat sich vor allem in Amerika in den letzten 10 Jahren sehr eingehend darum bemüht, ein klares Bild über die Eigenschaften der Gashydrate zu bekommen. Der Grund hierfür ist verständlich; denn das Auftreten von Gashydraten in Naturgas führenden, eingegrabenen Rohrleitungen führte zu erheblichen Störungen und Unterbrechungen. Ihre möglichst billige Verhütung war daher ein dringendes Gebot. Gashydrate sind schon lange bekannt. Die ersten Vertreter dieser Verbindungen entdeckte 1810 Humphry Davy beim Abkühlen von feuchtem Chlorgas auf 0°C ¹⁾. Es bildete sich eine kristallinische Substanz, das Chlorhydrat. In den Jahren von 1868 - 1890 fand Villard ²⁾, daß auch Kohlenwasserstoffe wie Methan, Äthan, Propan, Äthylen und Acetylen befähigt sind, Gashydrate zu bilden. Heute kennt man eine große Zahl von Gasen oder Dämpfen, die Hydratbildner sind. Von den gesättigten Kohlenwasserstoffen sind es noch Isobutan und wahrscheinlich auch n-Butan, nicht dagegen höhere Glieder. Auch CO_2 , H_2S und C_2H_2 bilden Hydrate. Über die Eigenschaften dieser Verbindungen ist folgendes bekannt: Es sind weiße, kristallinische, brennbare Stoffe, die wie Eis ein größeres Volumen als Wasser besitzen. Werden die Bedingungen ausgesetzt, bei denen sie nicht stabil sind, so entweicht das im Hydrat gebundene Gas und ruft ein knackendes Geräusch hervor. Der Dampfdruck der Hydrate ist geringer als der des Wassers bei gleicher Temperatur. Wird z.B.

1) S. Lit. (1)
2) S. Lit. (1)

feuchtes Propan, das bei $5,5^{\circ}\text{C}$ mit flüssigem H_2O im Gleichgewicht steht, (wobei Bedingungen vorliegen, bei denen das Hydrat die stabile Phase ist) zu Hydrat umgesetzt, so sinkt der Kondensationspunkt des Gases um 7°C .

Eine genauere experimentelle Untersuchung des Methan- und Äthanhydrates wurde von den amerikanischen Forschern O.L. Roberts, H.R. Browncombe und L.S. Hore ¹⁾ durchgeführt.

Von W.J. Wilcox, D.B. Carson und D.L. Katz ²⁾ wurde darüberhinaus noch das Propanhydrat und n-Butanhydrat untersucht.

Das Reaktionsgefäß der zuerst genannten Forscher bestand aus einem starkwandigen, engen Glasrohr, das oben geschlossen, unten offen war. Es war mittels einer Stopfbüchse auf einem Stahlblock montiert. Zur Einstellung einer bestimmten Temperatur war es mit einem Glasmantel umgeben, in dem eine Kühlflüssigkeit bestimmter Temperatur umgepumpt werden konnte. Die Apparatur war so eingerichtet, daß das Glasrohr von unten mittels Kapillaren evakuiert und mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Die Füllung des Glasrohres mit Wasser und Methan bzw. Äthan erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Kapillaren. In das Glasrohr war von unten ein Draht durch eine Stopfbüchse eingeführt, der elektromagnetisch auf und ab bewegt werden konnte. Die Bildung von Gashydrat erfolgte nämlich nicht

feuchtes Propan, das bei $3,5^{\circ}\text{C}$ mit flüssigen H_2O im Gleichgewicht steht, (wobei Bedingungen vorliegen, bei denen das Hydrat die stabile Phase ist) zu Hydrat umgesetzt, so sinkt der Kondensationspunkt des Gases um 7°C .

Eine genauere experimentelle Untersuchung des Methan- und Äthanhydrates wurde von den amerikanischen Forschern O.L. Roberts, E.R. Brownscabe und L.S. Hore ¹⁾ durchgeführt.

Von W.J. Wilcox, D.B. Carson und D.L. Katz ²⁾ wurde darüberhinaus noch das Propanhydrat und n-Butanhydrat untersucht.

Das Reaktionsgefäß der zuerst genannten Forscher bestand aus einem starkwandigen, engen Glasrohr, das oben geschlossen, unten offen war. Es war mittels einer Stopfbüchse auf einem Stahlblock montiert. Zur Einstellung einer bestimmten Temperatur war es mit einem Glasmantel umgeben, in dem eine Kühlflüssigkeit bestimmter Temperatur umgepumpt werden konnte. Die Apparatur war so eingerichtet, daß das Glasrohr von unten mittels Kapillaren evakuiert und mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Die Füllung des Glasrohres mit Wasser und Methan bzw. Äthan erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Kapillaren. In das Glasrohr war von unten ein Draht durch eine Stopfbüchse eingeführt, der elektromagnetisch auf und ab bewegt werden konnte. Die Bildung von Gashydrat erfolgt nämlich nicht immer spontan, wenn die Möglichkeit der Bildung durch Einstellung des Druckes und der Temperatur gegeben ist. Die Bildung ist vielmehr mit erheblichen Hemmungen verbunden, die nur durch kräftiges Schütteln, Stossen oder Rühren aufgehoben werden können. Trotz des Rührers war es bei den Versuchen nötig, zunächst einmal bei gegebener Temperatur mit dem Druck durch Heben des Quecksilberspiegels erheblich über den Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Wasser einerseits, Gas und Hydrat andererseits zu gehen, ehe sich spontan ein Kristallisationskeim bildete. Der Gleichgewichtspunkt wurde dann durch Einstellen verschiedener Drucke ermittelt. Je nachdem man mit dem Druck über oder unter dem Gleichgewichtsdruck war, fand eine Volumabnahme durch weitere Hydratbildung oder eine Volumzunahme durch Hydratersetzung statt.

1) S. Lit. (4) und (6)
2) S. Lit. (7)

feuchtes Propan, das bei $3,5^{\circ}\text{C}$ mit flüssigen H_2O im Gleichgewicht steht, (wobei Bedingungen vorliegen, bei denen das Hydrat die stabile Phase ist) zu Hydrat umgesetzt, so sinkt der Kondensationspunkt des Gases um 7°C .

Eine genauere experimentelle Untersuchung des Methan- und Äthanhydrates wurde von den amerikanischen Forschern O.L. Roberts, E.R. Brownscabe und L.S. Hore ¹⁾ durchgeführt.

Von W.J. Wilcox, D.B. Carson und D.L. Katz ²⁾ wurde darüberhinaus noch das Propanhydrat und n-Butanhydrat untersucht.

Das Reaktionsgefäß der zuerst genannten Forscher bestand aus einem starkwandigen, engen Glasrohr, das oben geschlossen, unten offen war. Es war mittels einer Stopfbüchse auf einem Stahlblock montiert. Zur Einstellung einer bestimmten Temperatur war es mit einem Glasmantel umgeben, in dem eine Kühlflüssigkeit bestimmter Temperatur umgepumpt werden konnte. Die Apparatur war so eingerichtet, daß das Glasrohr von unten mittels Kapillaren evakuiert und mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Die Füllung des Glasrohres mit Wasser und Methan bzw. Äthan erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Kapillaren. In das Glasrohr war von unten ein Draht durch eine Stopfbüchse eingeführt, der elektromagnetisch auf und ab bewegt werden konnte. Die Bildung von Gashydrat erfolgt nämlich nicht immer spontan, wenn die Möglichkeit der Bildung durch Einstellung des Druckes und der Temperatur gegeben ist. Die Bildung ist vielmehr mit erheblichen Hemmungen verbunden, die nur durch kräftiges Schütteln, Stossen oder Rühren aufgehoben werden können. Trotz des Rührers war es bei den Versuchen nötig, zunächst einmal bei gegebener Temperatur mit dem Druck durch Heben des Quecksilberspiegels erheblich über den Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Wasser einerseits, Gas und Hydrat andererseits zu gehen, ehe sich spontan ein Kristallisationskeim bildete. Der Gleichgewichtspunkt wurde dann durch Einstellen verschiedener Drucke ermittelt. Je nachdem man mit dem Druck über oder unter dem Gleichgewichtsdruck war, fand eine Volumabnahme durch weitere Hydratbildung oder eine Volumzunahme durch Hydratersetzung statt.

1) S. Lit. (4) und (6)
2) S. Lit. (7)

feuchtes Propan, das bei $3,3^{\circ}\text{C}$ mit flüssigem H_2O im Gleichgewicht steht, (wobei Bedingungen vorliegen, bei denen das Hydrat die stabile Phase ist) zu Hydrat umgesetzt, so sinkt der Kondensationspunkt des Gases um 7°C .

Eine genauere experimentelle Untersuchung des Methan- und Äthanhydrates wurde von den amerikanischen Forschern O.L. Roberts, E.R. Browncombe und L.S. Hore ¹⁾ durchgeführt.

Von W.J. Wilcox, D.B. Garson und D.L. Katz ²⁾ wurde darüberhinaus noch das Propanhydrat und n-Butanhydrat untersucht.

Das Reaktionsgefäß der zuerst genannten Forscher bestand aus einem starkwandigen, engen Glasrohr, das oben geschlossen, unten offen war. Es war mittels einer Stopfbüchse auf einem Stahlblock montiert. Zur Einstellung einer bestimmten Temperatur war es mit einem Glasmantel umgeben, in dem eine Kühlflüssigkeit bestimmter Temperatur angepumpt werden konnte. Die Apparatur war so eingerichtet, daß das Glasrohr von unten mittels Kapillaren evakuiert und mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Die Füllung des Glasrohres mit Wasser und Methan bzw. Äthan erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Kapillaren. In das Glasrohr war von unten ein Draht durch eine Stopfbüchse eingeführt, der elektromagnetisch auf und ab bewegt werden konnte. Die Bildung von Gashydrat erfolgt nämlich nicht immer spontan, wenn die Möglichkeit der Bildung durch Einstellung des Druckes und der Temperatur gegeben ist. Die Bildung ist vielmehr mit erheblichen Hemmungen verbunden, die nur durch kräftiges Schütteln, Stossen oder Rühren aufgehoben werden können. Trotz des Rührers war es bei den Versuchen nötig, zunächst einmal bei gegebener Temperatur mit dem Druck durch Heben des Quecksilberspiegels erheblich über den Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Wasser einerseits, Gas und Hydrat andererseits zu gehen, ehe sich spontan ein Kristallisationskeim bildete. Der Gleichgewichtspunkt wurde dann durch Einstellen verschiedener Drucke ermittelt. Je nachdem man mit dem Druck über oder unter dem Gleichgewichtsdruck war, fand eine Volumabnahme durch weitere Hydratbildung oder eine Volumzunahme durch Hydratersetzung statt.

- 1) S. Lit. (4) und (6)
- 2) S. Lit. (7)

In Abbildung 1 sind die Schmelzpunktkurven von Methan-, Äthan-, Propan- und n-Butanhydrat dargestellt. Der Druck ist im logarithmischen Maßstab eingezeichnet, um annähernde Gerade zu erhalten. Aus der Schmelzpunktkurve des Methanhydrates ergibt sich, daß es bei 0°C bei Drucken oberhalb 2,8 at, bei 10°C oberhalb 8 at und bei 20°C oberhalb ca 250 at existenzfähig ist. Die kritische Temperatur, oberhalb der bei noch so hohen Drucken keine Methanhydratbildung mehr möglich ist, beträgt $21,5^{\circ}\text{C}$. Die Schmelzpunktkurven des Äthan-, Propan- und n-Butanhydrates unterscheiden sich von der des Methanhydrates dadurch, daß sie von einer bestimmten Temperatur an außerordentlich steil verlaufen, d.h. oberhalb dieser Temperatur praktisch temperaturunabhängig sind. Beim Äthanhydrat liegt dieser Punkt bei $14,5^{\circ}\text{C}$, beim Propanhydrat bei $5,6^{\circ}\text{C}$ und beim n-Butanhydrat wahrscheinlich bei etwa 1°C . Oberhalb dieser Temperaturen sind die Hydrate unter den praktisch vorkommenden Drucken nicht mehr existenzfähig. Das Auftreten dieser Knickpunkte ist dadurch bedingt, daß beim Äthan-, Propan- und n-Butanhydrat im Gegensatz zum Methanhydrat der Zerfall schon unterhalb der kritischen Temperaturen der betreffenden Kohlenwasserstoffe auftritt. Die Knickpunkte stellen Quadrupelpunkte dar, in denen der betreffende Kohlenwasserstoff in gasförmigen und flüssigen Zustand, sein Hydrat und flüssiges Wasser im Gleichgewicht untereinander stehen. Auf der Schmelzpunktkurve unterhalb des Quadrupelpunktes stehen Gas + Wasser einerseits, Gas + Hydrat andererseits im Gleichgewicht, auf der Schmelzpunktkurve oberhalb des Quadrupelpunktes dagegen flüssiger Kohlenwasserstoff + Wasser einerseits, flüssiger Kohlenwasserstoff + Hydrat andererseits.

In Abbildung 2 ist das gesamte Druck-Temperatur-Diagramm der Methanhydratbildung aus Methan und Wasser dargestellt. Danach kann Hydratbildung erst auftreten, wenn der Kondensationspunkt des Methan-Wasserdampfgemisches überschritten wird. In Anwesenheit der flüssigen H_2O -Phase findet z.B. bei 1°C und 40 atm sicher Hydratbildung statt. Wird nun die Entwässerung soweit durchgeführt, daß das Wasser nur noch in der

In Abbildung 1 sind die Schmelzpunktkurven von Methan-, Äthan-, Propan- und n-Butanhydrat dargestellt. Der Druck ist im logarithmischen Maßstab eingezeichnet, um annähernde Gerade zu

hydrat bei $5,6^{\circ}\text{C}$ und beim n-Butanhydrat wahrscheinlich bei etwa 1°C . Oberhalb dieser Temperaturen sind die Hydrate unter den praktisch vorkommenden Drucken nicht mehr existenzfähig. Das Auftreten dieser Knickpunkte ist dadurch bedingt, daß beim Äthan-, Propan- und n-Butanhydrat im Gegensatz zum Methanhydrat der Siefall schon unterhalb der kritischen Temperaturen der betreffenden Kohlenwasserstoffe auftritt. Die Knickpunkte stellen Quadrupelpunkte dar, in denen der betreffende Kohlenwasserstoff in gasförmigen und flüssigen Zustand, sein Hydrat und flüssiges Wasser im Gleichgewicht untereinander stehen. Auf der Schmelzkurve unterhalb des Quadrupelpunktes stehen Gas + Wasser einerseits, Gas + Hydrat andererseits im Gleichgewicht, auf der Schmelzkurve oberhalb des Quadrupelpunktes dagegen flüssiger Kohlenwasserstoff + Wasser einerseits, flüssiger Kohlenwasserstoff + Hydrat andererseits.

In Abbildung 2 ist das gesamte Druck-Temperatur-Diagramm der Methanhydratbildung aus Methan und Wasser dargestellt. Danach kann Hydratbildung erst auftreten, wenn der Kondensationspunkt des Methan-Wasserdampfgemisches überschritten wird. In Anwesenheit der flüssigen H_2O -Phase findet z.B. bei 1°C und 40 atm sicher Hydratbildung statt. Wird nun die Entwässerung soweit durchgeführt, daß das Wasser nur noch in der

- 4 -

337

- 3 -

In Abbildung 1 sind die Schmelzkurven von Methan-, Äthan-, Propan- und n-Butanhydrat dargestellt. Der Druck ist im logarithmischen Maßstab eingezeichnet, um annähernde Gerade zu erhalten. Aus der Schmelzkurve des Methanhydrates ergibt sich, daß es bei 0°C bei Drucken oberhalb 2,8 at, bei 10°C oberhalb 9 at und bei 20°C oberhalb ca 250 at existenzfähig ist. Die kritische Temperatur, oberhalb der bei noch so hohen Drucken keine Methanhydratbildung mehr möglich ist, beträgt $21,5^{\circ}\text{C}$. Die Schmelzkurven des Äthan-, Propan- und n-Butanhydrates unterscheiden sich von der des Methanhydrates dadurch, daß sie von einer bestimmten Temperatur an außerordentlich steil verlaufen, d.h. oberhalb dieser Temperatur praktisch temperaturunabhängig sind. Beim Äthanhydrat liegt dieser Punkt bei $14,5^{\circ}\text{C}$, beim Propanhydrat bei $5,6^{\circ}\text{C}$ und beim n-Butanhydrat wahrscheinlich bei etwa 1°C . Oberhalb dieser Temperaturen sind die Hydrate unter den praktisch vorkommenden Drucken nicht mehr existenzfähig. Das Auftreten dieser Knickpunkte ist dadurch bedingt, daß beim Äthan-, Propan- und n-Butanhydrat im Gegensatz zum Methanhydrat der Siefall schon unterhalb der kritischen Temperaturen der betreffenden Kohlenwasserstoffe auftritt. Die Knickpunkte stellen Quadrupelpunkte dar, in denen der betreffende Kohlenwasserstoff in gasförmigen und flüssigen Zustand, sein Hydrat und flüssiges Wasser im Gleichgewicht untereinander stehen. Auf der Schmelzkurve unterhalb des Quadrupelpunktes stehen Gas + Wasser einerseits, Gas + Hydrat andererseits im Gleichgewicht, auf der Schmelzkurve oberhalb des Quadrupelpunktes dagegen flüssiger Kohlenwasserstoff + Wasser einerseits, flüssiger Kohlenwasserstoff + Hydrat andererseits.

In Abbildung 2 ist das gesamte Druck-Temperatur-Diagramm der Methanhydratbildung aus Methan und Wasser dargestellt. Danach kann Hydratbildung erst auftreten, wenn der Kondensationspunkt des Methan-Wasserdampfgemisches überschritten wird. In Anwesenheit der flüssigen H_2O -Phase findet z.B. bei 1°C und 40 atm sicher Hydratbildung statt. Wird nun die Entwässerung soweit durchgeführt, daß das Wasser nur noch in der

- 4 -

338

- 4 -

Gasphase vorhanden ist, so bedeutet dies: Die Gleichgewichtskurve zwischen Methan und Wasserdampf einerseits und Methan und flüssigen Wasser andererseits verläuft oberhalb des gewählten Punktes des Phasendiagramms und das Hydrat ist in dem Gebiet, das von dieser Gleichgewichtskurve und der (ursprünglichen) Schmelzkurve des Methanhydrates gebildet wird, nicht mehr existenzfähig.

Die genauere Auswertung der Phasendiagramme der Hydrate ergibt, daß diese Verbindungen die Formel $\text{KW} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ haben. Auf einen cbm Kohlenwasserstoff entfallen mithin fast 5 kg H_2O . Erst bei mehr als 5 kg H_2O /cbm KW tritt neben dem Hydrat H_2O in flüssiger Phase auf. Eine Beseitigung von Verstopfungen in Rohrleitungen durch Hydratbildung kann mithin durch Wassereinspritzung erst bei Anwendung großer Mengen erreicht werden. Über die Hydrate von Kohlenwasserstoffgemischen liegen bis jetzt erst wenige systematische Untersuchungen vor. In Abbildung 3 sind von zwei Naturgasen die Kurven, längs denen Hydratbildung einsetzt, nach einer Untersuchung von Wilcox, Carson und Kats dargestellt.

Gasphase vorhanden ist, so bedeutet dies: Die Gleichgewichtskurve zwischen Methan und Wasserdampf einerseits und Methan und flüssigem Wasser andererseits verläuft oberhalb des gewählten Punktes des Phasendiagramms und das Hydrat ist in dem Gebiet, das von dieser Gleichgewichtskurve und der (ursprünglichen) Schmelzkurve des Methanhydrates gebildet wird, nicht mehr existenzfähig.

Die genauere Auswertung der Phasendiagramme der Hydrate ergibt, daß diese Verbindungen die Formel $KW \cdot 7 H_2O$ haben. Auf einen cbm Kohlenwasserstoff entfallen mithin fast 3 kg H_2O . Erst bei mehr als 3 kg H_2O /cbm KW tritt neben dem Hydrat H_2O in flüssiger Phase auf. Eine Beseitigung von Verstopfungen in Rohrleitungen durch Hydratbildung kann mithin durch Wassereinspritzung erst bei Anwendung großer Mengen erreicht werden. Über die Hydrate von Kohlenwasserstoffgemischen liegen bis jetzt erst wenige systematische Untersuchungen vor. In Abbildung 3 sind von zwei Naturgasen die Kurven, längs denen Hydratbildung einsetzt, nach einer Untersuchung von Wilcox, Carson und Kats dargestellt. Demnach findet bei einem Gas, das neben 86,4 % Methan, 6,47 % Äthan, 3,5 % Propan und 2,13 % Butan enthält, Hydratbildung noch bei $25^\circ C$, d.h. $3,5^\circ$ oberhalb der kritischen Temperatur des Methanhydrates, statt. Offensichtlich besitzen Kohlenwasserstoffgemische mit einem hohen Prozentgehalt an Methan einen Quadrupelpunkt der Hydratbildung, der oberhalb des kritischen Punktes des Methanhydrates liegt. Jedoch läßt sich durch Extrapolation der vorhandenen Versuchsergebnisse schließen, daß sicher oberhalb $35^\circ C$ Hydrate irgendwelcher Kohlenwasserstoffgemische bei den praktisch vorkommenden Drücken nicht mehr existenzfähig sind.

Nach dem Gesagten ist es klar, daß für die Praxis vor allem die folgenden drei Möglichkeiten, Hydratbildungen zu vermeiden, in Frage kommen: Druckerniedrigung, Heizung der Rohrleitungen oder Entwässerung des Gases.

Die Entwässerung der Gase kann in der Weise durchgeführt werden, daß in die betreffende Rohrleitung eine wasserentziehende Flüssigkeit, z.B. Alkohol oder eine $CaCl_2$ -Lösung, einge-

spritzt wird. Nach einer Angabe von Hammerschmidt¹⁾ konnte im Falle einer Naturgas führenden Leitung noch bei 40 atm und $1,7 - 3,5^{\circ}\text{C}$ Hydratbildung durch Zugabe einer 18 % CaCl_2 -Lösung verhindert werden. Der in Amerika am meisten begangene Weg ist jedoch der, die Trocknung der Gase in besonderen Anlagen durch Kühlen und Komprimieren oder durch Trockenmittel oder durch eine Kombination beider Methoden durchzuführen. In Abbildung 4 sind die charakteristischen Daten eines Trocknungsprozesses mit CaCl_2 -Lösung angegeben. Soll z. B. der Taupunkt eines Gases von $7,1^{\circ}\text{C}$ auf $-3,9^{\circ}\text{C}$ gesenkt werden, so ist die Anwendung einer 35 %igen Lösung nötig. Die Schwierigkeiten des Verfahrens beruhen in dem Auftreten von Korrosionen. Um sie zu vermeiden, muß darauf geachtet werden, daß keine unedlen Metalle mit der Lösung in Berührung kommen und kein Sauerstoff Zutreten kann. Auch arbeitet man zweckmäßig mit schwach alkalischer Lösung. Außer CaCl_2 -Lösung werden großtechnisch 96 %iges Diäthylenglykol, 85 %iges Glycerin, ferner LiCl - und ZnCl_2 -Lösungen verwendet. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Taupunktsenkung bei Arbeitstemperaturen von 32°C und $4,4^{\circ}\text{C}$.

Tabelle.

| Lösung | Taupunktgeminderung bei | |
|------------------------|-------------------------|-----------------------|
| | 32°C | $4,4^{\circ}\text{C}$ |
| LiCl | 37 | 22 |
| ZnCl_2 | 31 | 22 |
| Diäthylenglykol (96 %) | 28 | 25 |
| Glycerin (85 %) | 18 | 17 |
| Calciumchlorid | 17 | 13 |

Neuerdings wird in Amerika in einigen Anlagen auch schon Gebrauch gemacht von festen Adsorbentien wie CaCl_2 , Silikagel, Natriumhydroxyd und Aluminiumoxyd. Man erreicht auf diese Weise eine praktisch vollständige Entfernung des Wasserdampfes.

ges. Nonnenmacher

1) S. Lit. (2) und (3).

Literaturverzeichnis.

- 1) Schröder "Geschichte der Gashydrate,"
S.A.chem.u.chem.techn.Vorträge 29, 1927, S.1-98.
(dasselbst auch ausführliche Angabe der Literatur bis 1927).
- 2) E.G. Hammerschmidt
"Gashydrate."
Amer. Gas Ass. Monthly 18, 1936, S. 273.
- 3) E.G. Hammerschmidt
Nat. Petr. News, Mai 1940, R 162.
- 4) O.L. Roberts, E.E. Browncombe and L.S. Hors.
"Methan- und Athanhydrate."
Oil and Gas Journ. Dezember 1940, S. 37
- 5) A.F. 2 225 959 Dezember 1940.
- 6) O.L. Roberts und Mitarbeiter
Petr. Eng. Vol. 12, Nr. 6, März 1941, S. 56.
- 7) W.J. Wilcox, D.B. Carson and D.L. Katz.
"Natural Gashydrates."
Ind. Eng. Chem. Vol. 33, Nr. 5, Mai 1941, S. 662.

341

Abb. 1

Abb. 2

342

Abb. 3

343

Hochdruckversuche
Lu 559.

4. Dezember 1941. Scha/Lo.

Der Gaskreislauf bei 700 at Hydrarkammern.
besonders vom Standpunkt der Messtechnik.

(Referat Dipl.-Ing. Schappert auf der Erfahrungsaustausch-
Sitzung am 4.12.1941 in Ludwigshafen a.Rh.)

