

Hydrierversuche mit chlorierten Kohlen in Tellerautoklaven.

Anheizzeit:	50 Minuten
Reaktionszeit:	3 Stunden
Anreibung:	2 Teile Kohle + 1 Teil Schwefel aus Bentleykohle
Druck:	250 atm
Temperatur:	450°
Kohle:	Brassert
Katalysator:	0,02 % MoO_3

Vorbehandlung der Kohle	Abbau	Spez. Gewicht v. $\text{Cl}/20^\circ$	Asphalt	Vergasung
Brassert neutr. + 0,02% MoO_3	70,8	1,022	4,5	15,8
" " + 0,02% MoO_3 + 0,5 Cl als 0014	91,4	1,024	2,6	15,3
Brassert in wässriger Suspension bei 20-30° chloriert (9,9 % Cl) + 0,02 % MoO_3	91,3	0,992	1,0	17,5
Brassert in wässriger Suspension bei 50° chloriert (1,2 % Cl) + 0,02 % MoO_3	92,6	1,016	2,0	10,1
Brassert b. 20-45° mit trockenem Chlor behandelt (7,1 % Cl) + 0,02 % MoO_3	92,3	0,989	1,0	13,8
Brassert neutr. + 0,5 % Cl als naßchlorierte Kohle (9,9 % Cl) + 0,02 % MoO_3	90,0	1,042	3,8	14,2
Brassert neutr. + 0,5 % Cl als in 0014-Lösung chlorierte Kohle (12,6 % Cl) + 0,02 % MoO_3	89,9	1,032	2,6	11,6

Analysemethoden von anoxydierten Kohlen.

Kohle	Kuhlmann (K 1055)		Stinneskohle (K 1001)		
	Behandlungsart	8 Stunden bei 200° mit Luft behandelt	unbehandelt	16 Stunden bei 1100° mit Luft behandelt	8 Stunden bei 800° mit NO behandelt
% Asche i. Trockenkohle	2,84	2,83	4,32	4,61	4,74
<u>In Reinkohle:</u>					
% C	88,23	84,16	86,68	74,25	85,33
% H	5,32	4,58	5,10	2,59	5,09
% O	4,88	9,16	5,88	20,81	6,40
% N	1,04	1,52	1,53	1,57	2,40
% S flüchtig			0,81	0,80	0,81
% S gesamt	0,77	0,79	0,84	0,91	0,95
% Flüchtiges	30,55	27,51			
H - disp./100 g O	5,05	3,63	4,59	0,41	3,66

Tabelle 3.

Hydrierversuche mit oxydierten Kohlen im Drehautoklaven.

540

Anhaltzeit: 3 Stunden
 Reaktionszeit: 1 1/2 Stunden, Temperatur 24,5 mV (450°C)
 Hochdruck : ca. 250 atm
 Kohle : K 1055 bzw. K 1001
 Anreicherung : 1 : 1 mit Steinkohlenteerschwefel
 Katalysator : 0,06 % SnCl₂ + 0,75 % Cl als NH₄Cl.

Vorbehandlung der Kohle	Abbau	Spez. Gew. v. Cl/20°	% Anhalt 1. Cl	% Ni + Ni 1. Clgewinn	% Verge- bung o. Neubil- dung + Vergabung
(Kuhlmannkohle)					
K 1055 (Kuhlmannkohle)					
① nicht vorbehandelt	93,7	1,090	10,7	62,5	22,4
8 Std. bei 200° mit Luft behandelt	93,7	1,076	7,5	91	18,5
mit H ₂ O ₂ (1,5%) beh.	95,1	1,078	8,7	77	19,4
mit KMnO ₄ behandelt	93,7	1,064	8,2	75	21,9
mit HNO ₃ "	94,5	1,070	7	83	20,7
mit Chlorwasser behandelt (0,1% Cl)	96,2	1,070	5,8	85	18,3
mit Chloralkali	89,9	1,102	14,2	55	23,2
K 1001 (Stinneskohle)					
nicht vorbehandelt	92,5	1,070	7,2	90,5	19,7
① 16 Std. bei 180° mit Luft behandelt	89,4	1,094	9,7	82,6	22,7
8 Std. bei 80° mit NO behandelt	95,7	1,060	5,3	137,3	13,67

TITLE PAGE

15. Hydrierungsergebnisse mit Janinakohle
(Auschwitz) K 1262 v. 12.4.43 im
Drehautoklaven.

Hydrogenation results with Janina
coal (Auschwitz) K 1262 of
4-12-43 in rotating autoclave.

Frame Nos. 541 - 545

Hochdruckversuche
Lu 1

10. Nov. 1943 G./B.

541

Hydrierergebnisse mit Janinakohle (Auschwitz)

K 1262 v. 12.4.43 im Drehautoklaven.

Am 12.4.43 erhielten wir von der Janinagrube 17 to Stückkohle mit 6,9% Asche in der Trockenkohle. Die Anteile über 0,3 mm (77,7% auf Reinkohle) wurden mit CaCl_2 -Lösung spez. Gew. 1,35 im halbertechnischen Maßstab auf wa. 3,2% Asche entascht. Dabei wurden rund 72,5% der Reinkohle als entaschte Kohle erhalten. Bezogen auf die gesamte Stückkohle (einschließlich Körnung unter 0,3 mm) beträgt die Ausbeute 56,4%.

In Tabelle 1 sind die analytischen Daten der Janina-Kohle mit der Durchschnittsprobe aus Beuthen und Heinitzgrube (K 1242) u. mit einer Ruhrkohle (Gelsenbergkohle K 1090) verglichen. Daraus ist ersichtlich, dass die Janinkohle wesentlich jünger ist, als K 1242; ihr C-Gehalt liegt bei 78 gegen 82 bei der Beuthen und Heinitzgrube; entsprechend ist der Sauerstoffgehalt höher, (14 gegen 11%) was einen niedrigeren disponiblen Wasserstoff bedingt. Der Schwefelgehalt ist bei Janinakohle etwas höher, ebenso der Flüchtigkeitgehalt. Die Schwelteaubeute ist erheblich geringer, sie geht etwa parallel mit dem disponiblen Wasserstoff.

In der Aschezusammensetzung fällt vor allem der wesentlich höhere Gehalt an CaO und SO_2 auf, der etwa doppelt so hoch ist wie bei der Beuthen + Heinitzgrube und etwa viermal so groß wie bei Gelsenbergkohle, was im gleichen Maße in der viel höheren Alkalität zum Ausdruck kommt. Infolge der sehr hohen Alkalität besteht bei Janinakohle Neigung zur Kaviarbildung.

Bei der Hydrierung im Drehautoklaven¹⁾ verhält sich die Janinakohle vom 12.4.43 ähnlich wie die früher untersuchten Proben²⁾, in Abbau und Asphaltgehalt ist sie günstiger als Beuthen + Heinitzgrube, in der Vergasung innerhalb der Bestimmungsgrenzen eher besser. Die Spaltung dürfte ebenfalls etwas höher liegen. Ebenso ist die Farbe des Anfallproduktes besser als bei K 1242. Verglichen mit der Gelsenbergkohle liegt sie im Abbau etwa gleich, im Asphalt eher etwas besser; die Vergasung ist jedoch bei Janinakohle höher.

Gemeinsam mit:
Dr. Schiffmann

gez. Graßl

1) Vergl. Tabelle 2

2) Vergl. Zusammenstellung Nr. 21 3451 v. 15.4.43.

Analysendaten der Janinakohle K 1262 vom 12.4.1943
verglichen mit Bauthen + Heinitzgrube u. Gelsenbergkohle.

	K1262 Janinakohle v.12.4.43 Original	K 1242 v.28.4.41 halbtechnisch entascht	K 1242 v.28.4.41 Durchschnitts- probe aus Bauthen +Heinitzgrube	K 1090 v.21.10.39 Gelsenberg- Kohle
* Asche i.d.Trocken- Kohle	6,93	3,2	4,9	2,5
Alkalität (gH ₂ SO ₄ /kg T.K.)	44,7	48,8	17,7	4,7
<u>Elementaranalyse a.</u>				
<u>Reinkohle</u>				
⊙ % C	78,47	78,26	81,96	83,76
H	4,74	4,83	5,04	5,49
O	13,53	14,66	11,03	8,77
N	2,03	1,82	1,67	0,95
S flüchtig	1,23	0,42	0,29	0,94
S gesamt	1,78	0,99	0,66	1,09
Chlor	oa 0,03-0,06	-	0,014	0,091
* Flüchtiges a.Rein- kohle	37,87	38,28	37,09	37,57
H dispon.	3,23	3,28	3,97	4,94
<u>Schwefelanalyse a.Reink.</u>				
* Urstein	7,92	7,21	oa 10	14,81
* Koks	75,65	74,53	77,59	77,36
<u>Analyse der Asche</u>				
⊙ % SiO ₂	20,18	20,27	32,65	34,81
Fe ₂ O ₃	14,81	11,74	10,36	25,08
Al ₂ O ₃	14,74	16,17	28,11	25,16
CaO	15,77	22,15	9,47	5,50
MgO	7,73	4,35	4,94	1,73
K ₂ O + Na ₂ O	0,94	1,33	1,71	1,74
SO ₂	24,27	22,84	10,25	4,72
P ₂ O ₅	0,10	0,12	0,89	0,28
TiO ₂	1,72	1,03	1,27	1,29
Schmelzpunkt d.Asche	1171°	-	1228°	>1275°

Hydriergebnisse mit Janinkohle K. 1262 v. 12. 4. 43
in Drehautoklavon.

Versuchsbedingungen:

Annezeit: 3 Stunden
 Reaktionszeit: 3 Stunden
 Temperatur: 23,2 MV (445° C)
 Katalysator: 1,2 % $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ aufgetränkt
 + 1,5 % Bayermasse
 + 0,3 % Sulfigran

Anreicherung 1:1 mit Steinkohlenteerschwärz + Pech (10:1)
 Füllungsgrad: ca 20 % (1000g Brei)

	K. 1262 v. 12. 4. 43 Janinkohle halbtechnisch abtascht	K. 1242 v. 28. 4. 41 Beuthen+Heinitz- grub. Durchschnitts- probe	K. 1093 v. 21. 10. 39 Gelsenbergkohle jung
Reinkohle-Abbau	99	97,9	99,4
Spez. Gew. v. Öl/20	1,050	1,055	1,040
% Asphalt i. Öl	3,2	4,3	4,0
% Neubildung bis 325°	92	82,2	101
% Vergasung u. Neubildg. + Vergasung	22,5	22,8	20,0

Analysendaten und Hydrierergebnisse mit Janinakohlen.

Die bei uns bisher eingegangenen Janinakohlen sind in beiliegender Tabelle analytisch und hydriermäßig verglichen. Sie liegen im C-Gehalt (auf Reinkohle) zwischen 76 und 79 %, die flüchtigen Bestandteile schwanken zwischen 38 und 41 %. Die Urteerausbeute ist zwischen 7 und 11 %. Die Förderkohlen haben einen Aschegehalt von 12 bis 17 %, die am 12.4.1943 eingegangene Stückkohle hatte ca. 7 % Asche auf Trockenkohle.

Nach dem C-Gehalt ist die Janinakohle eine junge Steinkohle, die bereits einen gewissen Übergang zu älteren Braunkohlen wie z.B. Brücker Kohle darstellt. Verglichen mit Beuthen und Heinitzgrube (K 1242) ist sie jünger. Ihr Sauerstoff- und auch der Schwefelgehalt sind etwas höher, der disponible Wasserstoff entsprechend niedriger. Der Gehalt an Flüchtigen ist zum Teil deutlich höher, während die Urteerausbeute im Durchschnitt etwas niedriger liegt, etwa wie bei rheinischer Braunkohle.

Die Aschezusammensetzung der Janinakohle, besonders der Stückkohle, hat ebenfalls eine gewisse Ähnlichkeit mit jener von Brücker Kohle.

Die nicht entsähten Förderkohlen enthalten etwa 4-5 % CaO, während die Stückkohle 16 % und die entsähten Kohlen etwa 20 % CaO enthalten. Das Produkt aus Aschegehalt und CaO Gehalt der Asche ist bei den Förderkohlen und auch bei den entsähten Kohlen praktisch konstant, d.h. der CaO Gehalt in der Asche läuft dem Aschegehalt umgekehrt proportional. Bei der Entsähtung wird kein CaO entfernt, das CaO reichert sich prozentual an, was früher schon mehrfach festgestellt wurde.)

Die Janinakohle vom 12.4.1943 (Stückkohle) ist etwas CaO-reicher als die früher erhaltenen Förderkohlen. Im Durchschnitt enthalten die Janinakohlen mehr CaO als Beuthen und Heinitzgrube (K 1242).

Die Janinakohlen lassen sich mit ähnlicher Ausbeute wie die Hydrierkohle aus der Beuthengrube entsähten.

Die Hydrierergebnisse der Autoklavenversuche zeigen, daß die Janinakohlen, wie aufgrund ihres geringeren C-Gehaltes zu erwarten war, sich günstiger verhalten als z.B. Beuthen + Heinitzgrube. Vor allem wurden im Abbau, der praktisch ebensogünstig wie bei Ruhrkohle liegt und im Asphaltgehalt gegenüber Beuthen- und Heinitzgrube bessere Daten erhalten. Die Spaltung ist ebenfalls meist höher. Die Vergasung wurde bei einigen Proben eher etwas niedriger gefunden. Aufgrund dieser Ergebnisse erscheint die Janinakohle für die Hydrierung als gut geeignet.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann

gez. Graßl

1) Vergl. Zusammenstellung 16346 i 5.4.1940 Dr. Rank.