Die Kreislaufausführung ist auf Bild I vereinfacht schematisch dargestellt, jedoch unter Zugrundelegung der Stettiner Verhältnisse:

Gaslaufpumpen,
Kammern einschl. Abstreifer,
Ölwäsche,

Meist hängen in einem Gaskreislauf mehrere Kammern parallel, so wie auch die Ölwäsche meist aus mehreren Aggregaten besteht. Da man nun über eine bestimmte Dimension der Kreislaufleitungen nicht hinausgeht, z.B. 120er Leitung bei den 700 at-Anlagen, so werden die Kreislaufleitungen parallel verlegt, wobei die Ringschaltung bevorzugt wird. Die Gaslaufpumpen werden über den Umfang kurz ges-

Der Gaskreislauf bei 700 at Hydrirkammern,
besonders vom Standpunkt der Messtechnik.

(Referat Dipl. Ing. Schappert auf der Erfahrungsaustausch-
Sitzung am 4.12.1941 in Ludwigshafen a. Rh.)

Die Kreislaufgasführung ist auf Bild I vereinfacht schematisch dargestellt, jedoch unter Zugrundelegung der Stettiner Verhältnisse:

Gaslaufpumpen,
Kammer einschl. Abstreifer,
Ölwäsche.

Meist hängen in einem Gaskreislauf mehrere Kammern parallel, so wie auch die Ölwäsche meist aus mehreren Aggregaten besteht. Da man nun über eine bestimmte Dimension der Kreislaufleitungen nicht hinausgeht, z.B. 120er Leitung bei den 700 at-Anlagen, so werden die Kreislaufleitungen parallel verlegt, wobei die Ringschaltung bevorzugt wird. Die Gaslaufpumpen werden über den Umgang kurz geschlossen, wobei der Hauptzweck des Umgangs der ist, überschüssiges Gas der Kammer aufzunehmen oder fehlendes abzugeben durch entsprechendes Regulieren des Ventils. Im Prinzip gilt jedoch immer dieses vereinfachte Schaltbild:

Die wichtigsten Drücke in diesem System werden immer laufend beobachtet, meist registriert. Die absoluten Drücke P_1 und P_4 interessieren zunächst als Höchst- und Tiefdruck im ganzen System.

Die Druckdifferenz $P_1 - P_4 = \Delta P_4$ wird nach der Anzeige eines Differenzdruckschreibers gehalten. Dieser Differenzdruck, dessen obere Begrenzung durch die Leistung der Gaslaufpumpen gegeben ist, richtet sich nach der Kammer mit der größten Druckdifferenz, schon um nicht unnötig elektrische Energie zu verbrauchen. Es sei erwähnt, dass die Umlaufpumpen für die 700 at-Anlage zunächst für einen Differenzdruck von 100 at ausgelegt waren, später jedoch

für 70 at und es wird zu überlegen sein, ob auf Grund dieser Besprechung der Differenzdruck wieder auf etwa 75 oder 80 at erhöht werden soll.

Natürlich ist die Druckdifferenz jeder Kammer von Wichtigkeit, die im Grossen und Ganzen vom Durchsatz abhängt, wenn nicht Unregelmässigkeiten, wie z.B. Verstopfungen oder Verkrustungen höhere Druckdifferenzen hervorrufen. Diese Druckdifferenz kann nun entweder direkt als Differenzdruck oder durch Aufzeichnen der beiden absoluten Drücke Kammer-Ein- und Ausgang auf ein Diagramm ermittelt werden.

Das Kammeringangsventil stellt einen variablen Widerstand dar und ist umso weniger gedrosselt, je höher die Druckdifferenz der Kammer liegt. Während daher der Druck P_0 in einem System mit mehreren Kammern entsprechend den verschiedenen Druckdifferenzen der Kammer selbst schwanken kann, ist der Druck P_0 am Ausgang jeder Kammer praktisch gleich, da die Ölvische einen konstanten Widerstand darstellt und die Umlaufpumpen-Saugseite ebenfalls bei einem konstanten Druck arbeitet.

Es lassen sich daher rechnermässig 2 Differenzdrucke bilden, die von gewissen Interesse sind:

- 1.) ΔP_1 ; neben den druckseitigen Kreislaufleitungen mit ihren Armaturen und Ventilen muss der Hauptanteil dieses Widerstandes im Eingangsventil liegen. Es hat sich als Regel herausgebildet, dass dieser Differenzdruck des Eingangsventils etwa mindestens 10-15 at betragen soll, damit das Kaltgas mit genügendem Überdruck den Ofen auströmen kann. In einzelnen Fall kann jedoch dieser Differenzdruck auch unterschritten werden, wenn z.B. mehr Regeneratoren als gewöhnlich eingebaut sind oder auch der Vorheizler selbst einen grossen Widerstand darstellt. Damit steht das Kaltgas beim Eintritt in den ersten Ofen unter einem Überdruck von rund 80-85 at. Fällt nun dieser Überdruck aus irgendeinem Grund schlagartig auf die Hälfte zusammen, so ist klar, dass die auströmende Gasmenge ebenso plötzlich erheblich zurückgeht, bis durch entsprechendes Öffnen der Kaltgasventile die notwendige Kaltgasmenge wieder herge-

stellt ist. Es ist daher der Wunsch verständlich, auch diese Druckdifferenz des Eingangsventils jederzeit beobachten zu können. So hat z.B. Pölitz seit einiger Zeit bereits geplant, an dieser Stelle bei jeder Kammer ein Differenzmanometer einzubauen.

- 2.) Die andere, fast ebenso wichtige Druckdifferenz Δp_g umfasst neben den saugseitigen Kreislaufleitungen vor allem die Ölwäsche, die ebenso wie die Kammeranlage aus mehreren Aggregaten besteht. Der verschiedene Widerstand der einzelnen Wascher wird durch das Eingangsventil zu jedem Washer kompensiert und es ist klar, dass man mit dieser Art der Regelung nur bis zu einer gewissen Grenze gehen kann, da sonst die Steigerung dieser Druckdifferenz auf Kosten des notwendigen Kammerverdrucks geht, der, wie oben gesagt, für die Kaltgasversorgung bestimmend ist. Wenn es auch nicht gerade lebenswichtig ist, diese Druckdifferenz etwa zu registrieren, so dürfte es doch zweckmäßig sein, diesen Differenzdruck wenigstens aus den Absolutdrücken P_3 und P_4 laufend auszuwerten, um eine allmähliche sich einstellende Veränderung rechtzeitig erkennen zu können. So hat man daher auch in Pölitz schon Wochen vor der Störung, als man durch stärkere Temperaturschwankungen in Kreislaufgaskühler Unregelmäßigkeiten in den Strömungsverhältnissen vermutete, die Druckdifferenz der gesamten Wäsche einschließlich Gaskühler registrierend gemessen und fand, dass der Wert höher liegt als man theoretisch erwarten dürfte. Dieser erhöhte Widerstand bereitete zwar noch keine Betriebschwierigkeiten, da man die Gesamt-Druckdifferenz der Umlaufpumpen noch bedeutend (bis 100 at) steigern konnte. Immerhin deutete diese festgestellte Erhöhung der regulären Druckdifferenz auf vielleicht schon vorhandene, wenn auch noch geringe Ansätze. Es dürfte daher vielleicht zu empfehlen sein, diese in Stettin nur vorübergehend eingebaute Messung zum mindesten überall dort voraussehen, wo mit Verstopfungen mit Gashydraten oder Ammoncarbonat zu rechnen ist.

Um nun bei parallelen Kreisläufen rasch und sicher beurteilen zu können, welcher der beiden Stränge mehr oder weniger verstopft ist, könnte man daran denken, die durch die einzelnen Stränge gehenden Gasengen mit Drosselscheiben zu messen, sowie ja auch bei einer elektrischen Parallelschaltung die Strommessung in jedem einzelnen Strang gestattet, die elektrischen Widerstände in jedem Strang zu ermitteln. Man müsste dabei auf das in den Kreislauf kontinuierlich eingespritzte Wasser Rücksicht nehmen. Dabei ist es gar nicht so sehr notwendig, die jeweiligen Mengen genau zu messen, sondern es genügt, vergleichbare Ausschläge zu erhalten. Man könnte auch daran denken, die Drosselscheiben in einen Nebenschluss unterzubringen, sodass man sie gelegentlich herausnehmen und untersuchen kann.

Es wird nun zweckmässig sein, den Druckdifferenzmanometer für Δp_g , ferner die Drosselscheiben der beiden Stränge mit der Druckdifferenzhaltung räumlich zusammenzulegen. Der Mann an der Differenzhaltung ist dann instande, die normalen Druckschwankungen, die also durch das Regeln der Gasengen an den Kamern entstehen, zu unterscheiden von Druckschwankungen, die durch Verstopfungen entstehen. Denn die Massnahmen, die in diesen beiden Fällen zu ergreifen sind, sind einander entgegengesetzt:

Bei der ersten Art der realen Druckerhöhung wäre das Umgangventil zu öffnen, bei der durch Verstopfung hervorgerufenen müsste zunächst die Druckdifferenzleistung der Umlaufpumpen ausgenutzt werden, die dann vielleicht instande ist, die Verstopfung wegzudrücken.

Auf dem Schaubild II sind die Druckverhältnisse aufgezeichnet, wie sie sich für einen Gaskreislauf ergeben, in dem 3- und 4-fach Kamern zusammen angeordnet sind. Da die Belastung der 4-fach-Kammer $1/3$ höher ist als die der 3-fach-Kammer, so ist die Druckdifferenz rund 50 % höher, wenn man davon absieht, dass die Eingangsgasmenge nicht auch um $1/3$ höher zu sein braucht.

In diesem Beispiel beträgt die Druckdifferenz an den Gasumlaufpumpen 55 at.

Es ist daher bei einer Pumpenleistung von 70 at

noch eine Druckreserve von 15 at

vorhanden.

Die 55 at teilen sich nun wie folgt auf:

- | | |
|--|-------|
| 1.) Kreislauf-Druckleitungen | 2 at |
| 2.) Kreislauf-Saugleitung und Ölwäsche | 6 at. |

Die Druckdifferenzen der Kammern mögen
schwanken zwischen 18 und 32 at.
Demnach schwanken auch die Vorbrücke
an dem Eingangsventil zwischen 29 und 15 at.

Die schraffierte Fläche bedeutet jeweils Δp_2 , d.h. die
Druckdifferenz Kammerzugang-ausgang und zwar ist diese Druck-
differenz nochmals aufgeteilt:

die obere einfach-schraffierte Fläche bedeutet
Druckdifferenz Regeneration + Vorheizung,
die mittlere doppelt-schraffierte Fläche bedeutet
Druckdifferenz der Öfen,
und die untere einfach-schraffierte Fläche Druck-
differenz Regenerations-Rückweg + Kühler + Abstreifer.

Es ergeben sich 2 wichtige Gesichtspunkte hieraus:

1. Der Kammer-Vordruck wird unterstützt durch die vor den Öfen
liegende Druckdifferenz, da ja das Kaltgas zu den Öfen ge-
wissermaßen kurz geschlossen ist.
2. Die Kammer mit dem geringsten Widerstand, also dem grössten
Vordruck, liegt hinsichtlich des Wasserstoffpartialdrucks
infolge dieses erhöhten Vordrucks ungünstiger als die Kam-
mern mit grösserem Widerstand.

Zusammenfassend lässt sich sagen:

Die normale Ausrüstung des 700 at Gaskreislaufes hinsichtlich
der Druckmessinstrumente, also

Absolutdrücke Umlaufpumpen Druck-Saugseite,
Kreislauf-Druckdifferenz,
Druckdifferenz jeder Kammer,

genügt vollkommen, um den normalen Betriebsanforderungen ge-
wachsen zu sein. Um jedoch auch dem in Pölit eingetretenen erst-
maligen Fall, dass sich Kreislaufleitungen schlagartig verstopfen
begegnen zu können, werden zusätzliche registrierende Instrumente
vorgeschlagen:

1. Druckdifferenzmessung des Eingangsventils jeder Kammer,
2. Druckdifferenzmessung der gesamten Waschanlage,

- 3. evtl. Einbau von je 1 Drosselscheibe in jeden parallelen Strang auf der Saugseite des Gaskreislaufes;
- 4. Die Kreislaufdruckdifferenz doppelt zu messen und zwar mit zwei auf verschiedenen Messprinzipien beruhenden Instrumenten, z.B. einem luftgesteuerten und einem Kolbendifferenzmanometer.

gez. Schappert.

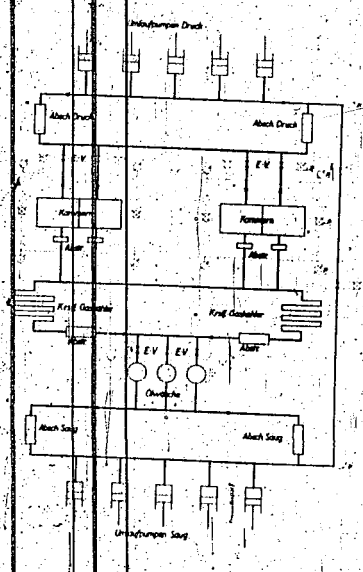


Abbildung I

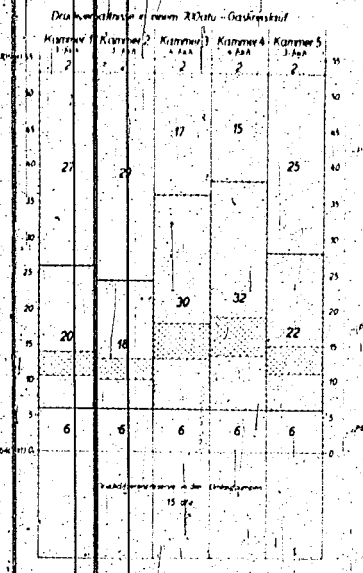


Abbildung II

RI. MAWTSVAE

THIS PAGE

5. Niederdruckspaltung (50 atm) von Erdöl-
Mittelölen.
Low pressure splitting of (50 atm)
petroleum middle oils.

Pages nos. 350 - 359

350

Hochdruckversuche
In 558

4. 12. 1941. Gth/Pf.

Niederdruckspaltung (50 atm) von Erdöl-a-Mittelölen.

vgl. Zus.-Stellg. 19 2001/Gth/11.9.41.

ZUSAMMENFASSUNG.

- 1.) Erdöl-Mittelöle wurden in 24-stündigen Perioden über Kontakt 7846 bei 50 at gespalten. Nach jeder Periode wurde der Kontakt durch Abbrennen regeneriert. Bei Temperaturen um 500° wurden bei Durchsatz 0,5 35 % Benzol bis 170°C im Anfall erhalten. Die Vergasung betrug rund 30 % auf Benzol + Vergasung. Die Benzine sind stark ungesättigt, enthalten gegen 20 % Aromaten und haben niedrige Klopfzahlen bzw. Bleiempfindlichkeiten. Das Rückstands-Mittelöl läßt sich bei 50 at praktisch nicht mehr spalten.
- 2.) Die Aktivität des 7846-Kontaktes wird von Periode zu Periode geringer.
- 3.) Bei Zusatz von Schwefel zum Produkt werden schlechtere Ergebnisse erhalten.
- 4.) Den Vergleich 50 at-Spaltung gegen 6434-Benzinierung geben folgende Zahlen wieder: (b.w.)

| Ausgangsprodukt | Reitbrook a-Mittelöl | | Bruchsaler a-Mittelöl | |
|----------------------|--|-----------------------|---|-----------------------|
| | 50 at-Spaltung | 6434-Benzzinierung | 50 at-Spaltung | 6434-Benzzinierung |
| Kontakt | 7846 | 6434 | 7846 | 6434 |
| Druck | 50 | 290 | 50 | 200 |
| Temperatur °C | 510 | 417 | 500 | 382 |
| Durchsatz | 0,5 | 1,5 | 0,5 | 2,0 |
| | gerader Durchgang | B-Mittelölrückführung | gerader Durchgang | B-Mittelölrückführung |
| Benzinkons. - 170° | 35 | 53 | 37 | 67 |
| Benzinleistg. - 170° | 0,15 | 0,77 | 0,16 | 1,20 |
| Vergasung % | 31 | 15 | 28 | 16 |
| Ausbeute % | 69 | 85 | 72 | 84 |
| Benzin % - 100 | 30 | 50 | 40 | 55 |
| A.P. °C | 42 | 54 | 50 | 59 |
| Aromatengehalt % | 20 | 9 | 18 | 5 |
| Jodzahl | 25 | 4 | 12 | 0,5 |
| C.S. Motor/0,12 | 68/79,5 | 70/90 | 60/79 | 70/91 |
| B-Mittelöl A.P. °C | 36 | 53 | 47 | 65 |
| Siedende °C | 360 | 270 | 335 | 270 |
| Bemerkungen: | restliches B-Mittelöl viel schwerer spaltbar als Ausgangsprodukt | | restliches B-Mittelöl viel schwerer spaltbar als Ausgangsprodukt. | |

Versuche
gemeinsam mit:

Dr. Peters
" Grassl
" Rotter
" Trofimow

Untersuchungen
durch:

Dr. Furst
" Dehn
" Meier

gez. Günther

| | | | | |
|----------------------|--|-------|---|-------|
| Benzinleistung -170° | 0,15 | 0,77 | 0,16 | 1,20 |
| Vergasung % | 32 | 15 | 28 | 16 |
| Ausbeute % | 69 | 85 | 72 | 84 |
| Benzin % - 100 | 30 | 50 | 40 | 55 |
| A.P. °C | 42 | 54 | 50 | 59 |
| Aromatengehalt % | 20 | 9 | 18 | 5 |
| Jodzahl | 25 | 4 | 12 | 0,5 |
| O.S. Motor/0,12 | 68/79,5 | 70/90 | 60/79 | 70/92 |
| B-Mittelöl A.P. °C | 36 | 53 | 47 | 65 |
| Siedende °C | 360 | 270 | 335 | 270 |
| Bemerkungen: | restliches B-Mittelöl viel schwerer spaltbar als Ausgangsprodukt | | restliches B-Mittelöl viel schwerer spaltbar als Ausgangsprodukt. | |

Versuche gemeinsam mit: Dr. Peters, Dr. Graf, Dr. Rötter, Trofimow
 Untersuchungen durch: Dr. Fürt, Dr. Dehn, Dr. Meier
 gez. Günther

351

- 2 -

| Ausgangsprodukt | Reitbrook a-Mittelöl | | Bruchsaler a-Mittelöl | |
|----------------------|--|-----------------------|---|-----------------------|
| | 50 at-Spaltung | 6434-Benzinierung | 50 at-Spaltung | 6434-Benzinierung |
| Kontakt | 7846 | 6434 | 7846 | 6434 |
| Druck | 50 | 250 | 50 | 200 |
| Temperatur °C | 510 | 417 | 500 | 382 |
| Durchsatz | 0,5 | 1,5 | 0,5 | 2,0 |
| | gerader Durchgang | B-Mittelölrückführung | gerader Durchgang | B-Mittelölrückführung |
| Benzinsens. - 170° | 35 | 53 | 37 | 67 |
| Benzinleistung -170° | 0,15 | 0,77 | 0,16 | 1,20 |
| Vergasung % | 32 | 15 | 28 | 16 |
| Ausbeute % | 69 | 85 | 72 | 84 |
| Benzin % - 100 | 30 | 50 | 40 | 55 |
| A.P. °C | 42 | 54 | 50 | 59 |
| Aromatengehalt % | 20 | 9 | 18 | 5 |
| Jodzahl | 25 | 4 | 12 | 0,5 |
| O.S. Motor/0,12 | 68/79,5 | 70/90 | 60/79 | 70/92 |
| B-Mittelöl A.P. °C | 36 | 53 | 47 | 65 |
| Siedende °C | 360 | 270 | 335 | 270 |
| Bemerkungen: | restliches B-Mittelöl viel schwerer spaltbar als Ausgangsprodukt | | restliches B-Mittelöl viel schwerer spaltbar als Ausgangsprodukt. | |

Versuche gemeinsam mit: Dr. Peters, Dr. Graf, Dr. Rötter, Trofimow
 Untersuchungen durch: Dr. Fürt, Dr. Dehn, Dr. Meier
 gez. Günther

352

- 3 -

I: Art und Durchführung des Versuchs.

Nachdem in zahlreichen Kontakt-Versuchen molybdänhaltige Federkontakte sich als relativ brauchbar für die 50 at-Brüli-Spaltung erwiesen hatten, wurde mit dem Kontakt 7846 ein längerer Versuch in 16 Perioden durchgeführt. Als Ausgangsprodukt wurde Reitbrook-(P 1338)-a-Mittelöl gewählt. Der Versuch wurde bei 24 MV mit Durchsatz 0,5 angefahren. Es wurden dann folgende Perioden gefahren:

- 1 - 3 3 x 24 Stunden bei 24 MV
- 4 - 8 5 x 24 Stunden bei 25 MV
- 9 340 Stunden, davon 140 Std. bei 26 MV und 200 Std. bei 27 MV

I: Art und Durchführung der Versuche.

Nachdem in zahlreichen Kontakt-Versuchen molybdänhaltige Fein-erdmetalle als relativ brauchbar für die 50 st-Bröl-Spaltung erwiesen hatten, wurde mit dem Kontakt 7846 ein längerer Versuch in 16 Perioden durchgeführt. Als Ausgangsprodukt wurde Reithrock-(P 1538)-a-Mittelöl gewählt. Der Versuch wurde bei 24 HV mit Durchsatz 0,5 angefahren. Es wurden dann folgende Perioden gefahren:

- 1 - 3 3 x 24 Stunden bei 24 HV
- 4 - 8 5 x 24 Stunden bei 25 HV
- 9 340 Stunden, davon 140 Std. bei 26 HV und 200 Std. bei 27 HV
- 10 - 12 3 x 24 Stunden bei 27 HV
- 13 - 14 2 x 24 Stunden bei 27 HV mit reinem B-Mittelöl
- 15 - 16 2 x 24 Stunden bei 27 HV mit a-Mittelöl.

Damit wurden die Versuche mit Reithrock-Öl beendet und weitere Versuche mit Bruchsaler a-Mittelöl gefahren:

- 17 2 x 24 Stunden bei 24 HV
- 18 1 x 24 Stunden bei 25 HV
- 19 120 Stunden, davon 48 Stunden bei 25,5 und 72 Std. bei 26 HV.

Anschließend wurde der Kontakt ausgebaut und neuer Kontakt eingebaut. Mit diesem wurden noch folgende Perioden gefahren:

- 1a 24 Stunden bei 26 HV
- 2a 96 Stunden bei 26 HV
- 3a + 4a 2 x 24 Stunden bei 26 HV
- 5a 24 Stunden bei 26,5 HV
- 6a 120 Stunden, davon 30 mit Durchsatz 0,5 und 90 mit Durchsatz 0,8.

Im letzten Teil der Periode 9 (120 Stunden) und in der Periode 10 wurde dem Öl 1 % CS_2 zugesetzt.

Die gesamten Ergebnisse sind auf dem anliegenden Kurvenblatt dargestellt. In insgesamt 1530 Stunden Versuchsdauer betrug die Betriebszeit 1210 Stunden (= 79 %) und die Regeneration 320 Stunden (= 21 %).

II: Analyse der Ausgangsprodukte.

| Einfallprodukt: | P 1538-a-Mittel-
öl
(Reithrock) | P 1538-b-Mittel-
öl aus frühe-
ren Perioden
dieses Versuchs | P 1203-a-Mittel-
öl
(Bruchsal) |
|----------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| gefahren in Perioden | 1 bis 12
15 und 16 | 13 und 14 | 17 bis 19
und 1a - 6a |
| Spez. Gewicht | 0,854 | 0,868 | 0,809 |
| Anilinpunkt | + 50 | + 32 | + 73 |
| v | 0,038 % | -- | 0,007 % |
| Jedzahl | -- | -- | 3,7 |
| Reginn | 120 | 190 | 176 |
| 150 | 4 | -- | -- |
| 170 | 9 | -- | -- |
| 180 | -- | -- | -- |
| 200 | 19 | -- | 9 |
| 225 | 27 | 32 | 22 |
| 250 | 36 | 53 | 35 |
| 275 | 46 | 69 | 51 |
| 300 | 59 | 80 | 75 |
| 325 | 72 | 90 | 92 |
| 350 | 87 | 96 | -- |
| Endende | 360 / 93 | 360 / 97,5 | 342 / 99 % |

II: Analysen der Ausgangsprodukte.

| Einfallprodukt: | F 1330-a-Mittelöl
(Reitbreak) | F 1330-b-Mittelöl
Öl aus frühe-
ren Perioden
dieses Versuchs | F 1207-a-Mittelöl
(Bruchsal) |
|----------------------|----------------------------------|---|---------------------------------|
| gefahren in Perioden | 1 bis 22
19 und 16 | 13 und 14 | 17 bis 19
und 1a - 6a |
| Spez. Gewicht | 0,834 | 0,868 | 0,809 |
| Anilinpunkt | + 30 | + 32 | + 73 |
| V | 0,038 % | --- | 0,007 % |
| Jedzahl | --- | --- | 3,7 |
| Beginn | 180 | 190 | 176 |
| 150 | 4 | --- | --- |
| 170 | 9 | --- | --- |
| 180 | --- | --- | --- |
| 200 | 19 | --- | 9 |
| 225 | 27 | 32 | 22 |
| 250 | 34 | 53 | 35 |
| 275 | 44 | 69 | 51 |
| 300 | 59 | 80 | 75 |
| 325 | 72 | 90 | 92 |
| 350 | 87 | 96 | --- |
| Siedende | 360 / 93 | 360 / 97,5 | 342 / 99 % |

III: Diskussion der Versuchsergebnisse (vgl. Kurvenblatt).

a) Versuch mit Reitbreak-Öl.