Analysen und Hydrierergebnisse

	K 1261 v. 9.2.43 (2 kg-Proben)				K 1261 vom 24.			
	I Förder- durch- schnitt aller Kohlen	II Sortiman 0 bis 10 ^m /m	II lab.ent- ascht 0 bis 10 ^m /m	III Sorti- ment 10 bis 18 ^m /m	I Förder- durch- schnitt	I lab.ent- ascht	II 0 bis 10 ^m /m	II lab ent ascht
% Asche in der Trockenkohle	16,87	18,30	4,68	15,54	12,13	5,02	16,90	5,0
Alkalität (g H ₂ SO ₄ pro kg T.Kohle)	-	-	-	-	22,5	-	27,4	-
Elementaranalyse								
a. Reinkohle								
% C	76,76	76,48	79,20	76,85	77,53	77,60	78,16	76,2
% H	4,81	4,93	5,06	4,80	5,04	5,21	4,85	4,8
% O	12,81	14,46	12,87	14,02	12,5	14,37	12,33	15,2
% N	1,72	1,68	1,33	1,67	1,82	1,90	1,88	1,4
% S flüchtig	3,90	2,45	0,54	2,66	3,03	0,75	2,95	0,2
% S gesamt	4,14	3,11	1,04	3,05	3,32	1,06	3,48	1,6
Cl	0,045	0,048	0,14	0,15	0,031	0,17	0,030	-
% Flüchtiges a.RK.	38,59	37,88	36,83	40,14	41,05	41,60	38,42	-
H dispon.	3,37	3,01	3,74	3,26	3,75	3,81	3,25	2,7
Schwelanalyse a.RK.								
% Urteer	6,99	7,55	-	9,22	10,89	10,83	8,27	-
% Koks	75,75	73,95	-	73,23	72,43	70,80	74,38	-
Analyse d. Asche								
% SiO ₂	/	/	/	/	35,18	28,99	39,64	/
% Fe ₂ O ₃	/	/	/	/	25,02	9,31	20,46	/
% Al ₂ O ₃	/	/	/	/	25,80	24,94	24,43	/
% CaO	/	/	/	/	5,32	13,18	3,90	/
% MgO	/	/	/	/	2,60	6,64	2,56	/
% K ₂ O + Na ₂ O	/	/	/	/	1,98	1,47	2,23	/
% SO ₃	/	/	/	/	4,19	14,60	5,38	/
P ₂ O ₅	/	/	/	/	0,10	0,14	0,08	/
TiO ₂	/	/	/	/	1,65	-	1,10	/
Hydrierergebnisse								
% Reink.-Abbau	/	/	99,5	/	/	98,9	/	99,8
Spez. Gew. v. Öl/20°	/	/	1,056	/	/	1,040	/	1,058
% Neubildung bei 325°	/	/	85,5	/	/	99,3	/	86,0
% Asphalt im Öl	/	/	2,6	/	/	2,9	/	3,8
% Vergasung a. Neubildung w. Vergasung	/	/	19,5	/	/	21,0	/	23,1
Temperatur	/	/	23,2	/	/	23,2	/	23,2

Tabelle

Gas- und Hydrierergebnisse von Janina (Auschwitzer) Kohlen.

Ex- n- 17)	K 1261 vom 24.2.1943 (50 kg-Proben)				K 1262 vom 12.4.43 Stück- kohle		Zum Vergleich					
	lab. ent- ascht	II 0 bis 10 m/m	III lab. ent- ascht	III 10 bis 16 m/m	III lab. ent- ascht	original	lab. ent- ascht	K1242 v. 28.4.41 Durchdr. Probe n. Büttel- Hertze- grube	K1090 v. 21.10.39 Galsen- berg Jung	K210 v. 11.11.38 Prützel Kohle	K 48 v. 19.5.35 Mittel- deutsche/ Braun- kohle	K 226 16.12.42 Rhein- Braun- kohle
17	5,02	16,90	5,03	18,81	3,71	6,93	3,2	4,9	2,5	2,25	13,15	6,05
			-	23,8	-	44,7	48,8	17,7	14,7	14,5	94,6	63
18	77,60	78,16	76,9	75,82	76,79	78,47	78,26	81,96	83,76	77,01	71,84	68,73
19	5,21	4,65	4,3	4,74	4,86	4,74	4,83	5,04	5,49	6,01	5,20	4,74
20	14,37	12,33	15,2	14,07	16,21	13,53	14,66	11,03	8,77	15,16	16,68	25,28
21	1,90	1,88	1,4	1,85	1,68	2,03	1,82	1,67	0,95	1,20	1,18	1,19
22	0,75	2,95	0,2	3,49	0,37	1,23	0,42	0,29	0,94	0,52	5,10	0,17
23	1,06	3,48	1,6	3,65	0,82	1,78	0,99	0,66	1,09	0,62	0,03	0,43
24	17	0,030	-	0,027	0,093	-	-	0,014	0,091	-	0,03	0,05
25	1,60	38,42	-	38,18	39,75	37,87	39,28	37,09	37,57	48,02	59,24	52,54
26	3,81	3,25	2,7	3,13	3,19	3,23	3,28	3,97	4,94	4,95	3,54	1,91
27	10,93	8,27	-	8,19	7,90	7,92	7,21	ca 10	14,81	17,47	15,60	8,64
28	70,80	74,38	-	74,00	74,07	75,05	74,53	71,55	71,51	59,29	58,57	60,83
29	28,99	39,64	-	42,67	18,92	20,18	20,27	32,65	34,81	27,55	11,48	7,30
30	9,31	20,46	-	18,18	8,56	14,81	11,74	10,36	25,04	8,85	0,90	19,70
31	24,94	24,43	-	26,04	21,67	14,74	16,17	28,11	25,16	36,40	6,20	5,95
32	13,18	3,90	-	3,17	18,19	15,77	22,15	9,47	5,50	11,83	81,92	47,69
33	6,64	2,56	-	2,07	7,76	7,73	4,35	4,94	1,73	3,67	5,00	6,00
34	1,47	2,23	-	2,15	2,20	0,94	1,33	1,71	1,74	1,98	0,94	1,44
35	14,60	5,38	-	4,07	20,31	24,27	22,84	10,25	4,72	7,68	43,32	10,0
36	0,14	0,08	-	0,07	0,14	0,10	0,12	0,89	0,28	1,07	0,20	0,14
37	-	1,10	-	1,19	1,37	1,72	1,03	1,27	1,29	1,76	1,15	-
38			99,8		99,7		99	97,9	99,4			
39			1,068		1,062		1,050	1,056	1,040			
40			86,0		89,0		92	82,2	101			
41			3,8		3,2		3,2	4,3	4,0			
42			23,1		23,7		22,3	22,8	20,0			
43			23,2		23,3		23,3	23,2	23,2			

TITLE PAGE

16. Hydrierungsergebnisse mit Myslowitz-
kohle K 1263 im Drehautoklaven bei 350
und 600 atm Druck.
Hydrogenation results with Myslowitz
coal K 1263 in rotating autoclave
at 350 and 600 atm pressure.

Frame Nos. 546 - 548

HOCHDRUCKVERSUCHE
Ia 1

11. Oktober 1943 *546 ab. 4/11*

Hydratorergebnisse mit Myslowitakohle K 1263 im
Drehtrocken bei 350 und 600 atm Druck.

Zusammenfassung

Nach der Elementaranalyse (vergl. Tabelle I) hat die Myslowitakohle große Ähnlichkeit mit der Kohle aus Beuthen- und Heinitzgrube. Im Flüchtigengehalt und im dispon. Wasserstoff liegt sie etwas ungünstiger als Beuthen und Heinitzgrube, worauf auch die etwas geringere Teerausbeute bei der Schwelung zurückgeführt werden kann. Auch in der Aschezusammensetzung sind kaum Unterschiede erkennbar. Bei der petrographischen Untersuchung hat die Myslowitakohle rund doppelt soviel Faserkohle + Asche wie die Kohle aus Beuthen + Heinitzgrube und einen entsprechend geringeren Gehalt an Mattkohle.

Bei der Hydrirung (vergl. Tabelle II) verhielt sich die Myslowitakohle sowohl bei 350 als auch bei 600 atm Druck im Abbau und bei 350 atm auch im Asphalt etwas ungünstiger als Beuthen und Heinitzgrube. Die Spaltung ist etwas günstiger und die Vergasung eher etwas geringer als bei Beuthen und Heinitzgrube. Das etwas ungünstigere Verhalten der Myslowitakohle, insbesondere im Abbau, kann auf den höheren Gehalt dieser Kohle an Faserkohle zurückgeführt werden. Bei 600 atm Druck sind Unterschiede zwischen den beiden Kohlen nur noch im Abbau vorhanden.

gez. Graßl.