Wie das Kurvenblatt zeigt, ist bei 24 NV mit F 1330-a-Mittelöl die Spaltung (20 % - 170) sehr gering (vgl. Analyse des Ausgangsproduktes, Abschn. II 1), ebenso die Vergasung mit 5 % auf eingesetztes Produkt bzw. 20 % auf Bi - 170 + V. Das Benzol hat hierbei A.P. 42 und Jedzahl ca. 3, das Mittelöl ebenfalls A.P. 42. Bei Erhöhung der Temperatur auf 25 NV steigt die Spaltung auf 30 %; bei weiterer Erhöhung auf 26 bzw. 27 NV nur auf 35 %. Die Vergasung steigt dabei etwas stärker als die Benzolbildung auf 11 bzw. 15 % auf eingesetztes Öl, sodass bei 27 NV die Vergasung auf Benzol - 170 + V über 30 % liegt. Mit steigender Temperatur und Spaltung sinkt der A.P. des B-Mittelöls, während der Benzol-Anilinpunkt etwa konstant bleibt. Dies dürfte an zu sauren sein, das hier vermutlich nicht eine Mittelölsäurebildung stattfindet, sondern das aus dem Mittelöl zuerst die leichter spaltbaren wasserstoffreicheren Anteile (mit höherem Anilinpunkt) herausgespalten werden und so mit steigender Spaltung immer schwerer spaltbare, wasserstoffärmere Mittelöl-Anteile zurückbleiben. Die Jedzahl der Benzole beginnt erst bei 27 NV deutlich zu steigen.

In Laufe der Versuche bei 27 NV wurden auch 2 Perioden unter Zusatz von CS_2 gefahren. Da hiervon eventuell eine Aktivierung bzw. längere Lebensdauer des Kontaktes erwartet wurde. Dies trat aber nicht ein; im Gegenteil, die Spaltung sank durch den CS_2 -Zusatz außerordentlich stark ab. Sulfidischer Kontakt scheint hier also oxydischem unterlegen zu sein.

Weiterhin wurden bei 27 NV zwei Perioden mit dem B-Mittelöl der vorhergehenden 27 NV-Perioden eingeschoben. Wie nicht anders zu erwarten, ließ sich dieses Öl wesentlich schwerer spalten als das H_2 -reichere A-Mittelöl.

Im Anschluß an den Versuch mit B-Mittelöl wurden nach Regeneration mit A-Mittelöl etwa wieder dieselben Zahlen wie vorher erhalten. Die Vergasung war mit 37 % auf Bi + V noch höher. Ebenso war die Jedzahl noch erheblich gestiegen. Dies deutet darauf hin, das der Kontakt durch die vorausgegangenen 13 Perioden einschließlich Regeneration doch in seiner Hydrieraktivität irreversibel geschädigt worden ist.

b) Versuche mit Bruchsaler Öl.

3 Perioden mit diesem Öl wurden noch mit dem Kontakt gefahren, über dem vorher schon das Reithrook-Öl verarbeitet wurde und der in seiner Aktivität wohl frischem 7846 nicht mehr gleichzusetzen war. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen bis auf die Höhe der Benzol- und B-Mittelöl-Anilinpunkte gegenüber den Versuchen mit Reithrook-Öl nichts charakteristisch neues.

Mit frischem Kontakt 7846 wurden dann noch weitere 6 Perioden mit Bruchsaler Öl gefahren. Der Kontakt wurde gleich mit 26 MV angefahren. Bei sehr hoher Spaltung (über 40 % Benzol im Anfall) wurde ein Benzol mit relativ geringer Jodzahl erhalten. Die Vergasung war dabei allerdings mit 26 % auf eingesetztes Öl oder 45 % (!) auf Bi - 170 + Vergasung sehr hoch. Der Mittelölrückstand hatte dabei einen um 38° tieferen Anilinpunkt als das Ausgangsmittelöl. Im weiteren Verlauf des Versuches sank trotz mehrmaliger Regeneration und Erhöhung der Temperatur um 1/2 MV die Spaltung ab, besonders aber nach Erhöhung des Durchsatzes auf 0,8. Parallel damit ging ein Abfall der Vergasung (auch auf Bi + V !) sowie ein starker Anstieg des A.P. des Mittelöl-Rückstandes. Ferner nahm die Jodzahl des Benzols etwas zu und der Aromatengehalt des Benzols ab. Die Ergebnisse zeigen, daß auch in diesem Fall nach 17 Betriebstagen mit 5-maliger Regeneration der Kontakt schon eine irreversible Schädigung erlitten hat.

IV) Vergleich 50-atm-Spaltung gegen 6434-Benzinierung.

Um die Ergebnisse der 50 atm-Spaltung mit den Ergebnissen der normalen Spaltung über Kontakt 6434 bei 200 bzw. 250 atm vergleichen zu können, sind auf der folgenden Tabelle einige charakteristische Zahlen wiedergegeben:

| Anfangsprodukt | Reithrook
a-Mittelöl | Reithrook
a-Mittelöl | Bruchsaler
a-Mittelöl | Bruchsaler
a-Mittelöl |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Verfahren | 50 atm-Spal-
tung | Benzinierung | 50 atm-Spal-
tung | Benzinierung |
| Kontakt | 7846 | 6434 | 7846 | 6434 |
| Druck | 50 | 250 | 50 | 200 |
| Durchsatz | 0,5 | 1,5 | 0,5 | 2,0 |
| Temperatur (MV/°C) | 27/310 | 21,5/417 | 26,5/300 | 19,5/322 |
| Schwefelsatz (% S ₂) | ohne | 0,75 | ohne | 0,75 |
| | gerader Durch- | mit B-Mittel- | gerader | B-Mittelöl- |

| Abgasprodukt | Reithrock
s-Mittelstl | Reithrock
s-Mittelstl | Bruchaler
s-Mittelstl | Bruchaler
s-Mittelstl |
|--|--|---------------------------------------|--|--|
| Verfahren | 50 st-Spal-
tung | Reinsierung | 50 st-Spal-
tung | Reinsierung |
| Kontakt | 7846 | 6434 | 7846 | 6434 |
| Druck | 50 | 250 | 50 | 200 |
| Durchsatz | 0,5 | 1,5 | 0,5 | 2,0 |
| Temperatur (NV/°C) | 27/310 | 21,5/417 | 26,5/500 | 19,5/382 |
| Schwefelzusatz (% O ₂) | ohne | 0,75 | ohne | 0,75 |
| | gerader Durch-
gang | mit B-Mittel-
stl-Rückfüh-
rung | gerader
Durchgang | B-Mittelstl-
Rückführung |
| spez. Gew. Anfall | 0,820 | 0,760 | 0,786 | 0,728 |
| \$ H ₂ - 150 im Ab-
streifen | ca. 22 | 40 | ca. 28 | 50 |
| " " - 170 " | 35 | ca. 55 | 37 | ca. 67 |
| Leistung - 250° | 0,096 | 0,58 | 0,122 | 0,90 |
| " " - 170° | 0,132 | ca. 0,77 | 0,161 | ca. 1,20 |
| \$ Wasserdampf/H ₂ - 250° | 42 | 18,5 | 34 | 20,0 |
| " " /H ₂ - 170° | 31 | 14,7 | 28 | 1,58 |
| H ₂ : spez. Gew. | 0,734 | 0,710 | 0,720 | 0,700 |
| A.P. I/II | 42/59 | 54/61 | 50/66 | 52/63 |
| Siedebeginn | 40 | 55 | 32 | 46 |
| \$ - 100° | 30 | 50 | 40 | 55 |
| Siedende | 175 | 150 | 175 | 155 |
| Jedzahl | 10 40 | 4,0 | 12 | ca. 0,5 |
| O.S. Motor/0,12 | 62/72,5 | 70/90 | ca. 60/79 | 70/91 |
| \$ Aramaten | 20 | 9 | 18 | 5 |
| H ₂ O ₂ : spez. Gew. | 0,846 | 0,798 | 0,830 | 0,782 |
| A.P. | 36 | 53 | 47 | 65 |
| Siedende | 360 | 268 | 335 | 270 |
| Öfen/Def. (1941) | 21/Aug./Sept. | 7/14.9. | 21/6.10. | Durchschnitt
der 6434-
Prüfung für
Weißerie |
| Betriebsstunden | 1 - 24 | 200 | 1 - 24 | |
| Gasblatt | 4180a | 4254 | 4290a | |
| Bemerkungen: | in Perioden
mit Regenera-
tion gefahren.
Klingt auch
von Periode
zu Periode ab. | klingt noch
schwach ab. | in Perioden
mit Regenera-
tion gefahren.
Klingt auch von
Periode zu
Periode ab. | constant. |

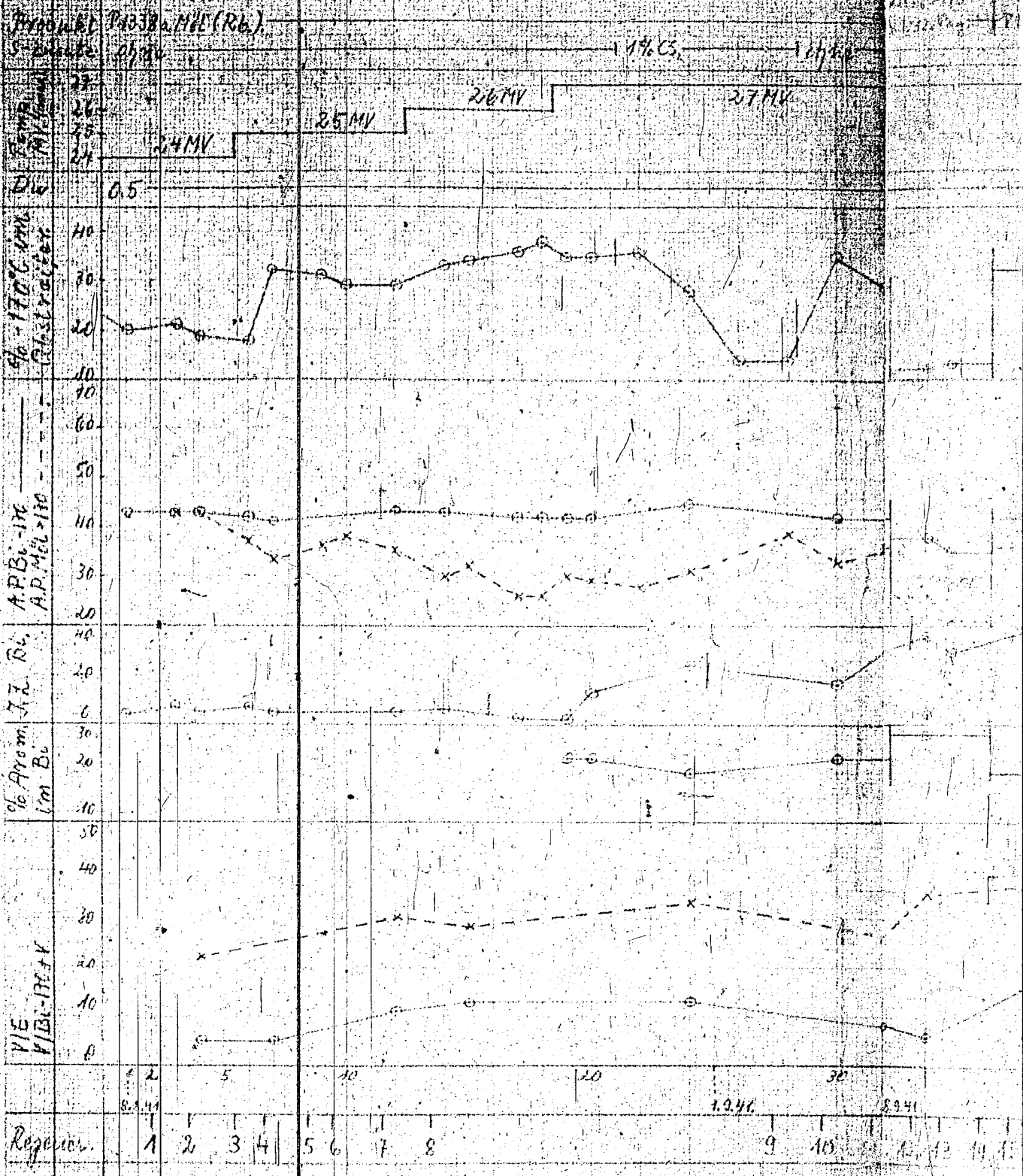
Wie die Zahlen zeigen, ist sowohl mit dem paraffinbasischen Brachsaler Mittelöl als auch mit dem gemischtbasischen Reitbrook-Mittelöl die 6434-Benzinierung der 50 at-Spaltung in folgenden Beziehungen weit überlegen:

- 1.) Durchsatz und Leistung
- 2.) Benzinausbeute
- 3.) Benzinqualität.

Außerdem wird bei der 6434-Benzinierung das eingesetzte Mittelöl restlos in Benzin (und Gas) übergeführt, während bei der 50 at-Spaltung ein auf die gleiche Weise nicht mehr spaltbarer Rückstand verbleibt.

357

50at Spaltung von Raibrock- und Bruchpaler a-Mittelal



10.7.1946

Handwritten notes at the top left of the page.

Handwritten text and numbers across the top of the page, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Handwritten text and numbers, including '10.11' and '11.55'.

Handwritten text and numbers, including '11.55' and '10.11'.

Rechdruckversuche
Lu 559.

4. Dezember 1941. Gth/Ls.

Tätigkeitsbericht

November 1941.

1) Kontaktprüfungen für Weisserde-Fabrik.

- a) 6434
- b) 5058
- c) 8376
- d) 7019 Lu
- e) 7019 Pflitz

2) Verhydrierung

- a) Neue Kontakte,
- b) Einsatz des 7846 W 250 für verschiedene Öle,
- c) Verhydrierung auf tiefere AP mit B-Mittelölraffination.

- 3) Neue Benziniierungskontakte,
- 4) Neue Aromatisierungs-Kontakte,
- 5) Versuche zum Vergleich Craacken-Hydrieren,
- 6) Benziniierung der B-Mittelöle von Grossversuch Ka 501,
- 7) Benziniierung von B-Mittelölen der 50 at-Brüßl-Spaltung.
- 8) Cyclohexanherstellung aus Benzol für Dr. Seidel, Lu.
- 9) Hydrierung von Polymerbenzin für Dr. Schütze, Op. 140
- 10) Einsatz des Kontaktes 7846 W 250 für TTH-Verfahren.
- 11) Spaltung von Stk-Abstr. Schweröl über festangeordneten Kontakt.
- 12) Versuche im Drehauteklaven,
- 13) Verzeichnis der Zusammenstellungen.

Gemeinsam mit:

Dr. v. Füsser,
Dr. Füst
Dr. Dahn
Dr. Meier.

Gen. Füstern
Gräßel,
- Günther,
- Trofimow,
- Rotter

19674

1) Kontaktprüfungen für die Weisserdefabrik.

- a) 6434: Die Spaltaktivität der laufenden Produktion ist genügend bis gut. Die Partie 7698-7717, die zuletzt noch mit $H_2 + H_2S$ nachbehandelt wurde, ist in den ersten 5 Tagen sogar wesentlich besser als die vorhergehenden Partien.
- b) 5058: Die Hydrieraktivität der laufenden Produktion ist gut, die Spaltaktivität kaum genügend.
- c) 8376 - 7846 W 250: Die Produktion Fass 1 - 15 und der aus dem Abfall der Fässer 1 - 6 hergestellte Kontakt ist einwandfrei.
- d) 7019 Lu: Mit der Prüfung der Charge Fass 1006-1045 wird eben begonnen.
- e) 7019 Pflitz: Die geprüften Chargen WP5 7 + WP5 8 (Fass 61 - 100), WP5 10 (Fass 101 - 120), WP5 14 (Fass 121 - 180) zeigten eine geringe Spaltaktivität. Die Aromatenkonzentration betrug 52-55%. Die Vergasung war nach wie vor wesentlich

1) Kontaktprüfungen für die Weißerdefabrik.

- a) 6434: Die Spaltaktivität der laufenden Produktion ist genügend bis gut. Die Partie 7693-7717, die zuletzt noch mit $H_2 + H_2S$ nachbehandelt wurde, ist in den ersten 5 Tagen sogar wesentlich besser als die vorhergehenden Partien.
- b) 5058: Die Hydratieraktivität der laufenden Produktion ist gut, die Spaltaktivität kaum genügend.
- c) 8376 - 7846 W 230: Die Produktion Fass 1 - 15 und der aus dem Abfall der Fässer 1 - 6 hergestellte Kontakt ist einwandfrei.
- d) 7019 Lu: Mit der Prüfung der Charge Fass 1006-1045 wird eben begonnen.
- e) 7019 PHlite: Die geprüften Chargen WP 7 + WP 8 (Fass 61 - 100), WP 10 (Fass 101 - 120), WP 14 (Fass 121 - 180) zeigten eine geringe Spaltaktivität. Die Aromatenkonzentration betrug 52-55 %. Die Vergasung war nach wie vor wesentlich höher als bei 7019 Lu.

1) Kontaktprüfungen für die Weißerdefabrik.

- a) 6434: Die Spaltaktivität der laufenden Produktion ist genügend bis gut. Die Partie 7693-7717, die zuletzt noch mit $H_2 + H_2S$ nachbehandelt wurde, ist in den ersten 5 Tagen sogar wesentlich besser als die vorhergehenden Partien.
- b) 5058: Die Hydratieraktivität der laufenden Produktion ist gut, die Spaltaktivität kaum genügend.
- c) 8376 - 7846 W 230: Die Produktion Fass 1 - 15 und der aus dem Abfall der Fässer 1 - 6 hergestellte Kontakt ist einwandfrei.
- d) 7019 Lu: Mit der Prüfung der Charge Fass 1006-1045 wird eben begonnen.
- e) 7019 PHlite: Die geprüften Chargen WP 7 + WP 8 (Fass 61 - 100), WP 10 (Fass 101 - 120), WP 14 (Fass 121 - 180) zeigten eine geringe Spaltaktivität. Die Aromatenkonzentration betrug 52-55 %. Die Vergasung war nach wie vor wesentlich höher als bei 7019 Lu.

- 2 -

1) Kontaktprüfungen für die Weisberdefabrik.

- a) 6434: Die Spaltaktivität der laufenden Produktion ist genügend bis gut. Die Partie 7693-7717, die zuletzt noch mit $H_2 + H_2S$ nachbehandelt wurde, ist in den ersten 5 Tagen sogar wesentlich besser als die vorhergehenden Partien.
- b) 5058: Die Hydrieraktivität der laufenden Produktion ist gut, die Spaltaktivität kaum genügend.
- c) 8376 - 7846 W 250: Die Produktion Fass 1 - 15 und der aus dem Abfall der Fässer 1 - 6 hergestellte Kontakt ist einwandfrei.
- d) 7019 Lu: Mit der Prüfung der Charge Fass 1006-1045 wird eben begonnen.
- e) 7019 PHlit: Die geprüften Chargen WP8 7 + WP8 8 (Fass 61 - 100), WP8 10 (Fass 101 - 120), WP8 14 (Fass 121 - 180) zeigten eine geringe Spaltaktivität. Die Aromatenkonzentration betrug 52-55 %. Die Vergasung war nach wie vor wesentlich höher als bei 7019 Lu.

- 3 -

359

- 2 -

1) Kontaktprüfungen für die Weisberdefabrik.

- a) 6434: Die Spaltaktivität der laufenden Produktion ist genügend bis gut. Die Partie 7693-7717, die zuletzt noch mit $H_2 + H_2S$ nachbehandelt wurde, ist in den ersten 5 Tagen sogar wesentlich besser als die vorhergehenden Partien.
- b) 5058: Die Hydrieraktivität der laufenden Produktion ist gut, die Spaltaktivität kaum genügend.
- c) 8376 - 7846 W 250: Die Produktion Fass 1 - 15 und der aus dem Abfall der Fässer 1 - 6 hergestellte Kontakt ist einwandfrei.
- d) 7019 Lu: Mit der Prüfung der Charge Fass 1006-1045 wird eben begonnen.
- e) 7019 PHlit: Die geprüften Chargen WP8 7 + WP8 8 (Fass 61 - 100), WP8 10 (Fass 101 - 120), WP8 14 (Fass 121 - 180) zeigten eine geringe Spaltaktivität. Die Aromatenkonzentration betrug 52-55 %. Die Vergasung war nach wie vor wesentlich höher als bei 7019 Lu.

- 3 -

360

- 2 -

2) Vorhydrierung:

- a) Neue Kontakte: Mit dem Kontakt 8502 (Terrana-ZnS-WS₂-NiS) wurde aus Steinkohle B-Mittelöl mit AP 39 erhalten. Die Raffination war aber ziemlich schlecht (Basenzahl 41 mg NH₃/l B-Mittelöl), entsprechend auch die Benziniierbarkeit (47 % Benzin in Anfall bei 20,5 MV gegenüber 60% bei 19 MV bei den 7846-Kontakten).
- b) Einsatz des Kontaktes 7846 W 250 für verschiedene Öle.
Die Versuche mit Scholvenner Öl, Leunser Öl und Steinkohlenteer-Mittelöl wurden abgeschlossen und zusammengestellt. Hydrierung und Benziniierbarkeit waren durchweg sehr gut. Es laufen noch Versuche mit Pölitzer Öl (Gemisch aus verschiedenen Rohstoffen) und Öl aus rheinischer Braunkohle.
- c) Vorhydrierung auf tiefere Anilinpunkte mit anschließender B-Mittelölraffination.
Von Dr. Donath wurde steinkohleverfl. Mittelöl bei Drucken von 200-250 at und Temperaturen von 19,5 - 22,5 MV vorhydriert. Das B-Mittelöl von z.B. 250 at und 19,5 MV mit AP. 37 liess sich nur schlecht benziniieren, nach Waschen mit mässig verdünnter H₂SO₄ aber etwa ebensogut wie B-Mittelöl von 250 at und 22,5 MV mit AP 48. Weitere Versuche sind in Arbeit. Von uns wurden ebenfalls Raffinationsversuche schlecht benziniierbarer B-Mittelöle mit H₂SO₄ verd., Terrana oder Silicagel unternommen, die positive Ergebnisse zeigten.

3) Neue Benziniierungskontakte.

Die Versuche mit Terrana-Fluorid-Kontakten wurden fortgesetzt. Kontakte, mit denen in den orientierenden Versuchen in 10 cem-Bleibedöfen gute Ergebnisse erhalten worden waren, wurden in den normalen 50 cem-Öfen eingehend geprüft. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen auf Grund der Versuche in den 10 cem-Öfen.

3) Neue Reagierungskontakte.

Die Versuche mit Terrana-Fluorid-Kontakten wurden fortgesetzt. Kontakte, mit denen in den orientierenden Versuchen in 10 ccm-Bleibedöfen gute Ergebnisse erhalten worden waren, wurden in den normalen 50 ccm-Öfen eingehend geprüft. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen auf Grund der Versuche in den 10 ccm-Öfen.

4) Neue Aromatisierungskontakte bei 250 atü.

Mit einem Tonerde-Kieselsäurekontakt (8081) wurde ein Dauerversuch durchgeführt. Der Kontakt zeigte während der Dauer von 550 Betriebsstunden kein Abklingen. Es wurde ein Benzin mit 50 Gew.-% Aromaten bei einer Durchschnittsleistung von 0,30 erhalten. Die Vergasung war mit 32 % sehr hoch. Das Benzin hatte 40 % bis 100° siedende Anteile.

Ähnliche Versuchsergebnisse wurden mit einem Tonerde-Terrana-Kontakt erhalten. Die Vergasung betrug hierbei 27,5 %. Die systematischen Versuche im 25 cm Bleibadöfen wurden fortgesetzt.

5) Versuche zum Vergleich Hydrieren-Kracken.

Es wurden systematische Versuche begonnen, um die Frage zu klären, welchen Einfluss der Gesamtdruck, der Wasserstoffdruck und der Produktpartialdruck bei gleichartigen Kontakten bzw. Trägern auf die Klopfestigkeit der einzelnen Benzinfraktionen bzw. der Restbensine daraus ausübt. Als Produkte werden verwendet:

- 1) das paraffinbasierte Bruchsaler Erdöl-Mittelöl
- 2) das gemischtbasierte Reitbrook-Erdöl-Mittelöl
- 3) als Typ eines naphthenischen Mittelöls 7846-W-250-
verhydriertes Steinkohleverff. Mittelöl.

Als Katalysatoren bzw. Träger werden verwendet:

- 1) natürliche Bleicherde (Terrana), HF-behandelt,
- 2) synthetisches Al-Silicat
- 3) synthetische Terrana.

Die Versuche werden

- 1) bei 250 at mit Wolfram oder Molybdän,
auf dem Träger ohne Kontaktabklingen
- 2) bei 250 at mit W- und Mo-freien Kontakten mit
abklingendem Kontakt und Regeneration,
- 3) bei 600 at ohne Kontaktabklingen ausgeführt.

Um den direkten Anschluss an die katalyt. Crackversuche zu bekommen, ist ein 3 l-Ofen in Betrieb genommen worden, der von Null bis 300 atü gefahren werden kann.