Gemeinsam mit:
Dr. Schiffmann.

Anlage:
Tabelle I und II.

Tabelle I.

547

Analysendaten der Myslowitzkohle, verglichen mit vier Beuthen und Heinitzgrube (K 1242 vom 28. 4. 41).

Kohle	K 1263 vom 21. 4. 43 Myslowitzkohle	K 1242 vom 28. 4. 41 Durchschnitts- probe von Beu- then u. Hei- nitzgrube
% Asche in der Trockenkohle	5,34	4,9
Alkalität (g H_2SO_4 /kg Trocken- kohle)	23,9	17,7
<u>Elementaranalyse a. Reinkohle</u>		
% C	81,53	81,96
H	4,58	5,04
O	11,66	11,03
N	2,00	1,67
S fl.	0,23	0,29
S gesamt	0,57	0,66
Cl		0,014
% Flüchtiges auf Reinkohle	35,31	37,09
H dispon.	3,30	3,97
<u>Schwelanalyse a. Reinkohle</u>		
% Koks	78,60	77,59
% Urteer	8,22	oa. 10
<u>Analyse der Kohlenasche:</u>		
% SiO_2	29,48	32,65
Fe_2O_3	9,24	10,36
Al_2O_3	24,81	28,11
CaO	13,75	9,47
MgO	7,17	4,94
$K_2O + Na_2O$	1,70	1,71
SO_3	12,27	10,25
P_2O_5	0,57	0,89
TiO_2	1,01	1,27
<u>Petrographische Untersuchung:</u>		
Glanzkohle	oa. 78	oa. 76
Mattkohle	" 10	" 18
Faserkohle + Asche	" 12	" 6

Hydrierergebnisse mit Mylowitzkohle K 1263 vom 21. 4. 43
im Drehautoklaven.

V
 548

Versuchsbedingungen:

Anheizzeit: 3 Stunden
 Reaktionszeit: 3 Stunden
 Temperatur: 23,5 MV (450°)C
 Katalysator: 1,2 % FeSO₄ · 7H₂O aufgetränkt
 +1,5 % Bayermasse
 +0,3 % Sulfigran
 Anreibung: 1:1 mit Steinkohlenteerschworöl + Pech
 (90:10)
 Füllungsgrad: bei 350 atm Druck ca. 10 % (ca. 500 g Broi
 " 600 " " " 20 % (ca. 1000 g ")

Tabelle II.

Hohstdruck	350 atm		600 atm	
	K 1263 v. 21.4.43 Mylowitz- kohle	E 1242 v. 28.4.41 Beuthen + Heinitz- grube	K 1263 v. 21.4.43 Mylowitz- kohle	E 1242 v. 28.4.41 Beuthen + Heinitz- grube
Abbau	91,3	93,4	95,3	97,5
Spez. Gewicht v. Öl/20°	1,094	1,070	1,050	1,056
% Asphalt im Öl	7,2	6,7	4,6	4,3
% Neubildung bis 325°	70,4	57,3	88,7	82,2
% Vergasung auf Neubil- dung + Vergasung	24,3	23,5	21,8	22,8

TITLE PAGE

17. Ersatzmöglichkeiten von Ammonchlorid
bei der Hydrierung von Ruhrkohle.
(Ältere Versuchsergebnisse).
Possibility of substituting
ammonium chloride in the hydro-
genation of Ruhr coal. (Early
experimental results.)

Frame Nos. 549 - 551

Ersatzmöglichkeit von Ammonchlorid bei der Hydrierung
von Ruhrkohle.

(Ältere Versuchsergebnisse)

Zusammenfassung.

Ammonchlorid lässt sich praktisch vollwertig ersetzen durch äquivalente Mengen elementares Chlor, sowohl gasförmig als auch in Form von chloriertem Anreibehl, wie auch als mäßig chlorierte Kohle, ebenso durch Chlorwasserstoff. Ähnliche Ergebnisse erhält man mit organischen Chlorverbindungen, z.B. Tetrachlorkohlenstoff. Als Ersatz für Ammonchlorid kommt ferner Schwefelchlorür in Betracht, während schwefelige Säure oder Ammonfluorid wesentlich ungünstiger ist. Mit Phosphorsäure wurden bei 78 MV höherer Reaktionstemperatur bis auf die Spaltung etwa gleiche Ergebnisse erhalten wie mit Ammonchlorid. Bei Anwendung von Metallpulvern (Eisen, Aluminium, Zink, Zinn usw.) konnte die Chlormenge auf die Hälfte bis ein Drittel reduziert werden, doch ist hierbei zur Erzielung einer ebenso günstigen Asphaltreduktion wie bei HCl eine geringe Temperaturerhöhung notwendig. Versuche mit chlorhaltiger, wasserlöslicher Tonerde wie auch mit wässrigem bzw. gebrauchtem Aluminiumchlorid ergaben nach den ersten Ergebnissen nicht aussichtslos und werden weiter verfolgt.

gez. Graßl

Elementares Chlor¹⁾ ist im Vergleich zu Ammonchlorid etwas besser im Abbau und in der Vergasung; die Asphaltreduktion scheint eher etwas ungünstiger zu sein.

Chlor in Form von chloriertem Anreibehl¹⁾ bringt geringe Vorteile in Asphaltreduktion und Vergasung, während der Ruhrkohlenabbau ein wenig niedriger liegt. Bei der Chlorierung des Anreibehls wird Chlor organisch gebunden und es tritt dabei deutliche Wärmetönung auf. Der Festgehalt stieg von 4,7 auf 14,2 %, während der Asphaltgehalt sich nur von 6,5 auf 9,5 % erhöhte. Die Chlorierung geschah bei 6000 und das Anreibehl erreichte einen Chlorgehalt von 14,8 %²⁾. Bei der Behandlung des Anreibehls mit Chlor wird rund zehnfach soviel Benzolfeuchte gebildet wie bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff³⁾; in letzterem Falle wird kein Chlor organisch gebunden. Ammonchlorid zeigte im Gegensatz zu elementarem Chlor und Tetrachlorkohlenstoff bei 8000 noch keine polymerisierende Wirkung auf das Anreibehl⁴⁾.

- 1) Zusammenstellung Nr. 17 6931 vom 19. 11. 40 Graßl und Nr. 20 7331 vom 10. 10. 42 Hupfer.
- 2) Das für die Hydrierversuche verwendete Anreibehl wurde durch Verdünnen mit unbehandeltem Öl auf ca. 0,8 % Chlor eingestellt.
- 3) Zusammenstellung Nr. 76721 vom 13. 6. 34 Krünig.
- 4) Zusammenstellung Nr. 7514 I vom 26. 4. 34 Krünig.

27960

Die Anwendung von Chlor in anderer Form als NH_4Cl würde wegen starker Korrosion meist, besondere apparative Schutzvorrichtungen notwendig machen.

Mäßige Chlorierung der Kohle ⁵⁾ in wässriger Suspension kommt in der Wirkung etwa Ammonchlorid gleich. Stärker chlorierte Kohle gab geringeren Abbau; die Kohle war vermutlich bei der Behandlung mit Chlor anoxidiert worden. Eine in Tetrachlorkohlenstoff chlorierte Kohle war im Asphaltabbau etwas günstiger.

Tetrachlorkohlenstoff und Chlorsäurestoff ⁶⁾ ist in äquivalenter Menge ebenso günstig wie Ammonchlorid.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Schwefelchlorür ⁷⁾ erhalten, das bei sulfidbildenden Metallen, wie Eisen, Zinks usw., besonders im Asphaltabbau etwas günstiger ist.