Von den bisher vorliegenden Ergebnissen ist zu erwähnen, dass sowohl bei Erdöl- wie bei Steinkohleprodukt die Oktanzahl der oberen Benzinfraktionen bei der Fahrweise mit Crack-Kontakt unter Wasserstoffdruck wesentlich besser sind als bei den 6434-Bensinen, aber noch wesentlich schlechter als bei den Crackbensinen. Wieweit dies auf die relativ hohen Aromatenkonzentrationen in diesen Fraktionen und wieweit auf „Isomerisierung“ zurückzuführen ist, werden erst die noch nicht vorliegenden Untersuchungen der Restbensine zeigen.

6) Benzinierung der B-Mittelöle vom Grossversuch Ka 501.

Das aus Geisenberger S-Mittelöl erhaltene 8376-B-Mittelöl mit AP 49,5 und das aus K 1342-S-Mittelöl von Ka 804 erhaltene 8376 B-Mittelöl mit AP. 49 liessen sich sehr gut bzw. gut benzinieren. Die Versuche wurden bereits abgeschlossen.

7) Benzinierung von B-Mittelölen der 50 at-Erdölspaltung.

Wir erhielten von Dr. Donath je ein H_2SO_4 gewaschenes 50 at-B-Mittelöl aus Bruchsaler Schweröl und aus Reitbrook-a-Mittelöl zur Feststellung der Benzinierbarkeit. Es handelt sich also im ersten Fall um ein aus Schweröl durch Spaltung gebildetes Mittelöl, im zweiten Fall um einen bei der Mittelölspaltung verbliebenen Rückstand. Vom zweiten Produkt war nur wenig vorhanden, so dass der Versuch nach 60 Stunden beendet werden musste. Beide Produkte liessen sich gut spalten. Beim Cracken soll ein Unterschied bestehen in dem Sinne, dass der Rückstand schlechter zu spalten ist als neugebildetes Mittelöl. Bei der Hydrierung war ein solcher Unterschied bisher nicht feststellbar.

8) Cyclohexanherstellung aus Benzol für Dr. Seidel. Lu.

Benzol wurde über Kontakt 6718 oder 8376 bei 250 at und 15-16 Mo mit Durchsatz 0,5 anhydriert. Das Anfallprodukt enthielt jeweils weniger als 1 % Aromaten und praktisch kein Methylcyclopentan. In allen seinen Eigenschaften entsprach es den An-

8) Cyclohexanherstellung aus Benzol für Dr. Seidel, Lu.

Benzol wurde über Kontakt 6718 oder 8376 bei 250 at und 15-16 Mo mit Durchsatz 0,5 aufhydriert. Das Anfallprodukt enthielt jeweils weniger als 1 % Aromaten und praktisch kein Methylcyclopentan. In allen seinen Eigenschaften entsprach es den Anforderungen für reines Cyclohexan. Bei Durchsatz 1,0 war die hohe Wärmetönung störend.

9) Hydrierung von Polymerbenzin für Dr. Schütze, Op. 140.

Einige Proben Polymerbenzin mit Bromzahlen über 50 wurden bei 250 at H_2 und 12,5 MV über Kontakt 6718 auf Bromzahl unter 0,1 hydriert. Der Kontakt arbeitet ohne Abklingen.

10) Einsatz des Kontaktes 7846 W 250 für T.H. Verfahren.

Nachdem sich Kat. 7846 W 250 bei Deubener Teer gut bewährt hatte, sollte versucht werden, den schwerer verarbeitbaren Hirschfelder Teer über diesen Kontakt aufzuhydrieren. Nach einer kurzen Anfahrperiode mit Deubener Teer allein, wobei ein fast weisses Produkt anfiel, wurde kurze Zeit mit einer Mischung 80 : 20 und später 65 : 35 gefahren. Das Anfallprodukt war hierbei hellgelb bis gelbgrau und hatte während einer Woche ein konstantes spez. Gewicht von 0,820/50°. Seit einigen Tagen läuft der Versuch mit gleichen Teilen Deubener und Hirschfelder Teer. Das spez. Gewicht stieg allmählich auf 0,830 und das Anfallprodukt sieht gelb aus. Auffallend ist, dass in gewissen Abständen mit dem Produkt grössere Mengen Eisensulfid anfallen, was wohl auf im Einspritzprodukt gelöstes Eisenphenolat zurückgeführt werden kann, das im Hirschfelder Teer, infolge seines hohen Phenolgehaltes in verstärkter Masse vorhanden ist.

10) Einsatz des Kontaktes 7846 W 250 für T.H. Verfahren.

Nachdem sich Kat. 7846 W 250 bei Deubener Teer gut bewährt hatte, sollte versucht werden, den schwerer verarbeitbaren Hirschfelder Teer über diesen Kontakt aufzuhydrieren. Nach einer kurzen Anfahrperiode mit Deubener Teer allein, wobei ein fast weisses Produkt anfiel, wurde kurze Zeit mit einer Mischung 80 : 20 und später 65 : 35 gefahren. Das Anfallprodukt war hierbei hellgelb bis gelbgrau und hatte während einer Woche ein konstantes spez. Gewicht von 0,820/50°. Seit einigen Tagen läuft der Versuch mit gleichen Teilen Deubener und Hirschfelder Teer. Das spez. Gewicht stieg allmählich auf 0,830 und das Anfallprodukt sieht gelb aus. Auffallend ist, dass in gewissen Abständen mit dem Produkt grössere Mengen Eisensulfid anfallen, was wohl auf im Einspritzprodukt gelöstes Eisenphenolat zurückgeführt werden kann, das im Hirschfelder Teer, infolge seines hohen Phenolgehaltes im verstärkten Masse vorhanden ist.

11) Spaltung von Steinkohlen-Abstreifer-Schweröl über fest-angeordneten Kontakt.

Um zu klären, welche Unterschiede beim Fahren mit geschleuderter (coronenfreier) und ungeschleuderter Rückführung bestehen und ob das rückgeführte Coronen sich anreichert, wurde ein Versuch mit 8376 Körnung bei Durchsatz 0,5 und 22,5 MV gefahren. Während der ersten 2 Wochen lief der Ofen vollkommen konstant. Das Anfallprodukt hatte ca. 55 % - 350° und Anilin-punkt + 52°. Der Coronengehalt (unlöslicher Anteil) stieg von ca. 0,45 % im Verlauf von 2 Wochen auf 0,8 - 0,9 % und war dann etwa 4 Tage lang konstant. Das spez. Gewicht des Anfallproduktes stieg jedoch plötzlich sehr stark an und der Versuch wurde abgebrochen. Der Ausbau ergab, dass der Kontakt herausgespült war. Aufgrund dieses kurzen Versuches lässt sich nicht sagen, ob Coronen abgebaut wird. Es wurde daher ein neuer Versuch mit 8376 T-Pillen angefahren, bei dem laufend das Anfallprodukt auf Asche untersucht wird.

Bei 450 atm ist als Vergleich zum 5058 bei 450 atm mit Abstreifer-Schweröl von Scholven ebenfalls ein Ofen mit K 8376 T-Pillen angefahren.

12) Versuche in Drehautoklaven.

a) Fachverarbeitung.

Für die Verarbeitung von Pechen mit hohem Festgehalt, die selbst mit Grudimolybdänkontakt nur schwer zu verarbeiten sind, hat sich nach Versuchen im Autoklaven folgender Weg als aussichtsreich erwiesen:

Das Pech wird mit einer Fraktion 160 - 250^o aus Steinkohlensstreifer bei 400 bis 425^o und 300 atm Druck ohne Kontakt extrahiert. Bei einem Anreibe Verhältnis 1:1 und ca. 360 Ltr. Wasserstoff/kg Pech wurde ein bei 130^o gut filtrierbares Produkt erhalten. Versuche bei 600 atm zeigten, dass hierbei etwa 50 % höherer Durchsatz gefahren werden kann. 50 % des im Pech enthaltenen organ. Festen (mit Anreibeöl bestimmt) werden bei dieser Vorbehandlung abgebaut. Die Vergasung ist sehr gering und beträgt nur 1 - 2 % auf eingesetztes Pech. Das vom Extraktionsmittel befreite Filtrat hat praktisch kein Anreibeöl festes und wird sich nach den bisherigen Erfahrungen auch mit Eisenkontakten gut hydrieren lassen. Das eingesetzte Anreibeöl 160 - 250^o kann wieder verwendet werden.

b) Kohlehydrierung.

Die Versuche mit den Kohleproben aus Oberschlesien und Dombrova ergaben, dass die Kohleproben der Gruben Paris, Saturn, Blücherschichte, Demersmarck, Jawischowitz, Myslewitz, Kasimir (Redenflöz) und Oselads (Karolineflöz) etwa wie Benthengrube, Oselads (Fannyflöz), Saturn (Milewitz) und Charlottegrube etwa wie Heinitzgrube hydrierbar sind, während die Proben von Jupiter-, Römer-, Brzesce- und Oheingrube sich etwas ungünstiger verhalten dürften.

Vergleichsversuche Snax und Ohlor gegen Eisenkat. und Ohlor bei 350 atm zeigten bei Hydrierkohle und Anreibeöl von Schelven nur geringe Unterschiede. Sinn und Ohlor gibt etwas besseren Abbau, Schwefelchlorür anstelle von Ammonflorid etwas höhere Spaltung vor allem in der Benzinfraction. In Asphalt-

gehalt und Vergasung liegen die Zahlen innerhalb der Bestimmungsfehler gleich.

13) Verzeichnis der Zusammenstellungen.

| Nr. | Datum | Zeichen | Titel. |
|-----|----------|-------------|---|
| 1 | 28.10.41 | Gr. 19 4551 | Zur Anreibeblfrage bei der Druckextraktion von Steinkohle. |
| 2 | 5.11.41 | Tro 19 4911 | Prüfung des ausgebauten Kontaktes 7019 aus Grossversuch in Bülitz (Kammer 3). |
| 3 | 5.11.41 | Gth 19 5301 | Einfluss des Ni-Gehaltes auf Tonerde-W-Ni Vorhydrierkontakten. |
| 4 | 10.11.41 | Tro 19 5061 | Partieprüfung des Kontaktes 7019 für den Weiss-erdebetrieb. Pass 966 - 1005. |
| 5 | 10.11.41 | Gr. 19 5181 | Vergleich der Ölanbauten beim Schwelen und beim Druckaufschluss bei Ölschiefern. |
| 6 | 11.11.41 | Tro 19 5251 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Bülitz. W PR 4. Pass 1-14. Unterkorn. |

13) Verzeichnis der Zusammenstellungen.

| Nr. | Datum | Zeichen | Titel. |
|-----|----------|-------------|--|
| 1 | 28.10.41 | Gr. 19 4581 | Zur Anreibeillfrage bei der Druckextraktion von Steinkohle. |
| 2 | 5.11.41 | Tre 19 4911 | Prüfung des ausgebauten Kontaktes 7019 aus Grossversuch in Pölitz (Kammer 3). |
| 3 | 5.11.41 | Gth 19 5301 | Einfluss des Ni-Gehaltes auf Tonerde-W-Ni Vorhydrierkontakten. |
| 4 | 10.11.41 | Tre 19 5061 | Partieprüfung des Kontaktes 7019 für den Weisserdebetrieb. Fass 966 - 1005. |
| 5 | 10.11.41 | Gr. 19 5181 | Vergleich der Ölausbeuten beim Schwelen und beim Druckaufschluss bei Ölschiefern. |
| 6 | 11.11.41 | Tre 19 5251 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pölitz, W Pö 4, Fass 1-14, Unterkorn. |
| 7 | 14.11.41 | Tre 19 5451 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pölitz, W Pö 5 und W Pö 6, Fass 15-40 und Fass 41-60. |
| 8 | 14.11.41 | Gth 19 5491 | 2-Stufen-300 at-Gasphase-Benzine aus verschiedenen Rohstoffen und mit verschiedenen Vorhydrierkontakten. |
| 9 | 17.11.41 | Gth 19 5571 | 6434-Kontaktprüfungen für den Weisserdebetrieb. |
| 10 | 19.11.41 | Gth 19 5601 | Di-Isop-Butylenhydrierung über verdünnten Kontakt und bei niederen Drucken. |
| 11 | 25.11.41 | Tre 19 5721 | Tabellarische Übersicht der wichtigsten Versuchsergebnisse, erhalten bei der Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pölitz. |
| 12 | 25.11.41 | Tre 19 5731 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pölitz, W Pö 7 und W Pö 8, Fass 61-100. |
| 13 | 25.11.41 | Gr 19 5741 | Hydrierversuche mit alten Kohlen in Drehautoklaven bei 600 atm. |
| 14 | 26.11.41 | Ro 19 5941 | Benzolierung von Bruchsaler Gasöl bei 200 at mit 300 at-Aromatisierungskontakten (L-Benzin) |
| 15 | 27.11.41 | Tre 19 5851 | Prüfung neuer Aromatisierungskontakte in 25 cm Bleibässen bei 250 at. Mitteilung I: Der Einfluss von Mg WO ₄ . |
| 16 | 27.11.41 | Gth 19 5901 | 5058-Kontaktprüfungen für den Weisserdebetrieb. |
| 17 | 27.11.41 | Gth 19 5891 | Einsatz des Tonerde W-Ni-Vorhydrierkontaktes 8576 - 7846 W 250 für Schelvenner a-Mittelöle. |
| 18 | 28.11.41 | Gth 19 5881 | Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontaktes 8576 - 7846 W 250 für Braunkohleverflüssigung Louisa. |

13) Verzeichnis der Zusammenstellungen.

| Nr. | Datum | Zeichen | Titel. |
|-----|----------|-------------|--|
| 1 | 28.10.41 | Gr. 19 4581 | Zur Anreibeillfrage bei der Druckextraktion von Steinkohle. |
| 2 | 5.11.41 | Tre 19 4911 | Prüfung des ausgebauten Kontaktes 7019 aus Grossversuch in Pölitz (Kammer 3). |
| 3 | 5.11.41 | Gth 19 5301 | Einfluss des Ni-Gehaltes auf Tonerde-W-Ni Vorhydrierkontakten. |
| 4 | 10.11.41 | Tre 19 5061 | Partieprüfung des Kontaktes 7019 für den Weisserdebetrieb. Fass 966 - 1005. |
| 5 | 10.11.41 | Gr. 19 5181 | Vergleich der Ölausbeuten beim Schwelen und beim Druckaufschluss bei Ölschiefern. |
| 6 | 11.11.41 | Tre 19 5251 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pölitz, W Pö 4, Fass 1-14, Unterkorn. |
| 7 | 14.11.41 | Tre 19 5451 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pölitz, W Pö 5 und W Pö 6, Fass 15-40 und Fass 41-60. |
| 8 | 14.11.41 | Gth 19 5491 | 2-Stufen-300 at-Gasphase-Benzine aus verschiedenen Rohstoffen und mit verschiedenen Vorhydrierkontakten. |
| 9 | 17.11.41 | Gth 19 5571 | 6434-Kontaktprüfungen für den Weisserdebetrieb. |
| 10 | 19.11.41 | Gth 19 5601 | Di-Isop-Butylenhydrierung über verdünnten Kontakt und bei niederen Drucken. |
| 11 | 25.11.41 | Tre 19 5721 | Tabellarische Übersicht der wichtigsten Versuchsergebnisse, erhalten bei der Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pölitz. |
| 12 | 25.11.41 | Tre 19 5731 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pölitz, W Pö 7 und W Pö 8, Fass 61-100. |
| 13 | 25.11.41 | Gr 19 5741 | Hydrierversuche mit alten Kohlen in Drehautoklaven bei 600 atm. |

13) Verzeichnis der Zusammenstellungen.

| Nr. | Datum | Zeichen | Titel. |
|-----|----------|-------------|---|
| 1 | 28.10.41 | Gr. 19 4581 | Zur Anreibeelfrage bei der Druckextraktion von Steinkohle. |
| 2 | 5.11.41 | Tre 19 4911 | Prüfung des ausgebauten Kontaktes 7019 aus Grossversuch in Pöhlitz (Kammer 3). |
| 3 | 5.11.41 | Gth 19 5301 | Einfluss des Ni-Gehaltes auf Tonerde-W-Ni Vorhydrierkontakten. |
| 4 | 10.11.41 | Tre 19 5061 | Partisprüfung des Kontaktes 7019 für den Weisserdebetrieb. Pass 966 - 1005. |
| 5 | 10.11.41 | Gr. 19 5181 | Vergleich der Clausbeuten beim Schwelen und beim Druckaufschluss bei Ölschiefern. |
| 6 | 11.11.41 | Tre 19 5351 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pöhlitz, W Pö 4, Pass 1-14, Unterkorn. |
| 7 | 14.11.41 | Tre 19 5481 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pöhlitz, W Pö 5 und W Pö 6, Pass 15-40 und Pass 41-60. |
| 8 | 14.11.41 | Gth 19 5491 | 2-Stufen-300 at-Gasphase-Benzine aus verschiedenen Rohstoffen und mit verschiedenen Vorhydrierkontakten. |
| 9 | 17.11.41 | Gth 19 5571 | 6454-Kontaktprüfungen für den Weisserdebetrieb. |
| 10 | 19.11.41 | Gth 19 5601 | Di-Isobutylendehydrierung über verdünnten Kontakt und bei niederen Drucken. |
| 11 | 25.11.41 | Tre 19 5721 | Tabellarische Übersicht der wichtigsten Versuchsergebnisse, erhalten bei der Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pöhlitz. |
| 12 | 25.11.41 | Tre 19 5731 | Prüfung des Kontaktes 7019 aus der Produktion Pöhlitz, W Pö 7 und W Pö 8, Pass 61-100. |
| 13 | 25.11.41 | Gr 19 5741 | Hydrierversuche mit alten Kohlen in Drehautoklaven bei 600 atm. |
| 14 | 26.11.41 | Ro 19 5941 | Benzinierung von Bruchsaler Gasöl bei 200 at mit 300 at-Aromatisierungskontakten (L-Benzin) |
| 15 | 27.11.41 | Tre 19 5851 | Prüfung neuer Aromatisierungskontakte in 25 cm Bleibecken bei 250 at. Mitteilung XI: Der Einfluss von Mg WO ₄ . |
| 16 | 27.11.41 | Gth 19 5901 | 3056-Kontaktprüfungen für den Weisserdebetrieb. |
| 17 | 27.11.41 | Gth 19 5891 | Einsetz des Tonerde W-Ni-Vorhydrierkontaktes 8376 - 7846 W 250 für Schelwener a-Mittelöle. |
| 18 | 28.11.41 | Gth 19 5881 | Einsetz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontaktes 8376 - 7846 W 250 für Braunkohleverflüssigung Leuna. |

Versuche zur Schmierölverbesserung mit Kontakt 8376
im 1 Ltr.-Ofen. Vergleich mit Kontakt 5058.

Zusammenfassung.

Mit dem verdünnten Vorhydrierungskontakt 8376 (Tonerde-Wolfram-Nickel), der zur Zeit schon in technischen Maßstab hergestellt wird, wurden im 1 Ltr.-Ofen Versuche zur Schmierölverbesserung bei 600 atm durchgeführt. Einige Vergleichsversuche werden bei 230 atm sowie mit dem früher für Schmierölverbesserung verwendeten Kontakt 5058 bei 600 und 230 atm angestellt. Der verdünnte Kontakt liefert bessere Ergebnisse als K 5058.

Versuche mit einem entparaffinierten Propanraffinat aus Kraluper Rohöltopfdruckstand von V.I. 63 mit K 8376 bei 600 atm ergaben, daß bei 21 mV ein Flugmotorenöl von V.I. 96, Viskosität 3⁰S bei 99° und Flammpunkt 290° mit 30 % Ausbeute (4 % bezogen auf Rohöl) erhalten werden konnte. Der nicht ganz ausreichende Stockpunkt von -11° könnte durch geringen Parafflowsatz oder durch nochmalige teilweise Entparaffinierung auf die verlangte Temperatur von mindestens -15° gebracht werden. Der Kokstest war mit 0,5 % etwas hoch (verlangt wird unter 0,3 %). An Stelle dieses Flugmotorenöls kann auch mit 56 % Ausbeute ein Verdünnungsöl erzeugt werden mit V.I. 94, Viskosität 1,75⁰S bei 99°, Flammpunkt 222°, Kokstest 0,17 %, Stockpunkt -4°.

Versuche mit entparaffinierten Propanraffinat aus P 189 - Tarrückstand von V.I. 59 ergaben sehr ähnliche Zahlen. Der Kokstest war in diesem Falle in Ordnung, der Stockpunkt lag bei -6°. Es wurde eine größere Probe Flugmotorenöl (ca. 50 Ltr.) von V.I. 94 für einen Moterversuch in Oppau hergestellt. Bei 230 atm scheint der Kontakt nach dem nicht ganz sicheren Ergebnis einer nur 1-tägigen Fahrperiode schon bei 0,5 mV tieferer Ofentemperatur mindestens die gleichen Ergebnisse zu liefern. Kontakt 5058 arbeitet schon bei 2 mV tieferer Temperatur, wobei er aber stärker arbeitet, sodaß auf gleichen V.I. bezogen die Ausbeuten wesentlich schlechter sind als bei K 8376 (z.B. für V.I. 83 51% Ausbeute

gegenüber 70 %). Die Qualität ist in beiden Fällen die gleiche.

Versuche mit deutschem Maschinenöl von V.I. 20: Aus dem Ofen-
anfall wurden Schmieröle mit gleichem Flammpunkt herausgeschnitten.
K 8376 hatte bei 19,5 mV eine ähnliche Hydrier- und Spaltwirkung
wie Kontakt 5058 bei 16 mV, ergab dabei aber bei gleicher Ausbeute
ein Schmieröl von besseren V.I. (63 gegen 54), aber etwas geringere
Viskosität (1,6^{oB} bei 99° gegen 1,7^{oB}). Mit beiden Kontakten war bei
250 atm Ausbeute und V.I. etwas schlechter als bei 600 atm und
gleicher Temperatur.

Zu den Versuchen wurden 2 verschiedene Proben von K 8376 ver-
wendet. Die erste (10 mm-Pillen, Schüttgewicht 0,75) ergab beim
Ausbau sehr viele halbe Pillen, bei der 2. (hergestellt aus 8376-
Abfall durch nochmaliges Pillen und Schwefeln, T-Pillen, Schüttge-
wicht 0,90) war der Ausbaubefund befriedigend. Letzterer Kontakt
erforderte 0,5 - 1 mV höhere Temperatur und gab dabei einen erheb-
lich besseren Kokstest bei sonst praktisch gleichen Zahlen wie der
erste Kontakt.

Die Versuche.

Mit dem neuen verdünnten Vorhydrierungskontakt 8376 (aktive
Tonerde, 250 g/Ltr. WO₃, 45 g/Ltr. Ni₂O₃ geschwefelt) wurden im
1 Ltr.-Ofen (303/II) Versuche zur Schmierölverbesserung bei 600 atm
und 250 atm durchgeführt. Gleichzeitig wurden Vergleichsversuche
mit dem früher hierzu verwendeten Kontakt 5058 durchgeführt. Als
Ausgangsmaterial wurden 2 ^{entparaffinierte} Propanraffinate aus deutschen und rumi-
nischen Erdölrückständen verwendet und zwar ein Raffinat aus
Elverather Rohöl-Vakuumrückstand vom V.I. 59 und ein Raffinat aus
Kraluper Rohöl-Topprückstand vom V.I. 63; aus diesen beiden hoch-
viskosen Schmierölen sollten Flugsterenöle vom V.I. ca. 100 und
einer Viskosität von 3^{oB} bei 100° sowie Verdünnungsöle mit einer
Viskosität von 6-7^{oB} bei 50° und V.I. 85 - 95 hergestellt werden.
Zum Anschluss an frühere Versuche und zum genaueren Vergleich der
beiden Kontakte wurden ferner Versuche mit deutschem Maschinenöl
(P 1201) durchgeführt. Die Untersuchungen der Ausgangsöl sowie
deren Vorgeschichte sind in Tabelle 1 angegeben. In Tabelle 2

sind die im Laufe der Versuche unter variierten Bedingungen ausgeführten Schmierölanalysen zusammengestellt. Kurvenblatt 1 enthält ^{die für} die verschiedenen Ausgangsöle gefundenen Viskositätsindex-Ausbeute-Relationen aufgetragen, in weiteren Kurvenblättern (2-4) für jedes der Öle Schmierölausbeute, Viskosität, V.I. sowie einige weitere Schmieröleigenschaften in Abhängigkeit vom spezifischen Gewicht des Gesamtanfalles.

Ergebnisse mit getropptem Propanraffinat aus Kraluper
Bohöl-Topprückstand.

Mit diesem Öl wurden nur Versuche mit Kontakt 8376 und zwar nur bei einem Druck von 600 atm durchgeführt (sonstige Fahrbedingungen vergl. Tab. 2). Bei 21 mV Ofentemperatur wird mit 30% Ausbeute ein Schmieröl (Vakuurrückstand $> 310^{\circ}/20$ mm Hg) mit V.I. 96, Viskosität bei 38°C $39,0^{\circ}\text{E}$ und bei 99°C $3,08^{\circ}\text{E}$, Flammpunkt 290° erhalten, das einen allerdings etwas zu hohen Kokstest (0,5 % gegenüber 1,8 % im Ausgangsöl) und etwas zu hohen Stockpunkt (-11°) aufwies. Der Stockpunkt könnte durch geringen Parafflowzusatz oder durch Entparaffinierung auf die verlangte Temperatur von -13° gesenkt werden. Als Verdünnungsöl wurde unter gleichen Fahrbedingungen ein Vakuurrückstand $> 250^{\circ}$ mit 56 % Ausbeute erhalten, der folgende Eigenschaften aufwies: V.I. 94, Viskositäten bei 38°C $9,9^{\circ}\text{E}$, bei 50°C 6°E , bei 99°C $1,75^{\circ}\text{E}$, Flammpunkt 222° , Kokstest 0,17 %, Stockpunkt -4° (etwas zu hoch). Die bei niedrigerer Ofentemperatur erhaltenen Ergebnisse sind Tabelle 2 und Kurvenblatt 2 zu entnehmen. Es sei nun darauf hingewiesen, daß mit zunehmender Aufhydrierung (= V.I.-Verbesserung des Vakuurrückstandes) der Stockpunkt des Rückstandes ansteigt und der Kokstest nach anfänglicher starker Erniedrigung nur noch wenig zurückgeht.