Ersatz von Ammonchlorid durch Ammonfluorid ⁸⁾ war vor allem in Abbau und Asphaltgehalt wesentlich schlechter.

Ebenso konnten mit schwelliger Säure oder mit elementarem Schwefel ⁹⁾ nicht annähernd die Zahlen von Chlor erreicht werden.

$NaCl + Phosphorsäure$ ¹⁰⁾ war in Asphalt und Abbau ungünstig, gegenüber ohne Chlor zeigte sich jedoch eine deutliche Verbesserung, die in erster Linie auf die Säurewirkung der Phosphorsäure zurückzuführen sein dürfte. Ein Zusatz zu Cl_2 scheint demnach nicht stattgefunden zu haben.

Phosphorsäure ¹¹⁾ brachte sowohl bei SnO_2 als auch bei Eisenkontakten einen deutlichen Effekt. Bei $72^\circ K$ höherer Temperatur konnten mit 0,5 bzw. 1 % Phosphorsäure, die auf die Kohle getränkt war, besonders in Kombination mit geschwefelter Ligninase, im wesentlichen die Zahlen von $SnO_2 + Chlor$ erreicht werden.

Ebenso wurden mit 2 % gefülltem Zinnpulver ¹²⁾ bei $72^\circ K$ höherer Temperatur in Spaltung und Asphaltreduktion nur wenig ungünstigere Zahlen erhalten als bei Chlor. Bei Anwendung von Metallpulvern, wie Eisen-, Aluminium- und Zinkstaub, konnte der Chloreffekt so verstärkt werden, daß es in den meisten Fällen möglich war, die Chlormenge bis auf die Hälfte bis ein Drittel herabzusetzen. In der Asphaltreduktion wurden manchmal die Werte von $SnO_2 + Chlor$ nicht ganz erreicht, doch würde die hierbei erhaltene niedrigere Vergaerung eine geringfügige Temperaturerhöhung zulassen.

Versuche, Ammonchlorid durch chlorkhaltige wasserlösliche Tonerden (Tonloch, Blankorol) zu ersetzen, erscheinen nach einem früheren Tierversuch erfolgversprechend; Ergänzungsversuche sind in Angriff

- 5) Zusammenstellung Nr. 7014 I vom 14. 11. 38 Simon-Grabl
- 5) Zusammenstellung Nr. 6649 I vom 23. 8. 38 Simon-Grabl
- 7) Zusammenstellung Nr. 20 7031 vom 20. 10. 48 Grabl
- 8) Zusammenstellung Nr. vom 23. 1. 35 Krönig
- 9) Zusammenstellung Nr. 7378 I vom 2. 3. 34 Schmitt
- 10) Zusammenstellung Nr. 8041 I vom 28. 9. 34 Simon-Grabl
- 11) Zusammenstellung Nr. 71 401 I vom 20. 5. 37 Grabl
- 12) Zusammenstellung Nr. 10 963 I vom 22. 12. 36 Grabl-Simon
- 13) Zusammenstellung Nr. 8041 I vom 28. 9. 34 Simon-Grabl, und
Zusammenstellung Nr. 8410 I vom 8. 1. 35 Donath;
Zusammenstellung Nr. 8411 I vom 8. 1. 35 Krönig.

551

genommen. Ebenso soll versucht werden, Ammonchlorid durch wasserhaltiges bzw. gebrauchtes Aluminiumchlorid aus der Alkylierung oder Paraffinherstellung zu ersetzen. Diese Substanzen haben jedoch gegen Ammonchlorid den Nachteil, daß sie sauerhaltig sind und die Rückstandsaufarbeitung belasten, da sie in etwa 2%iger Konzentration auf Kohle bezogen, angewendet werden müßten.

TITLE PAGE

18. Vorläufige Hydrierungsergebnisse mit elementarem Schwefel bei verschiedenen Produkten. (Versuche im Drehautoklaven). Preliminary hydrogenation results with elementary sulfur and various products. (Experiments in rotating autoclave.)

Frame No. 552

J. M. ...

Vorläufige Hydrierergebnisse mit elementarem Schwefel bei ver-
schiedenen Produkten

(Versuche im Drehautoklaven)

Zusammenfassung:

Die Hydrierversuche mit elementarem Schwefel, der bei 100° in dem betreffenden Öl vollständig gelöst war, ergaben mit den verschiedenen Produkten folgendes:

- 1) Bei rumänischem Rohöl, das nur ca. 0,5 % Asphalt enthält, gab 5 % elementarer Schwefel im Vergleich zu 1,5 % Grudeisenkontakt geringe Spaltungsverbesserung, vor allem zu Benzol. Das Anfallprodukt sah beim Grudekontakt etwas besser (Heller) aus.
- 2) Vorauer Rohöl, das ähnlich wie alban. Rohöl reich an Asphalt und Schwefel ist, wurde in Emulsion von alban. Öl verwendet. Dabei wurden mit 2 bzw. 5 % elem. Schwefel in Spaltung und Asphaltproduktion ungünstigere Daten erhalten, als mit dem Grudekontakt. 5 % Schwefel gab gegen 2 % eine geringe Erhöhung in der Spaltung und etwas geringeren Asphalt, aber auch höheres spez. Gewicht im Rückstand über 325° des Anfallproduktes, was auf polymerisierende Wirkung des Schwefels schließen läßt.
- 3) Bei Bräuner Feer, der ebenfalls asphalt- und schwefelreich ist, wurde mit 5 % Schwefel etwas bessere Spaltung, aber kein günstigerer Asphaltabbau erzielt; die Farbe des Anfallproduktes war beim Grudeisenkontakt besser.
- 4) Steinkohlenschwefeltee get. kann bis jetzt nur noch dem Aussehen beurteilt werden; danach waren die Produkte mit 2 und 5 % Schwefel etwa wie beim Grudeisenkontakt.
- 5) Steinkohlenteerpech gab mit 5 % Schwefel geringere Spaltung, aber etwas besseren Asphaltabbau als Grudekontakt. Der Rückstand über 325° hat wesentlich höheres spezifisches Gewicht als beim Grudekontakt.
- 6) Für oberschlesische Steinkohle mit 4,9 % Asche können nach dem Aussehen mit 2 bzw. 5 % Schwefel mindestens ebenbürtige Ergebnisse erwartet werden wie mit den üblichen Eisenkontakten.

302. Gradl

Gemeinsam mit Dr. Schiffmann

21.7.43

TITLE PAGE

19. Versuche zur Isomerisierung von n-Heptan
mit 5058 im Drehautoklaven.
Experiments on isomerizing n-heptane
over 5058 in a rotating autoclave.

Frame Nos. 553 - 554

Einfullung: 170 cm 5055 R-Rollen; 800 g n-Heptan.
(Siedepunkt ca. 98°).

	10 atm		100 atm	
Anfangsdruck (Nullgas)	12 mV (233°)		13 mV (305°)	
Temperatur	12 mV (233°)		13 mV (305°)	
HCl-Zusatz:	ohne	ca. 3,5% HCl auf Heptan	ca. 7% HCl auf Heptan	ca. 6% HCl auf Heptan
<u>Anfallprodukt:</u>				
Brechungsindex/20°	1,3885	1,3888	-	1,3887
Siedebeginn	95°	90°	84°	87°
Zerlegung: %				
-76°				
-80°				
-84°				
-86°				
-88°				
-90°			0,1	
-92°				0,3
-94°			0,2	0,5
-96°			0,4	0,6
-98°			0,9	1,4
Rückstand	1,9	0,2	2,0	7,9
O.Z. M.M.	97,4	16,9	19,2	37,2
	ca. 5	ca. 6	ca. 8	ca. 8
Vergasung:	ca. 1 %	ca. 1 %	ca. 3 %	verloren
				verloren

TITLE PAGE

20. Aeltere Hydrierungsversuche im Autoklaven
mit elementarem Schwefel.
Early hydrogenation experiments in
the autoclave with elemental sulfur.

Frame Nos. 555 - 557

J. Peters

Ältere Hydrierversuche in Autoklaven mit elementarem Schwefel

Anlaß zu diesen Versuchen war ein Patentanspruch der Teerverwertung Duisburg-Meiderich A 61 904 IV a/120, nach dem bei der Hydrierung von Destillations- und Extraktionsprodukten aus Kohle elementarem Schwefel ohne Zusatz von anderen Katalysatoren bei Drucken über 100 atm große Vorteile brachte. (Im Beispiel nur Versuche mit Naphthalin enthalten).

Unsere eigenen Versuche ergaben bei Naphthalin und Schwefelzusatz in Übereinstimmung mit obigem Anspruch ebenfalls erheblich mehr Leicht siedende bis 200°. Doch zeigt die Siedekurve, daß der Siedepunkt beim Produkt, das mit Schwefelzusatz erhalten wurde, wesentlich höher liegt als ohne Schwefel. Zusatz von 5 % MoO₃ + 5 % Schwefel gab noch deutliches Ansteigen der Anteile bis 200°, vor allem mehr Anteilen.

Bei Versuchen mit einem asphalthaltigen Öl P 1086 get. (getropftem Imprägnieröl von Raschig) wurde dagegen bei Zusatz von 5 % elementarem Schwefel keine Verbesserung gegen ohne Kat. erhalten. Ohne Schwefel war sogar die Spaltung eher etwas besser und der Asphalt günstiger, die Vergasung und der Druckverlauf waren praktisch gleich. (Siehe Tabelle).

Gen. Gräßl

A. Versuche mit Naphthalin + elementarem Schwefel 556

Binf. 250g Naphthalin; Anfangsdruck 125 atm

Katalysator	ohne	5% elementarer Schwefel	5% elementarer Schwefel + 5% MoO ₃
<u>Anfangsprodukt:</u>			
spez. Grw.	0,970/80°	0,944/80°	0,949/50°
Siedebeginn, °C	178°	126°	106°
% + 180°	0	18,5	30,6
- 200°	2,7	35,0	44,0
- 225°	22,5	57,2	57,4
- 250°	92,2	88,3	220°, 79,8
- 275°	95,3	90,3	90,1
- 300°	-	93,6	-
- 350°	-	94,6	91,5
Endpunkt	254°/96,0	95,3	92,5
% vom Anfangsprodukt flüssig	ca 10	ca 10	ca 30
% Produkt	93,5	81,5	87,5
% Gas	3,3	10,2	12,3
Höchstdruck atm	240	288	265

B. Versuche mit Imprägnieröl P 1086 get. + elementarem Schwefel

557

Stuf. 250g Imprägnieröl; Anfangsdruck 125 atm
Höchstdruck 240 atm.

Katalysator	ohne	5% elementarer Schwefel
<u>Anfallprodukt:</u>		
Spez. Gew. v. Anfall / 15°	2,076	1,692
" - 120°	12,8	11,2
" - 225°	18,5	16,0
" - 250°	24,0	21,5
" - 300°	39,6	36,7
" - 325°	61,9	51,0
% Asphalt	1,8	1,8
<hr/>		
Spez. Gew. v. H ₂ O / 15°	1,028	1,036
<hr/>		
% Produkt	77,7	75,3
% Gas	22,7	24,7

TITLE PAGE

21. Hydrierversuche mit spanischen Kohlen
im Drehautoklaven bei 350 und 600 atm
Druck.

Experiments on hydrogenation of
Spanish coal in rotating autoclave
at 350 and 600 atm pressure.

Frame Nos. 558 - 563

Hochdruckversuche
Lu 558

7. Juli 1943 Gr/Wu
558

1. Peter
H. M.

Hydrierversuche mit spanischen Kohlen im Drehautoklaven
bei 350 und 600 atm Druck.

Zusammenfassung:

Von den eingegangenen spanischen Kohlen wurden 3 Proben aus dem Teruelgebiet und eine Puertollanokohle hydriermäßig untersucht. Die Teruelkohlen haben nach Aussehen, Schluff, Ascheanalyse und Entaschungsvorgängen Steinkohlecharakter. Bei der Entaschung im Labor wurden bei Arino- und Andorrakohle rund 58 % der Reinkohle als entaschte Kohle erhalten. Utrillaskohle, die etwa 32 % Asche enthält, gab etwa 70 % der Reinkohle an entaschter Kohle mit etwa 7 % Asche. Die Teruelkohlen sind sehr schwefelreich und haben große Ähnlichkeit mit Lignite Gardane.

Die Puertollanokohle ist eine Steinkohle mit ca. 80 % C und 26,5 % Asche und gleicht ober-schlesischer Kohle. Bei der Entaschung verhielt sich diese Kohle ungünstig; es wurden nur 40 % Ausbeute auf Reinkohle erhalten.

Bei der Hydrierung zeigen die 3 Kohlen aus dem Teruelgebiet nur geringe Unterschiede; sie geben schon bei 350 atm guten Abbau und sind im Vergleich zu ober-schlesischer Kohle besser hydrierbar. Verglichen mit dem ähnlichen Lignite Gardane sind die Teruelkohlen im Asphalt etwas und vor allem in der Vergasung ungünstiger, die jüngere rheinische Braunkohle gibt etwas besseren Asphalt, aber höhere Vergasung.

Puertollanokohle gibt etwas günstigere Hydrierergebnisse als die sehr ähnliche ober-schlesische Kohle (Vergl. Tab. I und II).

Wegen des mäßigen Entaschungsergebnisses wurde die Puertollanokohle bei 600 atm und 435°C extrahierend hydriert. Infolge des hohen Aschegehaltes wurde dabei im Vergleich zur ober-schlesischen Kohle (5 % Asche) bessere Asphaltreduktion, geringerer Abbau, höhere Spaltung und entsprechend höhere Vergasung erhalten. Die Filtrierbarkeit nimmt vermutlich durch den höheren Aschegehalt dieser Kohle schneller ab als bei ober-schlesischer Kohle.

Gemeinsam mit Dr. Schiffmann

gez. Graßl

216726

Hydrierversuche mit spanischen Kohlen im Drehautoklaven.

Wir erhielten am 3.9.42 vom Instituto Nacional De Industria in Madrid 5 Proben von je 80 kg Förderkohle aus dem Teruelgebiet und über Herrn Dr. F. Winkler, Oppau, am 25.8.42 eine Probe aus dem Puertollanogebiet.

Von den obengenannten 5 Proben, von denen 3 Proben mehr als 32 % Asche enthielten, wurden 3 Proben hydriermäßig untersucht und zwar:

- 1) Arinokohle K 1254 mit 14,1 % Asche)
- 2) Andorarakohle K 1255 mit 10,7 % ") Teruelkohlen
- 3) Utrillaskohle K 1256 mit 32,5 % ")

außerdem die Kohle aus Puertollano (K 1253), eine junge Steinkohle mit 26,5 % Asche.