Ergebnisse mit Propanraffinat aus P 189-Topprückstand.

Es wurden Versuche mit Kontakt 8376 bei 600 und 230 atm sowie mit Kontakt 5058 bei 600 atm ausgeführt. Mit Kontakt 8376 bei 600 atm wurde längere Zeit gefahren, um eine größere Menge Flugmotorenöl für einen Motorversuch in Oppau herzustellen. Während dieses Dauer Versuches wurden folgende Beobachtungen gemacht: Vorübergehender Zusatz von 0,5 % O_2 (3 Tage lang zugesetzt)

brachte keine merkliche Änderung. Bei konstant gehaltener Ofentemperatur schwankte das spezifische Gewicht des Ofenanzalles bisweilen stärker (Schwankungen der Kontaktaktivität ?), sodass zur Konstanthaltung des spezifischen Gewichtes die Temperatur um mehrere Zehntel mV korrigiert werden mußte. Nach 3-wöchentlicher Betriebszeit mußte der Kontakt wegen einer Schädigung seiner Aktivität, die er bei einer Betriebsstörung (Verstopfung der Ausgangsleitung) erlitten hatte, ausgebaut werden. Bald nach dem Neueinbau mußte der Ofen wegen Undichtigkeit an der druckfesten Hülse erneut ausgebaut werden. Von diesem Einbau sind in Tabelle 2 keine Zahlen angegeben. Es wurde nunmehr 1 Ltr. Kontakt gegen vorher 0,5 Ltr. eingebaut. Dieser Kontakt unterschied sich in der Herstellung von dem ersten dadurch, daß er aus 8376-Abfall durch nochmaliges Pillen und Schwefeln hergestellt war. Er hatte etwas höheres Schüttgewicht und erforderte etwa 1 mV höhere Temperatur zur Erzielung der gleichen V.I.-Verbesserung. V.I.-Ausbeute-Relation und Schmieröleigenschaften waren die gleichen wie bei dem 1. Kontakt mit Ausnahme allein des Kontaktes, der bei der höheren Temperatur erheblich besser war (0,05 gegen etwa 0,3 %). Die Kontaktausbauten ergaben bei den beiden Proben 1. Herstellungsart sehr viele halbe Pillen, während der ausgebauter Kontakt 2. Herstellungsart befriedigend war.

Mit 27 - 30 % Ausbeute wurde ein Schmieröl vom V.I. 94 - 96 erhalten (Vakuumrückstand >325°/20 mm) mit Viskosität bei 38° 39-40°E und bei 99° 3,0-3,1°E, mit Flammpunkt 280-290°, gutem Kokstest (0,2%), aber etwas zu hohem Stockpunkt (-5 bis -6°). Abhängigkeit des Stockpunktes und Kokstestes vom Aufhydrierungsgrad sind ähnlich wie bei dem Propanraffinat aus Kraluper-Öl.

Ein Verdünnungsöl mit V.I. 88 konnte mit 65 % Ausbeute aus dem Ofenanzahl herausgeschnitten werden (Rückstand >245°/20 mm). Es hatte Viskosität bei 38° 15°E und bei 99° 2°E, Flammpunkt 230°, Kokstest 0,1%, Stockpunkt + 1° (!). Die Viskosität dieses Öles war bei 50° möglicherweise etwas zu hoch (ca. 8°E).

Der Vorlauf vor dem Verdünnungsöl wäre als Gasöl zu verwenden, er hatte folgende Eigenschaften:

| | |
|-----------------------|----------|
| Fraktion - 255°/20 mm | = 40 % |
| Farbe | gelblich |
| Spez. Gewicht/20° | 0,832 |
| A.P. | + 84 |

| | |
|---------------------|-----|
| Gew.-Engler: Beginn | 174 |
| % - 200° | 5 |
| % - 250° | 24 |
| % - 300° | 45 |
| % - 325° | 59 |
| % - 350° | 74 |

Die Zwischenfraktion zwischen Vorlauf und Flugmotoröl wäre als Verdünnungsöl zu wenig viskos (7,3°E bei 38°).

Nach Abschluß des Dauerversuches wurde mit dem 3. Kontakteinbau 8376 noch etwa 1 Tag lang bei 230 atm gefahren. Zur Erzielung gleichen spezifischen Gewichtes des Anfallproduktes konnte hierbei die Ofentemperatur bemerkenswerterweise etwa 0,5 mV niedriger gehalten werden als bei 600 atm, wobei bei gleichem spezifischen Gewicht des Anfalles das 230 atm-Produkt sogar noch etwas stärker aufhydriert und gespalten war. Die untersuchte 230-atm-Probe war daher zu stark gespalten, sodass eine Viskosität von 3°E bei 99° nicht mehr eingestellt werden konnte. Als Vakuumrückstand >330°/14 mm wurde mit nur 23 % Ausbeute ein Schmieröl von folgenden Eigenschaften herausgeschnitten: V.I. 104 (!), Viskosität bei 38° 28,3°E und bei 99° 2,7°E, Flammpunkt 292°, Kokstest 0,05%, Stockpunkt 0° (!). Dieser Befund, nach welchem die 230-atm-Fahrweise vorteilhafter als die 600-atm-Fahrweise erscheinen könnte, ist aber mit einem gewissen Vorbehalt anzusehen, da er nur durch einen 1-tägigen Versuch und eine einzige Produktuntersuchung belegt ist und da bei Versuchen mit P 1201 die Ergebnisse in umgekehrter Richtung deuten.

Kontakt 5058 ergab bei 600 atm schon bei 2 mV tieferer Temperatur (unter 19 mV) gleiches spez. Gewicht des Anfallproduktes wie K 8376. Die Produktuntersuchung zeigt aber, daß K 5058 wesentlich ungünstiger arbeitet; er spaltet stärker, sodass die Ausbeute an Schmieröl von gleicher Viskosität und gleichem V.I. schlechter wird (vgl. die folgende Gegenüberstellung). Die Qualität ist im übrigen praktisch die gleiche.

Erzielung gleichen spezifischen Gewichtes des Anfallproduktes konnte hierbei die Ofentemperatur bemerkenswerterweise etwa 0,5 mV niedriger gehalten werden als bei 600 atm, wobei bei gleichem spezifischen Gewicht des Anfalles das 230 atm-Produkt sogar noch etwas stärker aufhydriert und gespalten war. Die untersuchte 230-atm-Probe war daher zu stark gespalten, sodaß eine Viskosität von 3^{0E} bei 99^{0C} nicht mehr eingestellt werden konnte. Als Vakuumrückstand >330⁰/14 mm wurde mit nur 23 % Ausbeute ein Schmieröl von folgenden Eigenschaften herausgeschnitten: V.I. 104 (1), Viskosität bei 38^{0C} 28,3^{0E} und bei 99^{0C} 2,7^{0E}, Flammpunkt 292⁰, Kokstest 0,06 %, Stockpunkt 0⁰ (1). Dieser Befund, nach welchem die 230-atm-Fahrweise vorteilhafter als die 600-atm-Fahrweise erscheinen könnte, ist aber mit einem gewissen Vorbehalt anzusehen, da er nur durch einen 1-tägigen Versuch und eine einzige Produktuntersuchung belegt ist und da bei Versuchen mit P 1201 die Ergebnisse in umgekehrter Richtung deuten.

Kontakt 5058 ergab bei 600 atm schon bei 2 mV tieferer Temperatur (unter 19 mV) gleiches spez. Gewicht des Anfallproduktes wie K 8376. Die Produktuntersuchung zeigt aber, daß K 5058 wesentlich ungünstiger arbeitet; er spaltet stärker, sodaß die Ausbeute an Schmieröl von gleicher Viskosität und gleichem V.I. schlechter wird (vgl. die folgende Gegenüberstellung). Die Qualität ist im übrigen praktisch die gleiche.

374

- 5 -

| | |
|----------------------|-----|
| Gew.-Engler: Beginn | 174 |
| % - 200 ⁰ | 5 |
| % - 250 ⁰ | 24 |
| % - 300 ⁰ | 45 |
| % - 325 ⁰ | 59 |
| % - 350 ⁰ | 74 |

Die Zwischenfraktion zwischen Vorlauf und Flugmotorenöl wäre als Verdünnungsöl zu wenig viskos (7,3^{0E} bei 38^{0C}).

Nach Abschluß des Dauerversuches wurde mit dem 3. Kontakt-einbau 8376 noch etwa 1 Tag lang bei 230 atm gefahren. Zur Erzielung gleichen spezifischen Gewichtes des Anfallproduktes konnte hierbei die Ofentemperatur bemerkenswerterweise etwa 0,5 mV niedriger gehalten werden als bei 600 atm, wobei bei gleichem spezifischen Gewicht des Anfalles das 230 atm-Produkt sogar noch etwas stärker aufhydriert und gespalten war. Die untersuchte 230-atm-Probe war daher zu stark gespalten, sodaß eine Viskosität von 3^{0E} bei 99^{0C} nicht mehr eingestellt werden konnte. Als Vakuumrückstand >330⁰/14 mm wurde mit nur 23 % Ausbeute ein Schmieröl von folgenden Eigenschaften herausgeschnitten: V.I. 104 (1), Viskosität bei 38^{0C} 28,3^{0E} und bei 99^{0C} 2,7^{0E}, Flammpunkt 292⁰, Kokstest 0,06 %, Stockpunkt 0⁰ (1). Dieser Befund, nach welchem die 230-atm-Fahrweise vorteilhafter als die 600-atm-Fahrweise erscheinen könnte, ist aber mit einem gewissen Vorbehalt anzusehen, da er nur durch einen 1-tägigen Versuch und eine einzige Produktuntersuchung belegt ist und da bei Versuchen mit P 1201 die Ergebnisse in umgekehrter Richtung deuten.

Kontakt 5058 ergab bei 600 atm schon bei 2 mV tieferer Temperatur (unter 19 mV) gleiches spez. Gewicht des Anfallproduktes wie K 8376. Die Produktuntersuchung zeigt aber, daß K 5058 wesentlich ungünstiger arbeitet; er spaltet stärker, sodaß die Ausbeute an Schmieröl von gleicher Viskosität und gleichem V.I. schlechter wird (vgl. die folgende Gegenüberstellung). Die Qualität ist im übrigen praktisch die gleiche.

375

- 6 -

| Kontakt | 5058 | 8376 |
|---|--------------------------|--------------------------|
| Temperatur mV | 19,0 | 20,0 |
| Anfall: spez. Gew. 20 ^{0C} | 0,857 | 0,884 |
| Gew.-Engler: 4-200⁰ | 19,1 | 2,8 |
| 4-350 ⁰ | 41,6 | 16,8 |
| Vakuumrückstand | >245 ⁰ /15 mm | >290 ⁰ /20 mm |
| Ausbeute | 51,2 | 70,0 |
| Spez. Gew./20 ^{0C} | 0,901 | 0,900 |
| A.P. | + 108 | + 110 |
| Stockpunkt | - 15 | - 9 |
| Flammpunkt | 247 | 269 |
| Brennpunkt | 302 | 325 |
| Kokstest | 0,45 | 0,44 |
| Viskosität bei 38 ^{0C} | 47,5 ^{0E} | 47,4 ^{0E} |

| | | |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Kontakt | 5058 | 8376 |
| Temperatur mV | 19,0 | 20,0 |
| Anfall: spez. Gew. 20° | 0,857 | 0,884 |
| Gew.-Engler: 4-200° | 19,1 | 2,8 |
| 4-350° | 41,6 | 16,8 |
| <u>Vakuumrückstand</u> | >245°/15 mm | >290°/20 mm |
| Ausbeute | 51,2 | 70,0 |
| Spez. Gew./20° | 0,901 | 0,900 |
| A.P. | + 108 | + 110 |
| Stoßpunkt | - 15 | - 9 |
| Flammpunkt | 247 | 269 |
| Brennpunkt | 302 | 325 |
| Kokstest | 0,45 | 0,44 |
| Viskosität bei 38° | 47,5°E | 47,4°E |
| 99° | 3,12°E | 3,12°E |
| V.I. | 83 | 83 |

Ergebnisse mit P 1201.

Bei diesen Versuchen, die nur zum Vergleich der beiden Kontakte 8376 und 5058 und zum Anschluß an frühere 5058-Versuche mit ähnlichen Produkten ausgeführt wurden, wurden aus den Anfallprodukten Vakuumrückstände mit etwa gleichem Flammpunkt (200°) herausgeschnitten. Die Ofentemperaturen waren dabei so eingestellt, daß die spezifischen Gewichte der mit beiden Kontakten 5058 und 8376 (2 x gepilt) erhaltenen Anfallprodukte etwa gleich waren. K 5058 arbeitete bei sehr viel tieferer Temperatur als K 8376 (16 mV gegenüber etwa 19,5 mV) und ergab bei etwa gleicher Ausbeute ein Schmieröl von schlechterem V.I. (bei 600 atm 54 gegenüber 63, bei 230 atm 46 gegen 60), aber höherer Viskosität (1,7°E bei 99° gegenüber 1,6°E bzw. 11,5°E bei 38° gegenüber 8,3°E). Bei gleicher Viskosität und gleichem V.I. wäre, wie sich aus dem Kurvenblatt IV entnehmen läßt, die Ausbeute bei Kontakt 8376 etwa 4-5 % besser als bei Kontakt 5058, sodaß der erstere Kontakt auch bei diesen niedrigviskosen Ausgangsöl eindeutig bessere Ergebnisse liefert.

Sowohl mit K 5058 als auch mit K 8376 wurden bei 230 atm etwas ungünstigere Ergebnisse erhalten als bei 600 atm (schlechtere Ausbeute, schlechterer V.I.). Die erhaltenen Schmieröle sind als gute leichte Maschinenöle anzusprechen.

Zu Beginn des 1. Versuches (K 8376 einmal gepillt) wurde ebenfalls kurzzeitig mit P 1201 gefahren (vgl. Tab. 2). Die hierbei bei 600 atm erhaltenen Zahlen sind ähnlicher denen, die später mit 5058 erhalten wurden, als denen mit K 8376 2. Herstellung. Insgesamt scheint der 2 x gepillte Kontakt 8376 gegenüber dem nur einmal gepillten folgende Vorteile aufzuweisen: Höhere Festigkeit, besseren Kokstest infolge höherer Dichtigkeit der Kontaktpillen oder möglicherweise auch infolge der höheren Betriebstemperatur, evtl. auch etwas bessere V.I.-Ausbeuterektion bei Verarbeitung von Ölen mit niedrigem V.I.

Gemeinsam mit
Dr. Donath
Schiffmann
Nennensmacher

gez. Reitz

Tabelle 1: Ausgangsöle.

| Bezeichnung | P 1201 v. 21.9.4
(Deutsches
Maschinenöl) | Propanraffinat
aus P 189 Topp-
rückstand v.
Dr. Fehrenbach
v. 22.9. | P 1492 v. 26.8.
(Propanraffinat
aus Topprück-
stand aus Kyalu-
öl Rumänien) |
|--------------------|--|---|---|
| * von Rohöl | | Vak.-Rokst. 28,1%
Propan-
entasph. 15,9%
Propan-
entparaff. 13,1% | Topprokst. 42,1%
Propan-
entasph. 38,3%
Propan-
entparaff. 20,4%
getoppt
(=P1492) 13,6% |
| Farbe | dunkelgrün | dunkelgrün | dunkelgrün |
| Spez. Gew./20° | 0,933 | 0,922/50° | 0,906/50° |
| Anilinpunkt | + 77,5 | + 87,5 | + 97 |
| Flammpunkt | 213 | 282 | 243 |
| Brennpunkt | 267 | 336 | 294 |
| Kokstest | 0,28 % | 1,7 % | 1,75 % |
| Viskosität bei 38° | 25,2°E | 58,2°E | 25,78°E |
| 99° | 2,05°E | 4,86°E | 3,08°E |
| V.I. | 20 | 59 | 63 |
| Elementaranalyse | | | |
| % C | | 86,44 | 87,02 |
| % H | | 11,96 | 12,15 |
| % O | | 1,45 | 0,27 |
| % N | | 0,15 | 0,22 |
| % S | | 1,0 | 0,36 |
| H disp. auf 100 G | | 13,52 | 13,82 |

Tat

378

| Frischöl | P 1201 | P 1492 | | P 189 Prop. Raff. | P 1201 | P 189 Prop. Raff. | | |
|-----------------------------------|-----------------|------------------|--|-------------------|--|-------------------|-----------------|---|
| Datum 1941/
Ofen 303/II | 20.9.
bo | 23.9.
bo | 24.9.
o | 9.11.
o | 17.11.
o | 18.11.
o | 19.11.
bo | P 189
Prop.
Raff.
Sammel-
produkt
2.10.-
16.11. |
| Betriebsstunden | 42 | 90 | 114 | 48 | 229 | 248 | 272 | |
| Kontakt | 8376 | Faß 4-7 | (500 | 8376 | Abfall 2 x | gepült Faß | 1-6 | 8376 |
| Druck | 600 | -- | -- | 600 | 230 | -- | 600 | 600 |
| Temperatur mV | 19,5 | 20 | 20,5 | 22,0 | 21,4 | 19,4 | 19,6 | -- |
| Durchsatz kg/
Ltr./Std. | 0,5 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| obm Gas/kg Öl | 2 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 2-3 |
| CS ₂ -Zusatz | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Abfall: Farbe | gelb | gelb-
braun | gelb-
braun | gelb-
lich | fast
farblos | farb-
los | farb-
los | gelb |
| Spez. Gew. /20° | 0,872 | 0,890 | 0,87 | 0,853 | 0,852 | 0,866 | 0,867 | 0,854 |
| Gew.-Engler:
Siedebeginn | 95 | 130 | 110 | 93 | 91 | 138 | 127 | 118 |
| % - 180 | 2,6 | 0,8 | 2,4 | 3,8 | 4,6 | 1,7 | 1,9 | 3,2 |
| % - 200 | 3,7 | 1,2 | 3,4 | 5,1 | 6,6 | 3,0 | 3,1 | 4,9 |
| % - 325 | 16,9 | 6,2 | 12,6 | 21,1 | 27,6 | 17,9 | 14,4 | 22,1 |
| % - 350 | 24,4 | 10,0 | 17,7 | 28,4 | 35,0 | 26,5 | 21,3 | 29,1 |
| Rückstand | >227°/
23 mm | >248°
(20 mm) | >248°
(20 mm) | >325°
(12mm) | >330°
(14mm) | >205°
(10mm) | >210°
(13mm) | >320
(14 mm) |
| Gew.% von An-
fall (=Ausbeute) | 73 | 84 | 73,2 | 27 | 23 | 72,3 | 75,5 | 30 |
| Farbe | gelb | grün | rotge | gelb | d'gelb | gelb | gelb | blau-
grün |
| Spez. Gew./20° | 0,887 | 0,878/ | 0,88 | 0,880 | 0,878 | 0,876 | 0,874 | 0,885 |
| Anilinpunkt °C | +99,5 | 50°
+108 | +111 | +127 | +125 | +105,5 | +108 | +124 |
| Stockpunkt " | -15 | -18 | -14 | - 5 | ± 0 | - 13 | - 13 | - 6 |
| Flammpunkt " | 202 | 232 | 225 | 282 | 292 | 200 | 200 | 286 |
| Brennpunkt " | 247 | 280 | -- | 332 | 333 | 242 | 238 | 335 |
| Kokstest % | 0,03 | 0,6 | 0,3 | 0,05 | 0,06 | 0 | 0 | 0,2 |
| Viskosität
bei 38° | 10,1°E | 26,9°E | 16,2°E | 38,8°E | 28,3°E | 8,30°E | 8,36°E | 40,26°E |
| 50° | -- | -- | 9,0 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 99° | 1,65°E | 2,33°E | 1,99 | 3,10°E | 2,74°E | 1,50°E | 1,60°E | 3,09°E |
| Viskositäts-
index | 53 | 73 | 84 | 96 | 104 | 60 | 63 | 94 |
| Bemerkungen | | | >31°
= 46°
42,9°
(38°)
3,06°
(99°
v.I.E. | | zu stark
gespal-
ten,
30°E/99°
wäre nur
mit sehr
geringer
Ausbeute
herzustel-
len | | | |

1) 1 Ltr. = 895g

| | >227°
23 mm | >248°
(20 mm) | >248°
(20 mm) | >325°
(12mm) | >330°
(14mm) | >205°
(10mm) | >210°
(13mm) | >320
(14 mm) |
|------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Rückstand | 24,4 | 10,0 | 17,7 | 28,4 | 35,0 | 26,5 | 21,3 | 29,1 |
| Gew.% von Anfall (-Ausbeute) | 73 | 84 | 73,2 | 27 | 23 | 72,3 | 75,5 | 30 |
| Farbe | gelb | grün | rotgelb | gelb | d'gelb | gelb | gelb | blau-grün |
| spez. Gew./20° | 0,887 | 0,878/50° | 0,88 | 0,880 | 0,878 | 0,876 | 0,874 | 0,885 |
| Anilinpunkt °C | +99,5 | +108 | +111 | +127 | +125 | +105,5 | +108 | +124 |
| Stockpunkt " | -15 | -18 | -14 | -5 | ± 0 | -13 | -13 | -6 |
| Flammpunkt " | 202 | 232 | 225 | 282 | 292 | 200 | 200 | 286 |
| Brennpunkt " | 247 | 280 | -- | 332 | 333 | 242 | 238 | 335 |
| Kokstest % | 0,03 | 0,6 | 0,3 | 0,05 | 0,06 | 0 | 0 | 0,2 |
| Viskosität bei 38° | 10,1°E | 26,9°E | 16,2°E | 38,8°E | 28,3°E | 8,30°E | 8,36°E | 40,26°E |
| bei 50° | -- | -- | 9,0 | -- | -- | -- | -- | -- |
| bei 99° | 1,65°E | 2,35°E | 1,99 | 3,10°E | 2,74°E | 1,50°E | 1,60°E | 3,09°E |
| Viskositätsindex | 53 | 73 | 84 | 96 | 104 | 60 | 63 | 94 |

Bemerkungen: zu stark gespalten, 30°E/99° wäre nur mit sehr geringer Ausbeute herzustellen

1) 1 ltr. = 895g

REINIGUNG

Tabelle 2: Schmieröluntersuchungen der Anfallpro

| Frischöl | P 1201 | | P 1492 | | P 189 Prop. Raff. | | | | 3.-8
Samm |
|------------------------------|----------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|
| | 20.9.
bo | 23.9.
bo | 24.9.
o | 24.9.
b | 25.9.
o | 2.10.
o | 3.10. o | | |
| Datum 1941/
Ofen 303/II | 42 | 90 | 114 | 103 | 138 | 306 | 330 | | |
| Betriebsstunden | | | | | | | | | |
| Kontakt | 8876 | PaB 4-7 | (500 ccm = 367 g) | | | | | | |
| Druck | 600 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| Temperatur mV | 19,5 | 20 | 20,5 | 21 | 20,5 | 20,7 | 20,4 | ~20 | |
| Durchsatz kg/
Ltr./Std. | 0,5 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| obm Gas/kg Öl | 2 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | |
| CS ₂ -Zusatz | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | seitw
0,4 | |
| Anfall: Farbe | gelb | gelb-braun | gelb-braun | gelb-braun | gelb-grün | gelb-grün | gelbgrün | gelbb | |
| Spez. Gew./20° | 0,872 | 0,890 | 0,872 | 0,846 | 0,870 | 0,850 | 0,856 | 0,86 | |
| Gew.-Engler:
Siedebeginn | 95 | 130 | 110 | 80 | 98 | 90 | 102 | 87 | |
| % - 180 | 2,6 | 0,8 | 2,4 | 4,8 | 2,7 | 5 | 4,6 | 4 | |
| % - 200 | 3,7 | 1,2 | 3,4 | 7,0 | 3,7 | 6,9 | 6,5 | 5 | |
| % - 325 | 16,9 | 6,2 | 12,6 | 26,4 | 14,0 | 25,0 | 22,5 | 19 | |
| % - 350 | 24,4 | 10,0 | 17,7 | 34,0 | 19,2 | 32,2 | 28,0 | 24 | |
| Rückstand | >227°
23 mm | >248°
(20 mm) | >248°
(20 mm) | >248°
(20mm) | >248°
(20mm) | >325°
(20mm) | >325°
(20mm) | >245°
(20mm) | >310
(20 |
| Gew.% von Anfall (-Ausbeute) | 73 | 84 | 73,2 | 56,2 | 72 | 29,2 | 33,7 | 65 | 42 |
| Farbe | gelb | grün | rotgelb | rot-gelb | rot-gelb | rot-gelb | rot-gelb | rot-gelb | Blau-grün |
| spez. Gew./20° | 0,887 | 0,878/50° | 0,884 | 0,871 | 0,886 | 0,886 | 0,888 | 0,878 | 0,89 |
| Anilinpunkt °C | +99,5 | +108 | +111,5 | +113,5 | +113 | +121,5 | +119,5 | +114 | +114 |
| Stockpunkt " | -15 | -18 | -14 | -4 | -4 | -6 | -5 | -11 | -6 |