Die 3 ersteren Proben sind sehr schwefelreich und haben auf Grund ihres Aussehens, des Schluffbildes und besonders auch hinsichtlich ihrer Aschezusammensetzung, die reich an Kieselsäure und wenig CaO enthält, den Charakter von Steinkohlen. Auch die Entaschungsmöglichkeit nach dem Schwimmsinkverfahren deutet auf Steinkohlecharakter hin. In der elementaren Zusammensetzung gleichen diese Kohlen dem Lignite Gardane, sind jedoch noch schwefel- und sauerstoffreicher. Die Asche des Lignite Gardane ist CaO-reich und SiO₂-arm, also ähnlich der einer Braunkohle.

Die Puertollanokohle (K 1253) ist eine junge Steinkohle und hat sowohl nach der Elementaranalyse wie auch der Aschezusammensetzung große Ähnlichkeit mit oberschlesischer Kohle.

Bei den im Labor von Herrn Dr. Lemme ausgeführten Entaschungsversuchen konnten Arino- und Andorarakohle von 14 bzw. 10,7 % auf 8,6 bzw. 5,7 % Asche entascht werden, wobei die Ausbeuten auf Reinkohle etwa 58 % betrug. Die Utrillaskohle, die 32,5 % Asche enthält, ließ sich auf 7 % Asche bringen bei etwa 70 % Ausbeute auf Reinkohle, was für eine derartig aschereiche Kohle ein günstiges Ergebnis ist. Die Puertollanokohle mit 26,5 % Asche verhielt sich bei der Entaschung weniger günstig, es wurden nur etwa 40 % von der Reinkohle als entaschte Kohle mit 8,7 % Asche erhalten. (Vergl. Tab. III)

Hydrierversuche mit diesen spanischen Kohlen wurden bei 350 und 600 atm im Autoklaven ausgeführt und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. I und II mit ähnlichen Kohlen wie Lignite Gardane, oberschlesischer Kohle und rhein. Braunkohle verglichen.

Die Versuchsdaten zeigen, daß die Kohlen K 1254, 1255 und 1256 schon bei 350 atm Druck, vor allem im entaschten Zustand gut abbauen lassen. Der Abbau liegt bei etwa 99 % und die Asphaltzahlen sind deutlich, die Vergasung bei gleicher Spaltung etwas geringer als bei oberschlesischer Kohle K 1242 (Beuther und Heinitzgrube). Verglichen mit Lignite Gardane (K 1135) geben die spanischen Kohlen etwas höheren Asphaltgehalt und höhere Vergasung. Die entaschte Puertollanokohle (K 1253) liegt in Abbau, Asphalt und Vergasung etwas besser als die oberschlesische Vergleichskohle K 1242.

Bei 600 atm Druck wurden bei 3/10 mV tieferer Temperatur und doppeltem Füllungsgrad in Asphaltreduktion und Vergasung z.T. günstigere Zahlen erhalten als bei 350 atm. Verglichen mit Lignite Gardane und ober-schlesischer Kohle wurden die bei 350 atm erhaltenen Ergebnisse bestätigt. Rheinische Braunkohle, die jünger als die spanischen Kohlen ist, gibt etwas günstigeren Asphalt, jedoch höhere Vergasung. Puertollanokohle K 1253 gibt auch bei 600 atm etwas bessere Daten als ober-schlesische Kohle.

Da sich die Puertollanokohle K 1253 nur mit geringer Ausbeute ent-aschen ließ, wurde sie mit wenig Wasserstoff bei 600 atm, 22,5 mV und mit Mittelblanreibung extrahierend hydriert. Im Vergleich zu ober-schlesischer Kohle mit nur 5 % Asche wurden mit der sehr asche-reichen Puertollanokohle etwas geringerer Abbau, viel niedrigerer Asphalt, und größere Spaltung entsprechend höhere Vergasung erhalten. Die Filtrierbarkeit des Anfallproduktes war anfänglich besser, nimmt jedoch vermutlich durch schnelleres Anwachsen des Filterkuchens infolge des hohen Aschegehaltes schneller ab als bei ober-schlesischer Kohle. Um das gesamte Anreibemittelöl wieder zurück zu erhalten, müßte diese ascherreiche Kohle bei 1/2 bis 1 mV tieferer Temperatur extrahiert werden.

Tabelle I

Hydrierversuche mit spanischen Kohlen b
 Anreibung 1:1 mit Steinkohlenteer
 Füllungsgrad: ca. 10 %.

Kohle	K 1254 vom 3.9.42		K 1255 vom 3.9.42	
	Arino		Andorra	
Asche i. Tröbchenk.	Original	lab. entascht	Original	lab. entascht
	14,1	8,6	10,7	5,7
Temperatur	23,5	23,5	23,5	23,5
Katalysator	3% Bayern.	3% Bayern.	3% Bayern.	3% Bayern.
Abbau	99,7	99,8	96,1	99,3
Spez. Gew. v. Öl/20°	1,070	1,060	1,072	1,060
* Asphalt 1.01	2,9	3,0	ca 4,0	3,1
* Neubildung -325°	63,7	77,2	69,5	87,7
Vergasung g. Neubildung + Vergasung	18,1	22,4	20,7	25,5

Tabelle 1

Manischer Kohlen bei 350 atm im Drehautoklaven

mit Steinkohlengeschwefel + Feoh (9:1)
 bei 10 %

von 3.9.42

K 1256 von 3.9.42

K 1135

K 1253
 vom 25.8.42

K 1242
 vom 28.4.41

Adorra

Utrillas

Lignit Gardane

Puertollano

Reuthen und
 Heinitzgrube

lab. entascht

Original

lab. entascht

Original

lab. entascht

4,9

5,7

32,5

7,1

12,6

8,7

23,5

23,5

23,5

23⁵⁻⁶

23⁵ BV

1,2 % FeSO₄ · 7 H₂O

1,5 % Bayermasse

0,3 % Sulfigran

3% Bayern.

3% Bayern.

3% Bayern.

3% Bayern.

99,3

94,7

100

100

95,0

93,4

1,060

1,052

1,032

1,052

1,030

1,078

3,1

2,0

4,5

2,5

6,9

6,8

87,7

96,5

59,8

85,0

60,5

57,3

25,5

24,5

21,6

17,5

22,0

23,5

Hydrierversuche mit spanischen Kohle

Anreicherung 1:1 mit Steinkohlen

Füllungsgrad: ca. 20 %

Kohle	K 1254 vom 3.9.42		K 1255 vom 3.9.42	
	Ariño		Andorra	
	Original	lab. entascht	Original	lab. entascht
* Asche i. Trockenk.	14,1	8,6	10,7	5,7
Temperatur mV	23^2	23^{1-2}	23^2	23^3
Katalysator	3% Bayern.	1,2% FeSO_4 1,5% Bayern. 0,3% Na_2S	1,2% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,5% Bayermasse 0,3% Na_2S	
Abbau	96,5	99,7	99,3	99,4
Spez. Gew. v. 51/20°	1,042	1,040	1,042	1,042
* Asphalt 1-01	2,7	2,4	2,2	3,1
* Neubildung + 325°	97,2	96,3	92,5	115
* Vergasung u. Neubildung + Vergasung	17,4?	20,5	20,0	23,4

Tabelle II

502

Wasserdampf-Kohlen bei 600 atm im Drehautoklaven
 mit Steinkohlenteerachweröl + Pech (9:1)
 bei 20%.