ANFALL

Tabelle 2: Schmieröluntersuchungen der Anfallpro

| Frishöl | P 1201 | | P 1492 | | P 189 Prop. Raff. | | | | 3.-8. Samml. |
|-------------------------------|-------------|-------------|---|---|---|---|----------------------------|-----------------------------|--|
| | 20.9. bo | 23.9. bo | 24.9. o | 24.9. b | 25.9. o | 2.10. o | 3.10. o | 3.-8. Samml. | |
| Datum 1941/
Ofen 303/II | 42 | 90 | 114 | 103 | 138 | 306 | 330 | | |
| Betriebsstunden | 42 | 90 | 114 | 103 | 138 | 306 | 330 | | |
| Kontakt | 8575 | Faß 4-7 | (500 ccm = 367 g) | | | | | | |
| Druck | 600 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | |
| Temperatur mV | 19,5 | 20 | 20,5 | 21 | 20,5 | 20,7 | 20,4 | | ~20 |
| Durchsatz kg/
Ltr./Std. | 0,5 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | |
| cbm Gas/kg Öl | 2 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | |
| CS ₂ -Zusatz | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | |
| Anfall: Farbe | gelb | gelb-braun | gelb-braun | gelb-braun | gelb-grün | gelb-grün | gelbgrün | | gelb |
| Spez. Gew./20° | 0,872 | 0,890 | 0,872 | 0,846 | 0,870 | 0,850 | 0,856 | | 0,86 |
| Gew.-Engler: | | | | | | | | | |
| Siedebeginn | 95 | 130 | 110 | 80 | 98 | 90 | 102 | | 87 |
| % - 180 | 2,6 | 0,8 | 2,4 | 4,8 | 2,7 | 5 | 4,6 | | 4 |
| % - 200 | 3,7 | 1,2 | 3,4 | 7,0 | 3,7 | 6,9 | 6,5 | | 5 |
| % - 325 | 16,9 | 6,2 | 12,6 | 26,4 | 14,0 | 25,0 | 22,5 | | 19 |
| % - 350 | 24,4 | 10,0 | 17,7 | 34,0 | 19,2 | 32,2 | 28,0 | | 24 |
| Rückstand | >227°/23 mm | >246°/20 mm | >248°/20 mm | >248°/20 mm | >248°/20 mm | >325°/20 mm | >325°/20 mm | >245°/20 mm | >310°/20 mm |
| Gew. % vom Anfall (=Ausbeute) | 73 | 84 | 73,2 | 56,2 | 72 | 29,2 | 33,7 | 65 | 42 |
| Farbe | gelb | grün | rotgelb | rotgelb | rotgelb | rotgelb | rotgelb | rotgelb | blaugrün |
| Spez. Gew./20° | 0,887 | 0,878 | 0,884 | 0,871 | 0,886 | 0,886 | 0,888 | 0,878 | 0,89 |
| Anilinpunkt °C | +99,5 | +108 | +111,5 | +113,5 | +113 | +121,5 | +119,5 | +114 | +114 |
| Stockpunkt " | -15 | -18 | -14 | -4 | -4 | -6 | -5 | +1 | -6 |
| Flammpunkt " | 202 | 232 | 225 | 222 | 233 | 287 | 282 | 230 | 280 |
| Brennpunkt " | 247 | 280 | --- | --- | 288 | 342 | 337 | 282 | 330 |
| Kokstest % | 0,03 | 0,6 | 0,3 | 0,17 | 0,17 | 0,30 | 0,28 | 0,10 | 0,43 |
| Viskosität bei 38° | 10,1°E | 26,9°E | 16,2°E | 9,9°E | 22,3°E | 39,04°E | 39,8°E | 14,9°E | 40,5°E |
| 50° | --- | --- | 9,0°E | 5,0°E | --- | --- | --- | --- | --- |
| 99° | 1,65°E | 2,33°E | 1,99°E | 1,75°E | 2,22°E | 3,08°E | 3,02°E | 1,96°E | 3,01°E |
| Viskositätsindex | 53 | 73 | 84 | 94 | 80 | 96 | 94 | 88 | 90 |
| Bemerkungen | | | >310° = 46,7%
42,9°E (38°)
3,06°E (99°) | >330° = 30,7%
39,0°E (38°)
3,08°E (99°) | >315° = 50,7%
41,8°E (38°)
3,00°E (99°) | -255° = 41,2%
evtl. Gasöl
255-325° = 24,2%
als Verdünnungsöl su wenig viskos | Als Flugmotorenöl geeignet | Als Verdünnungsöl su viskos | -255° = 35,7%
evt. Gasöl
255-310° = 17,5%
als Verdünnungsöl su wenig viskos |

1) 1 Ltr. = 895g

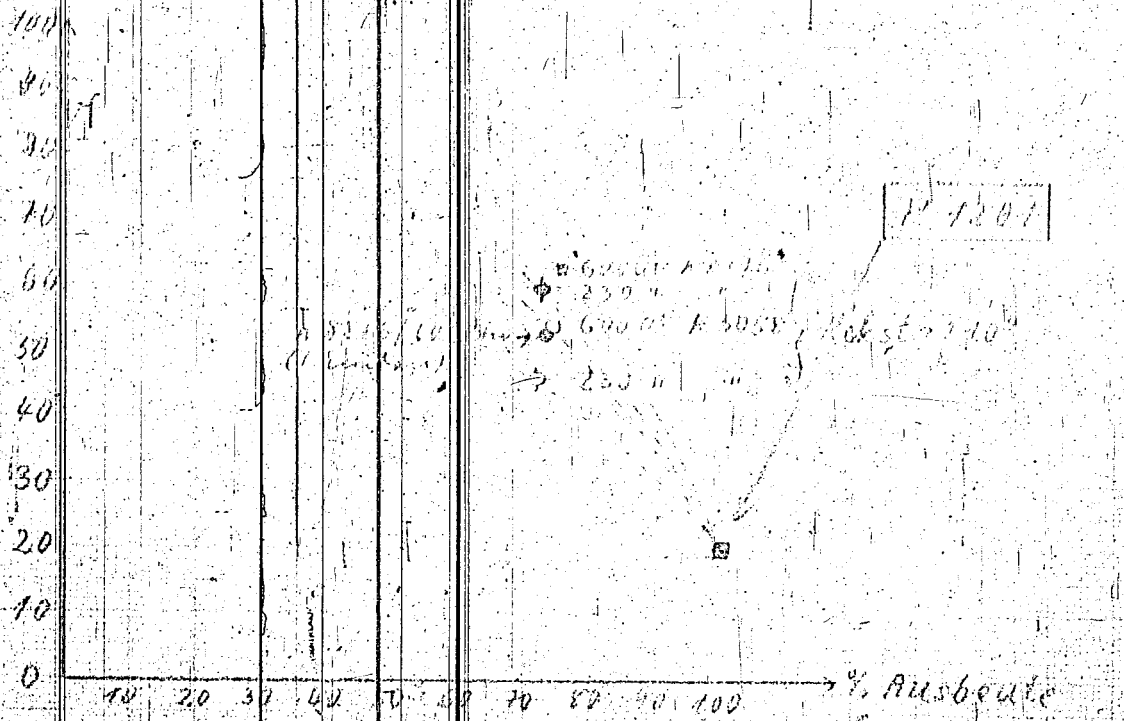
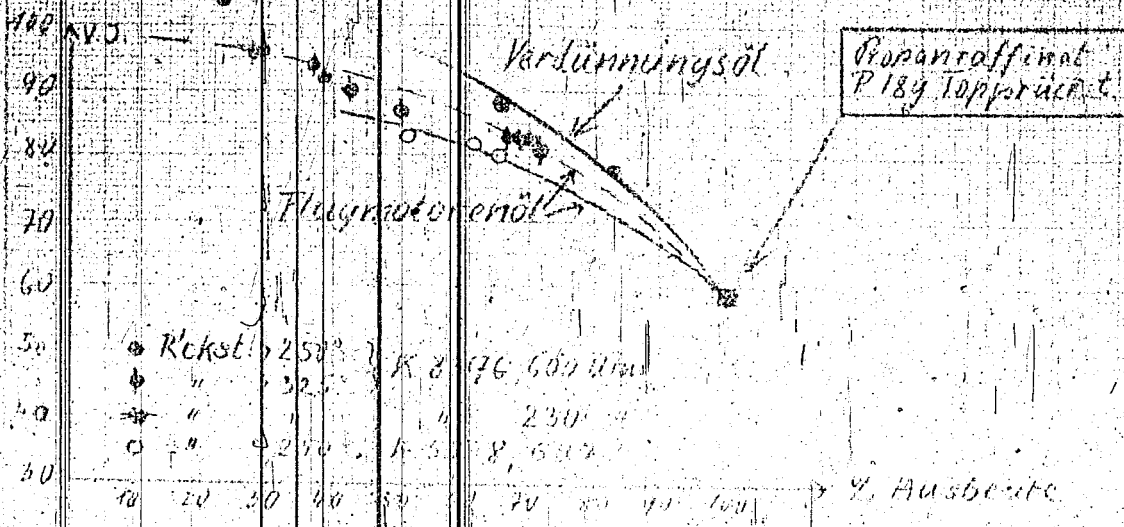
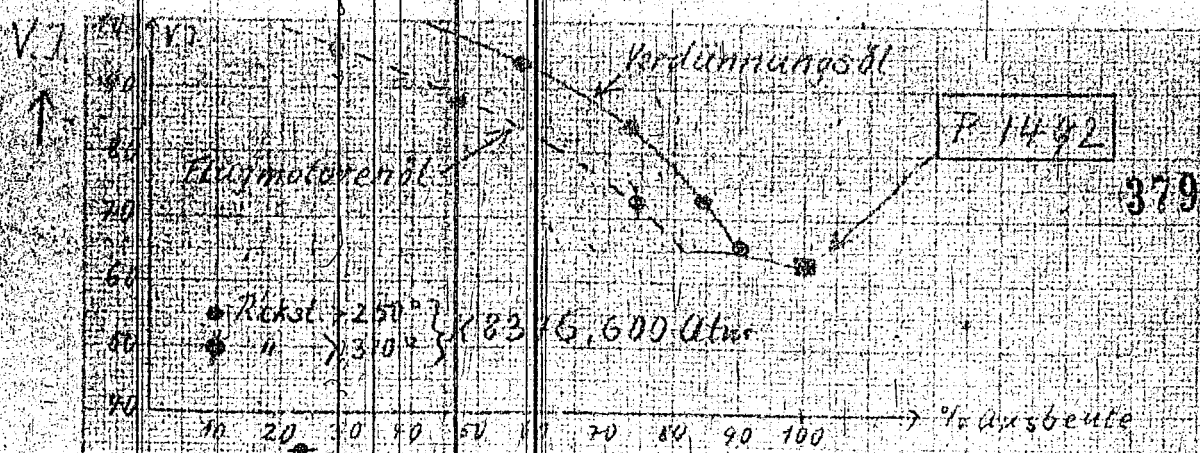
378

ers Anfallprodukte.

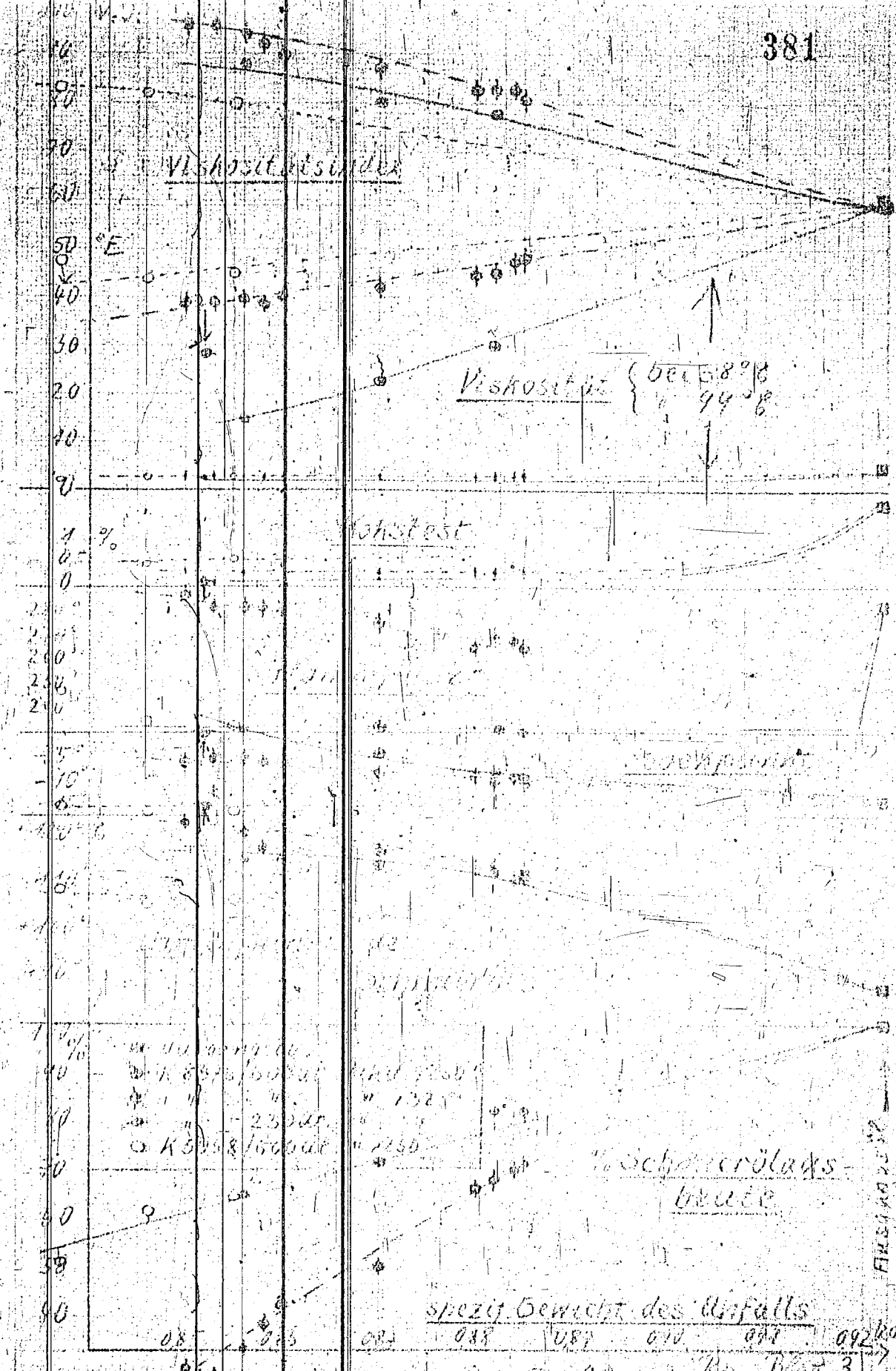
| Ra | P 1201 | | P 189 Prop. Raff. | | P 1201 | | P 189 Prop. Raff. | |
|-----|---------|---------------------|-------------------|----------|-----------|----------|-------------------|----------|
| | 3.10. o | 3.-8.10. Sammlprod. | 21.10. w | 22.10. b | 24.10. bo | 26.10. b | 9.11. o | 17.11. o |
| 6 | 330 | --- | 157 | 181 | 229 | 273 | 48 | 229 |
| 7 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 8 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 9 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 10 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 11 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 12 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 13 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 14 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 15 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 16 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 17 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 18 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 19 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 20 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 21 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 22 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 23 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 24 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 25 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 26 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 27 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 28 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 29 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 30 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 31 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 32 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 33 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 34 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 35 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 36 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 37 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 38 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 39 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 40 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 41 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 42 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 43 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 44 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 45 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 46 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 47 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 48 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 49 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 50 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 51 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 52 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 53 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 54 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 55 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 56 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 57 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 58 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 59 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 60 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 61 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 62 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 63 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 64 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 65 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 66 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 67 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 68 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 69 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 70 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 71 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 72 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 73 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 74 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 75 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 76 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 77 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 78 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 79 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 80 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 81 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 82 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 83 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 84 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 85 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 86 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 87 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 88 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 89 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 90 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 91 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 92 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 93 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 94 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 95 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 96 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 97 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 98 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 99 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 100 | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |

Als Flugmotorenöl geeignet
 Als Verdünnungsöl su viskos
 -255° = 35,7%
 evt. Gasöl
 255-310° = 17,5%
 als Verdünnungsöl su wenig viskos

su stark gespalten, 3°E/99°
 wäre nur mit sehr geringer Ausbeute herzustellen



V.7 - Ausbeuteleration Best. R.



WIRTSCHAFTLICHE

7. Chemische Hochdruckverfahren.
Chemical high pressure processes.
Frühjahr 1941, 383 - 392

1. Dezember 1941.

383

Chemische Hochdruckverfahren.

M. Pier.

In den letzten Jahrzehnten haben in der chemischen
Grosstechnik die Hochdruckverfahren eine überragende Bedeu-
tung gewonnen. In Deutschland wurden in der Hauptsache drei
grosse Verfahren entwickelt, die zum Teil in etwas abgeänder-
ter Form in der ganzen Welt angewendet werden. Es handelt
sich um die Ammoniaksynthese, die Methanolsynthese und die
Gewinnung von Mineralölprodukten aus Kohlen, Teeren und Ölen.
Alle drei Prozesse wurden in Deutschland wissenschaftlich
begründet und erfunden und dort auch von der Badischen An-

1. Dezember 1941.

383

Chemische Hochdruckverfahren.

N. Pier.

In den letzten Jahrzehnten haben in der chemischen Gestechnik die Hochdruckverfahren eine überragende Bedeutung gewonnen. In Deutschland wurden in der Hauptsache drei grosse Verfahren entwickelt, die zum Teil in etwas abgeänderter Form in der ganzen Welt angewendet werden. Es handelt sich um die Ammoniaksynthese, die Methanolsynthese und die Gewinnung von Mineralölprodukten aus Kohlen, Teeren und Ölen. Alle drei Prozesse wurden in Deutschland wissenschaftlich begründet und erfunden und dort auch von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, der jetzigen I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft versuchsmässig entwickelt und in die Gestechnik eingeführt.

Wohl hat man seit langen Jahren im Laboratorium wie in der chemischen Technik statisch unter mehr oder weniger erhöhtem Druck, in kleineren und grösseren Druckautoklaven, gearbeitet, um Reaktionen durchzuführen, die nur unter Druck stattfinden oder dabei bessere Ausbeuten geben. Dagegen konnten die drei obengenannten Verfahren auch laboratoriumsmässig nur durch Arbeiten mit strömenden Gasen entwickelt werden.

Diesen Prozessen ist gemeinsam, dass bei der Reaktion Wärme entwickelt wird und eine Volumenverringerung eintritt. So entsteht z.B. bei der Ammoniaksynthese aus drei Raum-

teilen Wasserstoff und einem Raunteil Stickstoff /zwei Raunteile Ammoniak, wobei 770 kcal/kg Ammoniak frei werden. Nach allgemeinen, insbesondere von Nernst ausgearbeiteten chemischen Gesetzen erhöht man nun die Ausbeute dieser Reaktionen durch Anwendung hoher Drücke. Da diese Reaktionen bei Zimmertemperatur zu langsam oder überhaupt nicht verlaufen, auf der anderen Seite aber bei zu hohen Temperaturen wie 800°C und darüber die Reaktionsprodukte wieder zerfallen, ist das Problem nur durch Anwendung von Reaktionsbeschleunigern, Katalysatoren, zu lösen, die gestatten, bei Temperaturen von oberhalb 300°C den theoretisch möglichen Umsatz in kurzer Zeit herbeizuführen. Technisch arbeitet man bei den drei Prozessen bei $400-500^{\circ}\text{C}$, während man Drücke oberhalb 50 atm, meist 200-1000 atm anwendet. Zwar ist allen drei Verfahren die Verwendung von Katalysatoren gemeinsam, doch sind die Katalysatoren untereinander sehr verschieden. Neben der Eigenschaft, die Reaktionen bei tiefer Temperatur zu beschleunigen, haben sie auch die Aufgabe, eine Auswahl unter den Reaktionsmöglichkeiten treffen zu helfen. Weiterhin ist bei allen drei Verfahren Wasserstoff die eine Reaktionskomponente. Der andere Reaktionspartner ist in einem Fall Stickstoff, in anderen Kohlenoxyd, während bei der katalytischen Druckhydrierung Kohle, Teere oder Erdöle mit dem Wasserstoff zur Reaktion gebracht werden. Der Wasserstoff wird auf sehr verschiedene Weise z.B. aus Koks oder Kohle über Wassergas, aus Kokereigas oder auch durch Elektrolyse aus Wasser hergestellt. Für die Ammoniaksynthese muss der Wasserstoff

von Schwefel und Kohlenoxyd gereinigt sein, bei der Methanolsynthese soll er nur möglichst frei von organischem Schwefel sein, bei der Kohlenhydrierung werden keinerlei Anforderungen an die Reinheit des Wasserstoffes gestellt, in manchen Fällen ist es empfehlenswert, Spuren von Sauerstoff zu entfernen.

Da diese drei Hochdruckverfahren zur Erzeugung von Produkten dienen, die in grossen Mengen gebraucht werden, sind grosse Reaktionsbehälter nötig, zu deren Herstellung Schmiedestücke bis zu 200 t gebraucht werden und deren Anfertigung erst nach langer Entwicklungsarbeit mit der Stahlindustrie möglich wurde.

Die Reaktionen verlaufen unter Wärmeabgabe. Wenn auch die bei dem Verfahren erzeugte Wärme ausreichen sollte, um die nötige Reaktionstemperatur zu halten, so muss doch Wärme zugeführt werden, um die Prozesse einzuleiten und Wärmeverluste zu decken.

Da die Ausgangsstoffe, insbesondere der Wasserstoff, nur zu Bruchteilen verbraucht werden, wird das nicht umgesetzte Gas im Kreislauf wieder den Reaktionsgefässen zugeführt. Die entstandenen Reaktionsprodukte werden sehr einfach durch Abkühlung auf Raumtemperatur und dabei eintretende Kondensation abgeschieden; zuweilen wird Wasser oder Öl als Lösungsmittel bei der Abscheidung zugefügt.

Um die Betriebssicherheit beim Arbeiten unter hohen Drücken bei hohen Temperaturen zu gewährleisten, müssen

Temperatur und Druck, Menge und Zusammensetzung von Gasen, insbesondere ihre Dichte und ihr Sauerstoffgehalt messend verfolgt werden. Es wurden für diese verschiedenen Messungen Spezialapparate entwickelt, wie Wärmestromungsapparate, Druckwaagen, Dichteschreiber, Standmessungen usw.

Nach diesem kurzen Überblick über die gemeinsamen Kennzeichen der drei technischen Hochdruckverfahren soll nun kurz auf die einzelnen Verfahren und die besonderen Aufgaben bei ihrer Durchführung hingewiesen werden.

Die ersten erfolgreichen Versuche zur **A m m o n i a k**-Synthese wurden im Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe von Haber durchgeführt, wobei Nickelmetall-Katalysatoren verwendet wurden; die weitere Entwicklung in der Badischen Anilin- und Sodafabrik, der jetzigen I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein, unter Leitung von Carl Bosch führte A. Mittasch zur Auffindung einfacher wirksamer Katalysatoren der Eisen-Gruppe, die mit geringen Mengen Alkali und Aluminiumoxyd aktiviert waren. Die Ammoniak-Katalysatoren werden jedoch durch Schwefel, Kohlenoxyd oder dergleichen leicht vergiftet, weshalb die Ausgangsgase sorgfältig gereinigt werden müssen.

Die Anforderungen an die Apparatur waren neuartig und von besonderer Bedeutung, da neben der mechanischen Festigkeit bei hohen Temperaturen grosse Beständigkeit gegen über chemischen Angriff verlangt werden musste. Bosch und Lappe haben erstmalig eine betriebsichere großtechnische Apparatur geschaffen, die auf Grund der Zusammenarbeit mit den Stahlwerken - teils durch Verbesserung der Stähle,

teils durch konstruktive Massnahmen - allen Anforderungen entsprach. Zunächst wurde dem chemischen Angriff, der als Ritzkorrosion und Versprödung des Eisens durch Wasserstoff erkannt wurde, durch Stickstoffspülung, Innenheizung mit Innenisolation und Unterteilung des Ofenmantels in eine drucktragende Wand und ein austauschbares Futterrohr begegnet. Später gelang es, Legierungsmetalle wie z.B. Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium zu finden, die den Stahl auch bei hohen Temperaturen und Drucken gegen Wasserstoffangriff beständig machten und ausserdem die mechanischen Eigenschaften verbesserten.

Neben der Ausbildung der Hochdruckapparatur mussten auch besondere Maschinen, z.B. Gaslaufpumpen, Hochdruckkompressoren für Wasserstoff bis zu 3000 PS Leistung, entwickelt werden.

Die erste technische Ammoniaksynthese-Anlage wurde 1913 in Oppau in Betrieb genommen. So brauchte Deutschland keinen Chilesalpeter mehr einzuführen, der für die Landwirtschaft, für die Farben- und Sprengstoffindustrie damals unentbehrlich war. Im Weltkrieg entstanden zur Deckung des gesteigerten Bedarfes an Ammoniak und Salpetersäure die Leunawerke.

Auch in anderen Ländern ging man zur synthetischen Ammoniakherzeugung über; in etwas abgeänderter Form führten z.B. Casale und Fauser in Italien, Claude in Frankreich die Ammoniaksynthese durch.

Anschließend an die Stickstoffhydrierung wurde in Ludwigshafen/Oppau die **M e t h a n o l** - Synthese in Angriff genommen; lag es doch nahe, die in Wassergas, einem Ausgangsprodukt für den Wasserstoff der Ammoniaksynthese, vorliegenden Bestandteile Kohlenoxyd und Wasserstoff miteinander in Reaktion zu bringen. Schon vor dem Weltkrieg unternahm A. Mittasch und Chr. Schneider in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik Versuche über diese Reaktion und erhielten ein flüssiges, erdölartiges Produkt, das aus Kohlenwasserstoffen, Methanol und höheren Alkoholen neben Aldehyden, Ketonen und Säuren bestand. Im Gegensatz zur Ammoniaksynthese ist bei der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter hohem Druck eine Vielzahl von Reaktionen möglich, von denen die einfachste und wahrscheinlichste die Bildung von Methan ist. Erst durch Anwendung geeigneter Katalysatoren wurde es möglich, die Reaktion in die gewünschte Bahn zu lenken.

Die nach dem Weltkriege bei 1000 atm wieder aufgenommenen Versuche führten bei Verwendung von oxydischen Katalysatoren, z.B. Eisenoxyd mit entsprechenden Zusätzen, zu einem einzigen Reaktionsprodukt, dem reinen Methanol. Es zeigte sich, dass bei 400°C ein Druck von 1000 atm für diese Reaktion nicht nötig war, und so wurde die Methanolsynthese technisch ähnlich wie die Ammoniaksynthese von Mittasch, Pier und Mitarbeitern bei etwa 200 atm durchgeführt. Da die oxydischen Katalysatoren nicht die grosse Giftempfindlichkeit haben wie die metallischen Katalysatoren der Ammoniaksynthese, konnte die Reinigung der Gase vereinfacht werden. Zugabe war es wichtig, die Entstehung von Eisenkarbonyl, das sich leicht aus feuchtem Kohlenoxyd und Eisen bildet, weitgehend auszuschalten. Hierzu wurden die heissen Teile der Apparatur mit

Kupfer oder besonderen Eisenlegierungen ausgekleidet; in den kalten Teilen, z.B. im Sekundärlauf, war das Gas durch das Methanol so trocken, dass keine schädliche Eisenkarbonylbildung eintreten konnte.

Technisch wurde die Methanolsynthese im Jahre 1923 unmittelbar nach ihrer Ausarbeitung in Ludwigshafen/Oppau in kürzester Zeit in Leuna ohne jede Schwierigkeit in Betrieb genommen. Sie ermöglichte es, unabhängig von der Holzdestillationsindustrie, Methanol in grossen Mengen preiswert herzustellen. Dadurch konnte der Anwendungsbereich des Methanols als Lösungsmittel, zur Herstellung von Formaldehyd, der seinerseits für die Kunststoffherstellung wichtig ist, und als Zwischenprodukt für Feerfarbstoffe stark erweitert werden. Das Verfahren wird auch im Ausland an vielen Stellen angewandt; wo es zweckmässiger ist, dient statt Kohlenoxyd Kohlenäure als Ausgangsstoff.

Durch Änderung der Arbeitsbedingungen, z.B. durch Verwendung alkalischer Katalysatoren, Veränderung von Kohlenoxyd-Konzentration, von Temperatur und Verweilzeit lassen sich auch höhere Alkohole gewinnen, von denen der Isobutylalkohol eine vielseitige Verwendung findet.

Nachdem die Methanolsynthese gezeigt hatte, dass die Giftempfindlichkeit von Katalysatoren sich herabmindern lässt, wagte man sich im Jahre 1925 in Ludwigshafen/Oppau daran, auch Katalysatoren bei der Herstellung von **B e n z i n** z u s K e h l e, Teeren und Ölen anzuwenden. Anschließend an die Arbeiten von Bergius, der ohne Katalysatoren Wasser-

- 8 -

stoff unter Druck an Kohle, Teere und Erdölrückstände anzu-lagern versucht hatte, gelang es den Chemikern der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Krauch, Fies und Mitarbeitern mit Hilfe von sulfidischen oder auch oxydischen Katalysatoren Benzol, Schmieröl und die anderen Mineralölprodukte aus diesen Rohstoffen herzustellen. Eine vorherige Entgiftung dieser Ausgangsstoffe, wie man sie bei anderen katalytischen Hydrierungen, z.B. der Tetralinerzeugung, vornimmt, wäre hier unnötig gewesen. Die damals aufgefundenen giftigsten Katalysatoren werden in ihren Grundstoffen auch jetzt noch benutzt.

Die Druckhydrierung wird zweckmäßig in zwei Phasen durchgeführt; in der Dampfphase werden Stoffe, die Asphalte enthalten oder bilden, wie Kohle, Teere und Ölrückstände, meist mit feinverteilten Katalysatoren in niedriger siedende Öle umgesetzt, die nach dem Charakter des Rohstoffes aufweisen. In der darauf folgenden Gasphase werden die niedriger siedenden „Mittelöle“ bei 450-500° in Dampfform über einen festangeregneten Katalysator geführt und in Benzol umgewandelt. Bestimmte Dampfphasenprodukte, z.B. Heizöle aus Steinkohle oder Dieselöl aus Braunkohle und Erdöl werden unmittelbar verwendet. Die Gasphasenprodukte zeichnen sich durch besondere Reinheit aus. Bei der Gasphasenhydrierung kann man durch Änderung der Arbeitsbedingungen den Reaktionsablauf auch tiefgreifend beeinflussen und aus dem gleichen Rohstoff hochwertige Benzine oder gute Dieselöle herstellen. Neben den flüssigen Produkten fallen Kohlen-

- 9 -

- 9 -

wasserstoffgase an, die besonders bei der Gasphasenhydrierung ganz vorwiegend aus Propan und Butan bestehen und daher ebenfalls der Freibstoffherzeugung zu Gute kommen. Methan und Äthan lassen sich nach katalytischer Umsetzung mit Was-

Wasserstoffgase an, die besonders bei der Gasphasenhydrierung ganz vorwiegend aus Propan und Butan bestehen und daher ebenfalls der Treibstoffherzeugung zu Gute kommen. Methan und Äthan lassen sich nach katalytischer Umsetzung mit Wasserdampf zu Wasserstoff aufspalten und somit in das Verfahren zurückführen.

Während in den ersten Hydrieranlagen im Anschluss an die beiden anderen grossen Synthesen bei Drucken von 200-300 atm gearbeitet wurde, ging man für bestimmte Zwecke, z.B. für die Verarbeitung von älteren Kohlen und asphaltreichen, wasserstoffarmen Kohlen und Teeren zu Drucken von 700 atm über.

Bei der technischen Durchführung der katalytischen Druckhydrierung waren wiederum neue Aufgaben zu lösen, z.B. mussten weit grössere Wärmemengen als bei der Ammoniak- und Methanolsynthese übertragen werden. Statt der Innenheizung mussten Röhrenverheizer entwickelt werden, die von aussen durch Rauchgase oder elektrisch beheizt wurden. Die bei den hohen Temperaturen und Drucken bis zu 700 atm erforderliche Warmfestigkeit und Wasserstoffbeständigkeit wurde in Zusammenarbeit mit den Stahlwerken durch Entwicklung besonderer Legierungen und vor allem durch geeignete Wärmebehandlung erreicht. Ausserdem bewirkte der mit dem Rohstoff eingeführte Schwefel Verkrüftung und Verstärkung der Röhre und in leichteren Fällen eine Wärmenstauung in den Verheizern und Wärmetauschern. Dem wurde

zunächst durch Anwendung hochlegierter Chrom-Nickel-Stähle und später in einfacher Weise durch Schutzüberzüge, wie Versinken, begegnet. Auch die erforderlichen Maschinen, insbesondere die Treipressen und die für einen Betrieb mit Kohlebrenn notwendigen Mess- und Kontrollapparate wurden neu entwickelt.

Wenn auch die Voraussage, der Erdölverrat der Welt würde sich bald erschöpfen, bisher noch nicht eingetreten ist, so kommt dem Verfahren in den Ländern, die arm an Öl, aber reich an Kohle sind, grösste Bedeutung zu, da es diesen die Versorgung mit eigenen Treibstoffen ermöglicht. In Deutschland wird seit 1927 bei der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft das Leuna-Benja aus Braunkohle erzeugt; seither findet das Verfahren auch in zahlreichen anderen grossen Hydrierwerken zur Herstellung von Treibstoffen und Ölen aus anderen Rohstoffen weite Anwendung. Auch in Ita-

zunächst durch Anwendung hochlegierter Chrom-Nickel-Stähle und später in einfacher Weise durch Schutzüberzüge, wie Versinken, begegnet. Auch die erforderlichen Maschinen, insbesondere die Breipressen und die für einen Betrieb mit Kohlebrot notwendigen Mess- und Kontrollapparate wurden neu entwickelt.

Wenn auch die Voraussage, der Erdölverrat der Welt würde sich bald erschöpfen, bisher noch nicht eingetreten ist, so kommt dem Verfahren in den Ländern, die arm an Öl, aber reich an Kohle sind, größte Bedeutung zu, da es diesen die Versorgung mit eigenen Treibstoffen ermöglicht. In Deutschland wird seit 1927 bei der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft das Leuna-Benzin aus Braunkohle erzeugt; seither findet das Verfahren auch in zahlreichen anderen grossen Hydrierwerken zur Herstellung von Treibstoffen und Ölen aus anderen Rohstoffen weite Anwendung. Auch in Italien und England sind Hydrieranlagen in Betrieb. Aber selbst in ölreichen Ländern hat man die Bedeutung der katalytischen Druckhydrierung erkannt, zumal sie in der Lage ist, Stoffe von besserer Qualität zu liefern, als die Natur es vermag.

In gewaltiger Gemeinschaftsarbeit, insbesondere von Chemikern und Ingenieuren, wurden die drei grossen Hochdruckverfahren auf ihren heutigen Stand gebracht. Es ist zu erwarten, dass diese Verfahren nicht allein ihre Bedeutung weiter halten und vergrössern, sondern dass sie ausserdem ein wichtiges Fundament für die Entwicklung weiterer Verfahren darstellen.

INDEX PAGE

III. Hochdruckverfahren Laboratories: Miscellaneous
Office Reports and Memos. Folder No:
3-15/III-9.

INDEX PAGE

1. Über Verfahren zur Herstellung von
Kohlensäure
Procedures for the production of
inoculated hydrocarbons.

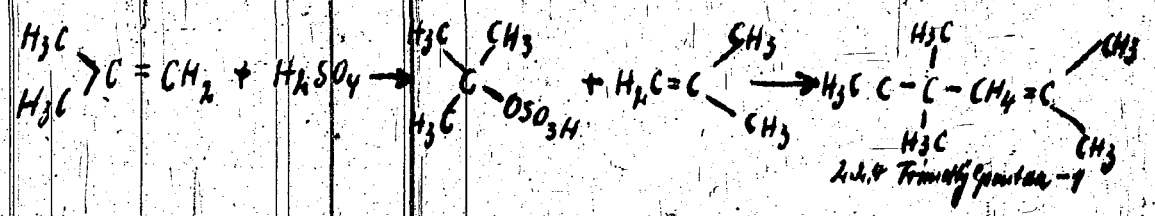
Patent No. 283 - 408

Kolloquium vom 7.11.1941
in Lu 558

Vortragender: Dr. Bucura.

UBER VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG KLOPFESTER
KOHLENWASSERSTOFFE.

Das älteste Verfahren zur Darstellung verzweigter klopfester Kohlenwasserstoffe ist das Polymerisationsverfahren. Isobutylene, das heute nach dem modifizierten Methanolverfahren leicht zugänglich ist, wird durch 80° warme Schwefelsäure geleitet, deren Anfangskonzentration 67% ist und welche die Polymerisation in Ausbeuten über 80% bis zu einer Mindestkonzentration von 55% erlaubt. Unterhalb dieser Konzentration tritt Hydratisierung und Verätherung ein. Die Polymerisation des Isobutylenes bildet offenbar eine Ausnahmeerscheinung unter den Olefinen, denn das Verfahren hat sich bislang noch auf kein anderes Homologes mit ähnlichem Erfolg anwenden lassen. Der Reaktionsablauf bei der Polymerisation ist der, dass sich die Schwefelsäure an die Doppelbindung unter Bildung von Schwefelsäureestern, anlagert, die nun ihrerseits unter Rückbildung von Schwefelsäure mit dem überschüssigen Olefin unter Entstehung des Dimeren reagieren.



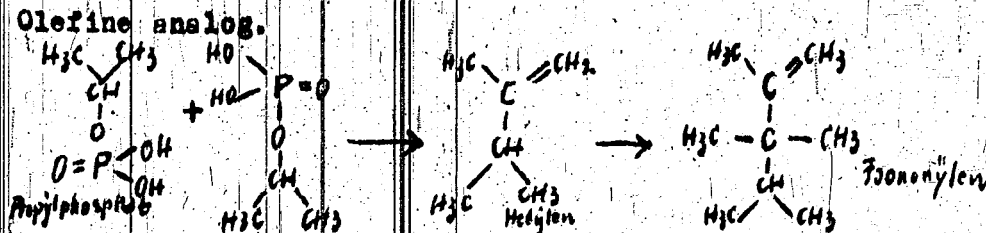
Bemerkenswert ist, dass bei der Isobutylenepolymerisation fast ausschließlich ein ganz bestimmtes Dimeres, nämlich das 2,2,4-Trimethylpentan-2 entsteht, was man wohl auf die besonders gelockerte Esterbindung an tertiären C-Atome zurückführen kann. Sulfonate mit endständiger Esterbindung sind nach allen Erfahrungen

794961

wesentlich stabiler als Sulfonate mit nicht endständig gebundener Esterbindung. Beweis dafür ist, dass Propylen mit 80-85%iger Schwefelsäure nicht polymerisiert werden kann, und auch das Sulfonat des Isobutylalkohols wenig oder gar nicht zur Polymerisation neigt, während Isobutylsulfonat sich mit Isobutylene in guter Ausbeute zu einem Dimeren umsetzen lässt, welches nach der Hydrierung eine OZ von 89 zeigt. Das Trimethylbutan (Triptan) entsteht sicherlich nicht bei der Schwefelsäurepolymerisation, noch bei der Alkylierung. Auch Phosphorsäure ist zur Esterbildung mit Olefinen be-

wesentlich stabiler als Sulfonate mit nicht endständig gebundener Esterbindung. Beweis dafür ist, dass Propylen mit 80-85%iger Schwefelsäure nicht polymerisiert werden kann, und auch das Sulfonat des Isobutylalkohols wenig oder gar nicht zur Polymerisation neigt, während Isobutylsulfonat sich mit Isobutylene in guter Ausbeute zu einem Dimeren umsetzen lässt, welches nach der Hydratierung eine OZ von 89 zeigt. Das Trimethylbutan (Triptan) entsteht sicherlich nicht bei der Schwefelsäurepolymerisation, noch bei der Alkylierung.

Auch Phosphorsäure ist zur Esterbildung mit Olefinen befähigt. Der Mechanismus ist dem der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olefine analog.



Die starke korrodierende Wirkung flüssiger Phosphorsäure schloss jedoch die technische Anwendung dieser Säure aus. Erst die Erkenntnis, dass man Phosphorsäure auf Trägern mit gleichem Erfolg anwenden kann, brachte auch auf dem Polymerisationsverfahren gegenüber der Schwefelsäure einen erheblichen Fortschritt. Man polymerisiert in Amerika heute Isobutylene bei 150°/40 at und erhält etwa 90% Ausbeute an Diisobutylene mit OZ 98-100 aus dem daraus gewonnenen Isooktan. Die höheren Polymeren, wie Tri- und Tetramere werden durch thermische Kreckung am gleichen Kontakt wieder in die Monomeren zurückgespalten. Normalbutylene gibt ein Oktan mit OZ 83-85. Es besteht im niedriger siedenden Anteil aus 2,4- und 2,5-Dimethylhexan. In den höher siedenden Fraktionen aus 2-Methylheptan und 3,4-Dimethylhexan. Das aus Isobutylene und Normalbutylene gewonnene Oktan von OZ 95-97 ist ein Gemisch von 2,2-Dimethylhexan und 2,2,3-Tri-

methylpentan, während das aus Isobutylen stammende Isooktan von der OZ 98-100 im wesentlichen aus 2,2,4-Trimethylpentan besteht.

Die Möglichkeit einer gelenkten Polymerisation mittels flüssiger 87%iger Phosphorsäure hat man vor einigen Jahren in Urdingen entdeckt. Man hat Propylen in einem versilberten Autoklaven eingedrückt, der Phosphorsäure enthielt, die auf 180° geheizt war. Das Propylen wird quantitativ polymerisiert und das Polymerisat bestand zu 45% aus Isobutylen und zu 55% aus Isododecylen. Enthielt der Autoklav ausser der Säure eine bestimmte Menge Isobutylen und wurde nunmehr Propylen in dem auf 180° geheizten und unter 20 atü Überdruck stehenden Autoklaven eingepresst, so bestand das neugebildete Polymerisat aus 90% Isododecylen und 10% Isobutylen. Letzteres, aus welchem man durch Aufhydrieren das hochverzweigte 2,3,3,4-Tetramethylpentan erhalten müsste, dürfte einen sehr klopfesten Kohlenwasserstoff vom Siedebereich 120-130° liefern. Es war uns bislang nicht möglich, ihn herzustellen, da uns kein geeigneter Autoklav zur Verfügung stand.

Während die Säurepolymerisation der Olefine über wohl definierte Zwischenprodukte, nämlich die Ester der den Olefinen entsprechenden Alkohole führt, und daher ganz bestimmte Di- bzw. Trimere entstehen lässt, ist die Polymerisation von Olefinen mit Friedel-Kraftschen Katalysatoren, wie Aluminiumchlorid oder Boräure, eine sehr komplexe Reaktion, die nur in seltenen Fällen individuelle Reaktionsprodukte ergibt. So erhält man bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Olefine stets eine polymerhomologe Reihe von Olefinen, die bei höherer Temperatur mehr von einem etwa einer Doppelbindung pro Mol enthaltenden Benzin und Mittelöl, bei tieferer Temperatur mehr Schmieröl-artige Anteile aufweisen. Da die An-

wendung von Friedel-Kraft'schen Katalysatoren bisher offenbar Schwierigkeiten bot, das Arbeiten mit den Hydrogeniden selbst im kontinuierlichen Betrieb wohl schwer zu handhaben ist, und der Siedebereich der Polymerisate sehr uneinheitlich ist, ist bislang noch kein Verfahren bekannt geworden, welches die Herstellung klopfester Treibstoffe auf diesem Wege zum Gegenstand hat.

Bis vor 15 Jahren etwa waren die Chemiker der Meinung, dass die Paraffine, abgesehen von ihrem Additionsvermögen, für Halogen ziemlich reaktionsträge Stoffe seien. Obschon es schon sehr lange bekannt ist, dass man Aromaten mit Olefinen mittels Schwefelsäure oder Aluminiumchlorid alkylieren kann, ist die Erkenntnis von der Anwendung bestimmter verzweigter Paraffine auf diese Methode sehr viel jüngerer Datums. Die Entdeckung, dass sich Paraffine eines bestimmten Typs, nämlich solche mit einem tertiären gebundenen C-Atom, wie Isobutan und Isopentan in Gegenwart von Schwefelsäure mit Olefinen umsetzen lassen, ist amerikanischen Ursprungs. Besonders überraschend war die Erfahrung, dass die Alkylierung schon bei sehr milden Bedingungen vor sich geht. Ein weiterer Unterschied des Alkylierungsverfahrens gegenüber dem Polymerisationsverfahren ist der, dass der Ersatz des Isobutylen durch Isobutan die Entstehung der verschiedensten Isomeren Oktane zur Folge hat. Während bei der Isobutyl-Dimerisation das 2,2,4-Trimethylpentan vorherrscht, treten im Alkyloktan alle Oktane in wechselnden Mengen auf, trotz der sehr niedrigen Reaktionstemperatur von -5 bis +30°, die bei den jeweils angewandten Olefinen verschieden ist. So erhält man mit Isobutylen bei -5 bis 0 Grad, mit Normalbutylen bei 0 bis +10°, bei Propylen bei +30° die besten Ausbeuten und Oktanzahlen. Das Verhältnis von Isobutan zu Olefin soll möglichst 5:1

oder höher sein. Eine Herabsetzung des Isobutanüberschusses hat ein Absinken der OZ und der Fliegerbenzin-Ausbeute zur Folge. Der Schwefelsäureverbrauch beträgt ca. 10% bezogen auf Alkyloktan. Die Konzentration der Säuren muss über 90% betragen, da darunter in wachsendem Masse Polymerisation eintritt. Wegen der gegenüber der Polymerisationsektan weniger einheitlichen Zusammensetzung ist die OZ gleich 94. An Ausbeuten an Alkyloktan werden ca. 90%, bezogen auf Butylen, + umgesetztes Butan erzielt. Der Nachteil der wenig niedrigeren OZ wird jedoch durch die Verdoppelung der Ausbeute, bezogen auf angewandtes Olefin, mehr als ausgeglichen. Bezüglich des Reaktionsmechanismus der Alkylierung ist es noch zweifelhaft, ob das Isobutan als tertiäres Sulfonat oder allein dank der Reaktionsfähigkeit seines tertiär gebundenen H-Atoms an der Reaktion teilnimmt, während es sich gezeigt hat, dass die Olefinkomponente stets die Sulfonatstufe durchschreitet; wahrscheinlich wird das Isobutan im Laufe der Reaktion auch teilweise dehydriert.

Dass die Alkylierung von Olefinen mit Isooktan auch mit Al-Chlorid möglich ist, haben u.a. auch Versuche von Dr. Jannek, Op. gezeigt. Er behandelt ein 25% Äthylen enthaltendes Gemisch von Isobutan-Äthylen mit 10% Al'chlorid etwa 20 Stunden bei Raumtemperatur und erhält 300-340% Alkylat von der OZ 92, bezogen auf Äthylen, welches 40% 2,3-Dimethylbutan und 65% -100° siedende Anteile enthält. Ob es sich hierbei um ein rein paraffinisches Produkt handelt, ist nicht bekannt. Das Al'chlorid soll noch nach 7-maligem Gebrauch 300% Ausbeute ergeben. Wird die Al'chloridmenge von 10 auf 6% herabgesetzt, sinkt die Alkylatsausbeute auf 26%, bezogen auf Äthylen. Erwähnt sei noch, dass erhebliche Propanbildung beobachtet wird.

Die Universal Oil bzw. die Standard haben Borfluorid zusammen mit Flußsäure und feinverteiltem Nickelpulver bzw. Borfluorid-Molekülverbindungen wie Borfluorid-dihydrat anstelle von Al'chlorid für die Alkylierung von Isobutan mit Butylen verwendet. Ersterer verwendet 12% Borfluorid, 8% HF und 2% Ni-pulver bezogen auf Olefin; und behandelt damit ein Gemisch von Isobutan und Butylen bei 0°. Es soll in sehr guter Ausbeute ein Alkylat mit 80% Isooktan und 98% unter 200° siedende Asteile erhalten werden. Die Angaben wurden teilweise bestätigt, aber das Alkylat enthielt F, welches schwer entfernt werden konnte.

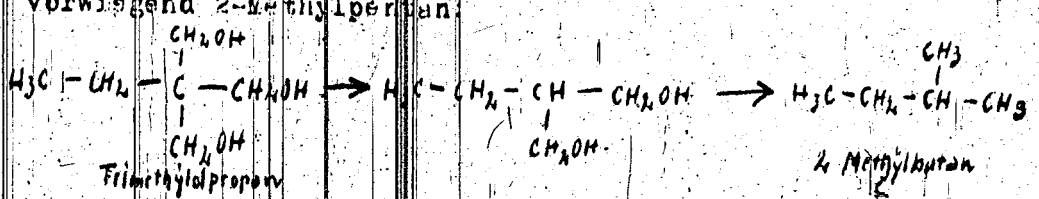
Das Verfahren der Standard erfordert mindestens 25% Borfluoriddihydrat, die Ausbeuten an Alkylat sollen 175% bezogen auf Olefin, betragen, davon 58% zwischen 40-75° siedend, wenn Äthylen verwandt wird, die OZ jener Fraktion soll 93 sein, die Bromzahl 0. Eine Nachprüfung dieser Angaben ergab, dass nur ein sehr stark ungesättigtes Benzin entstand, Isobutan hatte sich nur in ganz geringem Umfang an der Reaktion beteiligt.

Vor 3 oder 4 Jahren wurde ein aus USA stammendes Verfahren unter der Bezeichnung "thermische Alkylierung" bekannt. Es be ruht, wie das Alkyloktanverfahren auf der Reaktivität des tertiär gebundenen H-Atoms von Isoparaffinen, wie Isobutan, führt jedoch dessen Aktivierung und die der Doppelbindung (Äthylen) nicht katalytisch, sondern thermisch herbei. Äthylen und Isobutan werden im Verhältnis 1:3 oder 1:4 mit solcher Geschwindigkeit in eine auf über 500° beheizte und unter ca. 350 at stehende Reaktionschlange eingedrückt, dass das Gasgemisch ca. 2-4 Minuten in der Reaktionszone verweilt, sodass eine sonst auftretende Verteerung vermieden wird. Die Benzinausbeute bezogen auf Gesamtprodukt, soll ca. 35% betragen. Dieses enthält 30% 2,2-Dimethylbutan, 10% 2,3-Dimethylbutan

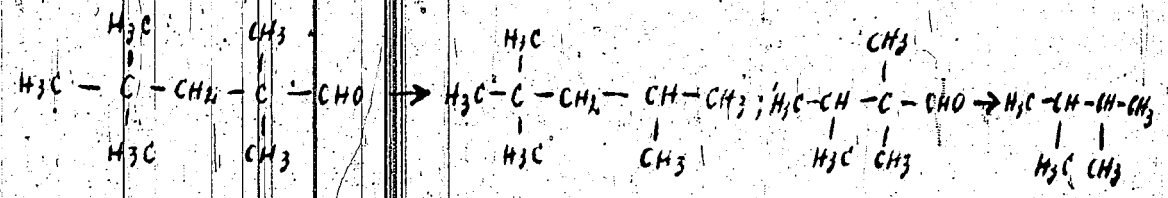
ferner Pentane, Pentene, Hexane, Hexene usw. Da aber Nebenreaktionen, wie Dehydrierung, Spaltung, Polymerisation und Isomerisierung dabei einen grossen Umfang annehmen, ist mit einer grösseren Anwendung dieses Verfahrens kaum zu rechnen.

Nachdem erst seit kurzem die Verfahren, die in der Lage sind, Kohlenwasserstoffe mit OZ bis ui 100 in grossen Mengen und zu tragbaren Preisen herzustellen, zur vollen Reife entwickelt sind stellt speziell die Flugmotorenindustrie jetzt schon die Forderung nach noch klopfesteren Kraftstoffen. Es ist kaum anzunehmen, dass es mit Hilfe des Polymerisationsverfahrens oder des Alkyloktanverfahrens gelingen wird, Kohlenwasserstoffe höherer OZ herzustellen, da das Optimum wohl infolge der oben unterrichteten Ausnahmestellung, die das Isobutylen bzw. das Isobuten einnehmen, erreicht ist. Ferner kann auch die Beschaffung höherer oder nieder-molekularer Kohlenwasserstoffe verlangt werden. Es ist daher sehr wohl denkbar, dass auch auf der Basis oder bei Verwendung O₂-haltiger Verbindungen als Zwischenprodukte Verfahren zur Herstellung anderer Kohlenwasserstoffe bzw. höherwertiger Kraftstoffe entwickelt werden. Während jetzt noch im Ausland die Zumischung von Diisopropyläther, anderer Äther, Ketone oder Alkohole angewandt und bearbeitet wird, ist man in Deutschland wohl wegen des geringen Heizwertes derselben davon abgekommen. Wir haben vor Jahren auch eine ganze Reihe solcher Verbindungen hergestellt und ihre Oktanzahlen gemessen, sie haben meist Oktanzahlen über 100, z.Tl. weit über 100, soweit man solche überhaupt messen kann. Vor allem aber ging unser Bestreben darauf aus, nicht Ätherartige, stark verzweigte O₂-haltige Verbindungen herzustellen und sie durch Wasserabspaltung in die Olefine

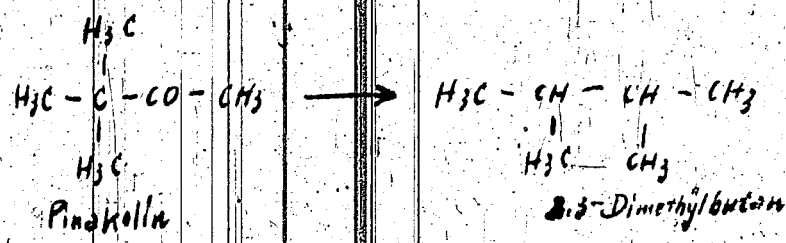
und dann in die Kohlenwasserstoffe oder die sauerstoffhaltigen Verbindungen direkt in die Kohlenwasserstoffe überzuführen. Wir haben dabei gefunden, dass es grundsätzlich möglich ist, mit Hilfe nicht spaltender, sulfidischer Kontakte, fast alle Alkohole, Ketone, Aldehyde und Ester ohne wesentliche Veränderung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Dabei hat sich immer wieder herausgestellt, dass ein Nachbar-C-Atom zu dem die O₂-haltigen Gruppen tragenden C-Atom ein spaltbares H-Atom aufweisen muss, da ja jede Reduktion über die Olefinstufe verläuft. Sofern das nicht der Fall ist, findet fast immer Abspaltung der O₂-haltigen Gruppe statt. Zum Beispiel erhält man bei der Reaktion von Trimethylolpropan vorwiegend 2-Methylpropan.



Ebenfalls tertiär gebundene Aldehyd-Gruppen werden abgespalten:



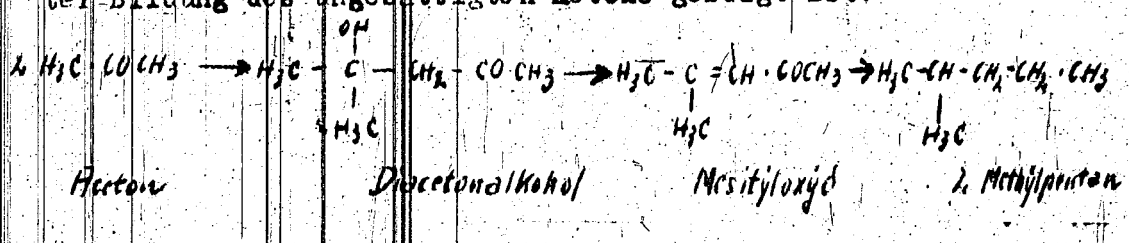
In anderen Fällen finden auch Umlagerungen statt. So bekommt man bei der Reduktion von Pinakolin nur 2,3-Dimethylbutan, kein 2,2-Dimethylbutan.



Das gleiche trifft für entsprechende Form-aldehyd-Kondensationsprodukte von Ketonen zu.

Für die Herstellung von Pinakolin bzw. Kinakol, aus dem ersteres bekanntlich durch Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht, sind verschiedene Wege beschritten worden. Während ältere Verfahren die Mg-Amalgam-Reduktion benutzen, ist es im Weltkrieg, als Pinakon für Dimethylbutadien und Methylkautschuk viel gebraucht wurde, durch Elektrolyse von Acetonen gewonnen worden. Vor einiger Zeit hat sich Leverkusen ein Verfahren schützen lassen, bei dem die Reduktion von Aceton zu Pinakon mit dem Amalgamverfahren zur Herstellung von Atznatron kombiniert ist. Grössere Mengen werden jedoch heute wohl nicht mehr hergestellt. Die Reduktion des Pinakon zum 2,3-Dimethylbutan ist von uns zusammen mit Dr. Peters kürzlich mittels Kontakt 7864 in befriedigender Weise im kontinuierlichen Versuch durchgeführt worden. Desgleichen die Reduktion von Pinakolin.

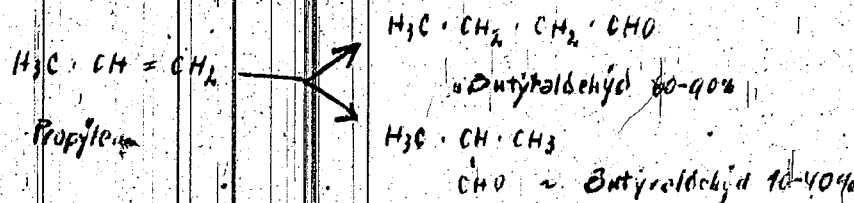
Aldehyde und Ketone haben bekanntlich die Eigenschaft, infolge ihrer tautomeren Konstitution die H-Atome des der Carbonylgruppe benachbarten C-Atoms zu aktivieren, welches dadurch befähigt ist, in Gegenwart von Alkali 1 bzw. 2 und 3 Aldehydmoleküle anzulagern. Darauf beruht die oben erwähnte Anlagerung von Formaldehyd an Aldehyde und Ketone. Auf die gleiche Ursache ist auch die Fähigkeit von Ketonen zurückzuführen untereinander unter C-C-Bindung Ketoalkohole zu bilden. Das bekannteste Beispiel ist die Entstehung von Diacetonalkohol aus Aceton in Gegenwart von schwachem Alkali, wobei die Kondensation, wenn die OH-Ionenkonzentration ein bestimmtes Mass überschreitet, von einer Wasserabspaltung unter Bildung des ungesättigten Ketons gefolgt ist.



Aus diesem Grunde ist man gezwungen, kurze Verweilzeiten am Kondensationskontakt einzuhalten und damit auch geringe Umsätze

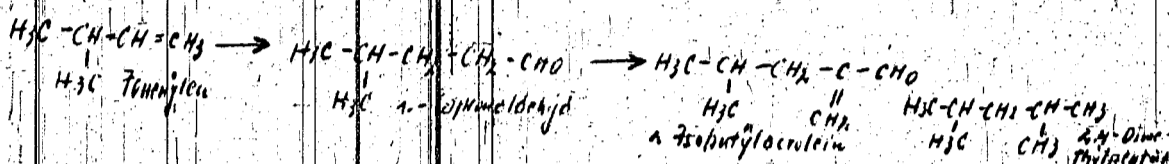
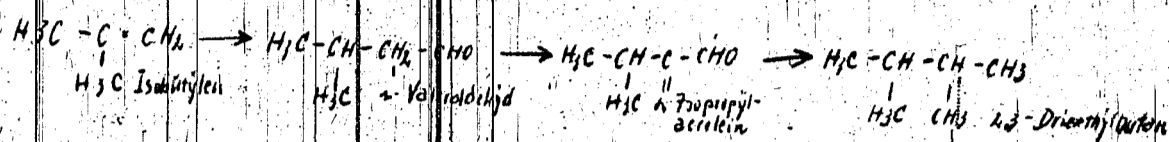
ferner auch mit Piperidin oder anderen sekundären Aminen mit Malonester Acetessigester und vermutlich auch mit Ketonen kondensieren. Wir haben auch Acetessigester in Gegenwart von Monomethylanilin, Athylenoxyd durch mehrtägiges Stehenlassen einwirken lassen, und eine ölige Flüssigkeit erhalten, aus der durch Hydrierung ein Kohlenwasserstoff vom Siedebereich 114-117° erhalten wurde. Vermutlich handelt es sich um das 3-Methyl-3-Äthyl-Pentan. Die OZ war 92. Der Mechanismus dieser Reaktion ist dem der Kondensation von Formaldehyd analog. Im Gegensatz zu den tertiärgebundenen Oxymethylgruppen dürfte aber keine Abspaltung der entsprechend gebundenen Oxyäthylgruppe stattfinden, da hier ja die Möglichkeit der Wasserabspaltung zwischen Alkoholgruppe und nachbarständigem O-Atom gegeben ist.

Eine neue Möglichkeit zur Darstellung verzweigter Kohlenwasserstoffe hat die OxySynthese eröffnet. Sie beruht darauf, dass CO, welches im Verhältnis 1:1 mit H₂ gemischt ist, in Gegenwart sehr aktiver Kobaltkontakte bei relativ niedrigeren Temperaturen zur Formylgruppe reduziert wird, die sich in statu nascendi zusammen mit einem dabei aktivierten H-Atom unter Aufrichtung einer Doppelbindung an diese anlagert:



Das Formelbild lässt die Entstehung beider Isomeren zu. Praktisch ist aber das eine (unverzweigte) Isomere immer stark bevorzugt. Während die Rohrchemie das Verhältnis von 40 zu 60% angibt, hat das Hauptlabor ein Verhältnis von 25 zu 75% erhalten, während wir in der Regel noch weniger von dem einen Isomeren bekommen haben. Das

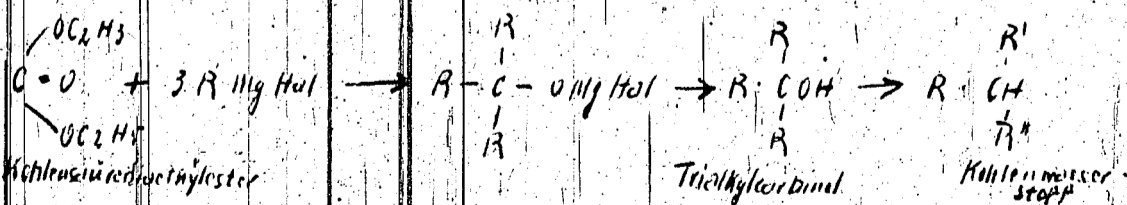
ist für die Herstellung verzweigter Aldehyde und die Einführung von Methylgruppen in Ungesättigte mit dem Ziel einer zusätzlichen Verzweigung von Nachteil, da sich ja eine Methylgruppe am Ende der Doppelbindung eines Olefins mit endständiger Doppelbindung auf die OZ nicht auswirkt, während man bei nicht endständigen Doppelbindungen eine Erhöhung der OZ um mehrere Punkte erwarten konnte, was auch bei Crackprodukten von Isobutylene-Aluminiumchlorid-Polymerisaten gelungen ist, während die OZ von Propylen-Polymerisaten nicht verändert wurde. Die Oxosynthese wurde ferner in Verbindung mit einer Formaldehydkondensation zur Synthese einiger Kohlenwasserstoffe benutzt, z.B. des 2,3-Dimethylbutans und des 2,4-Dimethylpentans.



Die erwähnten Acroleine erhält man durch Kondensation der Aldehyde mit Formaldehyd in Gegenwart von wenig Dibutylamin und Isobuttersäure. Leider ist es nur in sehr schlechten Ausbeuten gelungen, das bislang als Ideal der Klopffesten Kohlenwasserstoffe geltende Triptan mit Hilfe der Oxosynthese darzustellen. Der Weg ging aus vom Pinakolin, welches durch Bell-Aktion an dem Oxokontakt in den Pinakolyalkohol umgewandelt, dann eine Acetylpinakolin überführt wurde, worauf aus dieser thermisch Essigsäure abgespalten wurde, da ja bei direkter Wasserabspaltung aus Pinakolyalkohol immer Tetramethyläthylentoluol, dann folgte die Oxolierung des Isohexens um endlich durch Reduktion mit sulfidischen Kontakten das

Triptan zu erhalten. Die schlechten Ausbeuten sind auf die in diesem Falle wohl durch sterische Hinderung bewirkte Bevorzugung des anderen Aldehydisomeren zurückzuführen. Die besten erzielten Ausbeuten an Triptan waren 15% bezogen auf Pinakolin.

Bislang ist dies meines Wissens nur durch Umsetzung von tertiärem Butylmagnesiumhalogenid mit Aceton zum Pentamethyläthanol, Wasserabspaltung und Hydrierung des Oktens erhalten worden. Wir haben die Grignard-Methode im Labor öfters zur Darstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen benutzt. Ein dabei vor allem in Frage kommendes Verfahren ist die Umsetzung von Kohlen-säurediäthylester mit Alkylmagnesiumhalogeniden, da ersterer ein lebhaftes Reaktionsvermögen aufweist um ein Mol desselben die Umsetzung mit 2 Mol Alkylmagnesiumhalogenid gestattet. Wir haben gefunden, dass das für unverzweigte Alkylhalogenide auch zutrifft, dass aber mit zunehmender Verzweigung derselben sich in steigendem Masse sterische Hinderung bemerkbar macht, sodass z.B. nur 1 Mol tertiäres Butylmagnesiumbromid und nur 2 Mol Isopropylmagnesiumbromid mit einem Mol Kohlen-säurediäthylester in Reaktion treten.

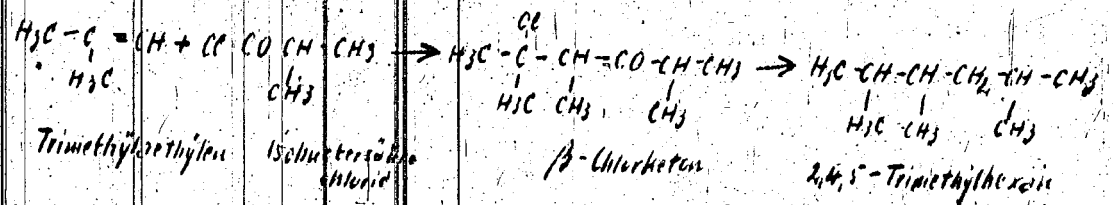


Man so durch Reduktion des Carbinols gewonnener Kohlenwasserstoff, das 3-Isopropylpentan von Siedepunkt 102° hatte die OZ 92.

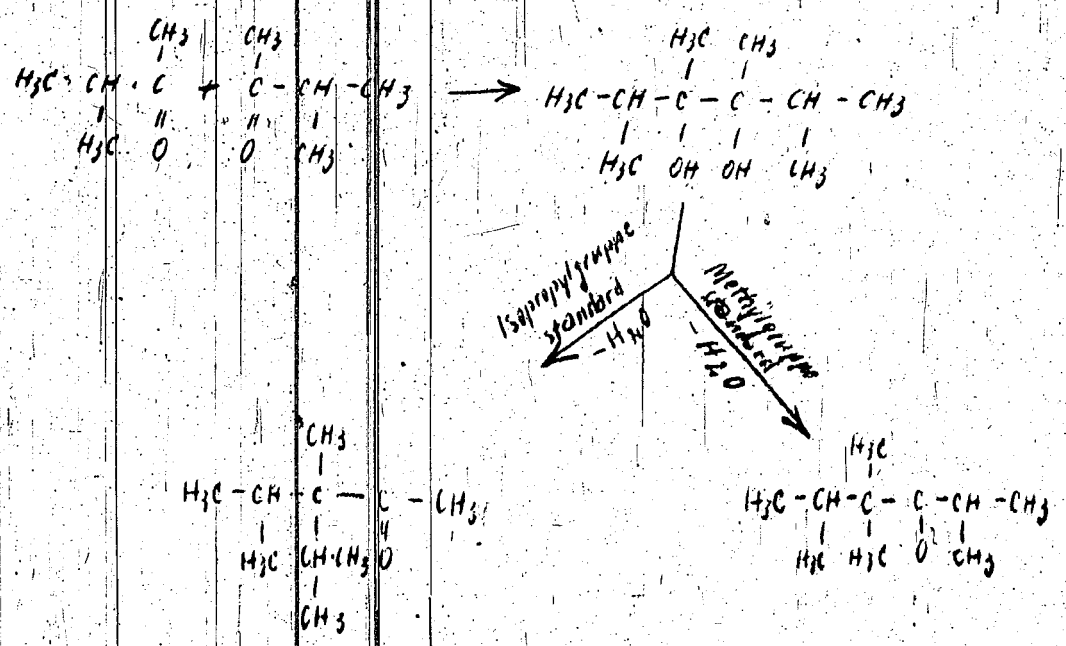
Anderer zur Darstellung verzweigter Verbindungen evtl. geeignete Methoden beruhen auf der Reaktionsfähigkeit zur Enolisierung befähigter Carbonylverbindungen speziell von Ketonen in Gegenwart von Natriamid oder Alkali mit Alkylhalogeniden.

Da aber Alkylchloride zu reaktionsträge sind und zur Erzielung guter Ausbeuten nur die Alkyljodide in Frage kommen, ist dieses Verfahren nur als Labormethode in Betracht zu ziehen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass man Säurechloride, an Olefine in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder SnCl₄ unter Bildung von Beta-Chlorketonen anlagern kann:



Durch Reduktion mit stoffischen Kontakten wurde ob das 2,4,5-Trimethylhexan völlig chlorfrei erhalten. Die Umsetzung der Säurechloride mit Olefinen ist jedoch von so vielen Nebenreaktionen begleitet, dass sie praktisch kaum in Frage kommt. Endlich möge noch auf die Umlagerungsfähigkeit verzweigter Pinakone im Sinne der Pinakolinumlagerung hingewiesen werden, dessen Chemismus durch folgendes Formelbild wiedergegeben ist:



Bei der Herstellung von Schmieröl aus Olefinen durch Polymerisation mittels AlO_3 oder PF_3 fällt stets eine kleine Menge Gasöl als Destillatvorkauf an. Auf der Suche nach einer nutzbringenden Vermeidung für dieses haben wir sowohl den Vorlauf der Propylen-Schmieröle als auch Polymerisate aus

| | Bl-ausbeute | d ₁₅ | %-100 | %-200 | Jodzahl | O.2. | Cetenzahl |
|---------------------------|-------------|-----------------|-------|-------|---------|-----------------|-----------|
| Isobutylene | 80% | 0,700 | 32 | 90 | 0 | 90
110 m.Bl. | +32 |
| Isobutylene
n-Butylene | 53% | 0,700 | 34 | 92 | 0 | 79,5
100,0 " | 41 |
| Isobutylene
Propylen | 59% | 0,700 | 33 | 93 | 0 | 85
105 " | 38 |
| n-Butylene | 34% | 0,756 | 27 | 97 | 0 | 54
83 m.Bl. | 55 |
| Propylen | 28% | 0,754 | 59 | 92 | 0 | 64
89 m.Bl. | 48 |

sowohl mit Kontakt 6718 als auch Kontakt 5058/6434 hydriert; während wir bei der Anwendung der niedrigen Temperatur von 13 MV nur eine starke Herabsetzung der Jodzahl erwarteten, wurde bei der Untersuchung der Hydrierprodukte festgestellt, dass dieses sich je nach dem für die Herstellung des Gasöls verwendeten Olefins mehr oder weniger durch Spaltung und Isomerisierung in Benzin verwandelt hatte (siehe obige Tabelle). Mit einem Gemisch von gleichen Teilen Kat. 5058 und 6434 war die Benzinausbeute bei etwa 10% Verlust durch Vergasung quantitativ, auch bei Verwendung von n-Butylen und Propylen-Gasölen, die Oktanzahlen waren die gleichen wie bei Hydrierung mit Kontakt 6718.

Von Dr. Free wurden die Gasöle auch mittels Kontakt 6752 gekrackt. Die Benzinausbeute betrug 65-72%. Die Oktanzahl MM 80-83, bei Zusatz von 0,09% Pb: 85. Wenn man die Crackbenzine aus-

Von Dr. Friesel wurden die Gasöle auch mittels Kontakt 6752
gekrackt. Die Benzinausbeute betrug 65-72%. Die Oktanzahl MM 80-
83, bei Zusatz von 0,04% Pb: 85. Wenn man die Krackbenzine aus-

- 16 -

0408

Isobutylene bzw. C_3H_6 Gasöl mit Kontakt 6718 aufhydriert, sind die
entsprechenden Oktanzahlen 83(98) bzw. 57(65). Behandelt man sie
unter den Bedingungen der Gxo-Reaktion mit Wassergas und hydriert
sie nachträglich wieder mit Kontakt 6718, so werden die Oktan-
zahlen MM 87(102) und 64(67) gemessen.-

Arbeitsweise der Entparaffinierungsanlage in Lützkendorf.

Zum Schema

Das Öl aus der Ölvorlage E21 wird in einem Vorwärmer auf ca. 80°, das Propan aus dem Vorratsbehälter E2 auf ca. 60° aufgewärmt und beide Komponenten über eine Mischstrecke gemischt in einem Kühler auf + 40° abgekühlt und dem Behälter für warme Lösung E3 zugepumpt. Von hier wird die Lösung wechselweise einem der beiden Kühlgefäße E9 mittels Gasdruck zugeführt. In den Kühlern erfolgt die Kühlung der Lösung auf - 40° und zwar:

a) unter Einkonzentrierung einer sehr dünnen Lösung ohne Zugabe von Ersatzpropan (bisherige Fahrweise bei Destillatöl)

b) unter Zugabe von Ersatzpropan. Als Ersatzpropan dient Kaltpropan, das in den Ausgleichgefäßen E10 mit dem abgesaugten Propangas in Wärmeaustausch steht und dabei jeweils die Temperatur annimmt, die dem abziehenden Propangas entspricht. Das Propangas wird im Kühlkompressor komprimiert auf ca. 16 atü und im Kondensator G20 verflüssigt, von wo es dem Behälter E1 für Kompressorpropan zufließt. Aus diesem Behälter wird das als Kaltpropan dienende Propan in einem Wärmeaustauscher G0 8 (gegen Filtrat) auf etwa - 10 bis - 20° abgekühlt, sodaß das im Propan gelöste Wasser ausgefroren wird. Durch Entspannung in dem Kaltpropanbehälter E12 wird das Propan vollends auf - 40° abgekühlt. Die vom Kaltpropan aufsteigenden Gase werden vom Ausgleichskompressor abgesaugt.

Von den Kühlern wird jeweils der eine 1 Stunde gekühlt, während der andere in dieser Zeit entleert, aufgewärmt und wieder befüllt wird. Die Aufwärmung erfolgt durch Kondensation von Propandruckgas aus E1 nach dem Kühler. Die fertige Lösung gelangt nach dem Filterspeisebehälter, wo sie durch Absaugung nach dem Ausgleichskompressor auf - 40° kaltgefahren wird.

-2-

- 2 -

410

Durch eine Kreiselpumpe wird die Lösung den 4 Drehfiltern zugepumpt. Mittels des Blasegaskompressors, dessen Gas durch Propaneinspritzung auf ca. - 20° gehalten wird, wird der nötige Filtrierüberdruck erzeugt (ca. 0,3 atü). Das Filtrat fließt nach dem Behälter E13, während das Paraffin mittels eines Schabers von dem Filtertuch abgenommen wird und einer Schnecke zuläuft, die es mit Propan vermischt und den Pumpen