von 3.9.42	K 1256 vom 3.9.42 Utrillas	K 1135 vom 4.1.38 Lignit Gardane	K 229 vom 30.6.42 Rhein. Braunkohle	K 1253 vom 25.8.42 Puertollano	K 1242 vom 28.4.41 Beuthen u. Heinitsgrube
lab. entascht 5,7	lab. entascht 7,1	Original 12,6	6,2	lab. entascht 8,7	4,9
23 ²	23 ¹	23 ²	23 ²	23,2	
7 H ₂ O	3% Bayern.	3% Bayern.	3% Bayern. + 2% elem. S	1,2% FeSO ₄ 1,5% Bayermasse 0,3% H ₂ S	7 H ₂ O
99,4	99,0	100	100	97,3	95,0
1,042	1,070	1,014	1,050	1,034	1,056
3,1	3,2	1,0	2,1	3,6	4,3
116	60	135	87	99	96,2
23,4	22,6	21,4	22,3	19,5	21,0

Q

Q

Tabelle III

Entaschungsergebnisse mit spanischen Kohlen

Die Kohlen wurden von Herrn Dr. Lemme laboratoriumsmäßig nach dem Schwunmsirkverfahren mit Xylocl-Tetrachlor-
kohlenstoff entascht und dabei folgende Ergebnisse erzielt:

Kohle	% Asche i. d. Originalkohle	% Asche i. d. entaschten Kohle	Ausbeute an entaschter Kohle bez. auf Orig.-Kohle	% Asche im bez. auf Reinscheusfall Kohle
K 1253 vom 23.8.42 (Puertollano)	26,5	8,7	30,1	37,5
K 1254 vom 3.9.42 (Ariso)	14,1	8,6	55,0	58,8
K 1255 vom 3.9.42 (Andorra)	10,7	5,7	54,5	57,6
K 1256 vom 3.9.42 (Utrillas)	32,5	7,0	51,0	70,4

TITLE PAGE

22. Versuchsergebnisse mit rheinischer
Braunköhle im Autoklaven.
Results of experiments with
Rhine soft coal in autoblave.

Frame Nos. 564 - 565

Versuche mit Chlorwasser liegen mit rhein. Braunkohle nicht
für, wohl aber bei einer mit rhein. Braunkohle sehr ähnlichen
Schlingkohle als Koks, als Kontakt, 30 % H_2SO_4 neutralisierte Koks
gab mit Chlorwasser starke Asphaltausflockung und schlechten
kohlensäurehaltigen Neutralisation der Kohle mit Salzsäure gab ledig-
lich einen geringen Asphalt und ebenfalls Ausflockung.

gez. Grassl

TITLE PAGE

23. Steinkohlenteerpechzusatz bei Rheinischer Braunkohle (Hydrierversuche im Drehautoklaven).
Admixture of mineral coal tar pitch to Rhine brown coal (Experiments on hydrogenation in rotating autoclave).

Frame Nos. 566 - 568

Steinkohlenserpuchzusatz
Nr. 118.

1. Müller
24. Juni 1942. 15/16

H. 15
R

Steinkohlenserpuchzusatz bei Rheinischer Braunkohle.
(Hydrierversuche in Drehautoklaven)

Zusammenfassung.

Zusatz von Steinkohlenserpuch zum Anreiberdampf (ca. 30 %) wirkt sich bei der Hydrierung von Rheinischer Braunkohle hauptsächlich in höherem Asphaltingehalt des Oles aus, das etwa auf das Doppelte ansteigt. Mit Serpuchzusatz wird der Kohlenabbau etwas gedrückter, da das Fechscher schwerer abgebaut wird als die Kohle. Dadurch fallen ca. 6-8 % mehr Hydrierückstand (Benzolrestes) an, als bei der Verarbeitung ohne Fechs. Der Asphaltingehalt des Fechs steigt mit Erhöhung der Temperatur, während der Feststoffabbau abnimmt. Auf die Vergärung kommt kein deutlicher Einfluss des Fechsartigen Feststoffes zu. Die Anreibprodukte waren in jedem Falle homogen.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann.

Gen. Gravel.

W. 20/21

Steinkohlenteerschwamm bei der Hydrierung von Rheinbraun
Kohle in Autoklav

Da Rheinbraun vom OKM eine bestimmte Menge Steinkohlenteerschwamm erhalten sollte, wurde geprüft, wie schwammig die Hydrierergebnisse bei Rheinbraunkohle ausfallen. Dem Anreibedl von Rheinbraun wurden 30 % eines Steinkohlenteerschwamms von Rütgerswerken (P 516) zugesetzt.

Anreibedl und Pech hatten folgende Eigenschaften:

	Anreibedl von Rheinbraun v. 10.4.42	Steinkohlenteerschwamm v. Rütgerswerken (P 516) von 7.2.1941
Spez. Gewicht	1,011/500	1,200/1000
Erweichungspunkt		72,500
Benzolresten	2,5	21,2
Aesche im Ganzen	0,9	0,6
S. Asphalt 1.01	4,1	36,7
2. 220°	1,0	0
3. 390°	7,5	

Eine vom OKM eingegangene Pechprobe besaß praktisch gleiche Qualität wie das für diese Versuche verwendete Pech P 516. Lediglich der Festgehalt ist bei der OKM-Probe mit 10,8 % geringer, wodurch dieses Pech für die Hydrierung geeigneter erscheint.

Die Hydrierergebnisse sind in der Tabelle enthalten. Daraus ergibt sich, dass der V.A. des Pechs am deutlichsten in dem höheren Asphaltgehalt des Anfallproduktes in Erscheinung tritt. Der Steinkohlenschwamm wird etwas geringer, dann das feste aus dem Pech lässt sich nicht so gut abbauen wie die Kohle. Der Abbau des Pechrestes beträgt ca. 64% und es errechnet sich dadurch ein Mehr an Hydrierrückstand (Benzolunlösliches) von ca. 5 - 8 % was eine geringe Mehrbelastung der Nachhandaufbereitung zur Folge hätte. Der Asphalt des Pechs wird, je nach der Versuchstemperatur, zu 74 bis 86 % abgebaut. Mit Erhöhung der Reaktionstemperatur wird der Pechabbau geringer, während der Asphaltabbau ansteigt. Die Vergasung ist mit Pechzusatz bei gleicher Spaltung kaum erhöht. Die schwere Fraktion 325 vom Anfall hat bei Pechzusatz höheres Spaltgewicht, was auf den mehr aromatischen Charakter schließen lässt. Die Anfallprodukte waren sowohl mit wie ohne Pechzusatz homogen.

Steinkohlenteer-Rechnungen bei der Ervartung von Rheinbraunkohle
im Drehtrockenverfahren

Kohle: von Rheinbraun vom 16.4.42.
 Anreibedl: Rheinbraun und mit 30 % Steinkohlenteerpech.
 Anreibeverhältnis: 1 : 1
 Verweilzeit: Std.: Füllungsgrad ca. 20 %
 Kontakte: 3 % Bayermasse v. 1 % elem. Schwefel.

Anreibedl	von Rheinbraun vom 10.4.42		von Rheinbraun vom 10.4.42 + 30 % Steinkohlenteerpech.		
	25,0/442	22,5/454	22,5/437	22,5/454	22,5/454
Temperatur in °C	120	98	98	97	98
Hochdruck					
Steinkohlenteerabbau	90,8	99,1	97,6	97,7	98,8
Abbau des Festen aus dem Pech			83,2	84,3	91,0
% Asphalt in Öl	1,1	2,4	3,4	4,2	4,5
Asphaltabbau v. Pech			86,0	71,5	72,9
% Asphalt in Schwefel	4,1	4,2	6,4	7,1	7,0
Spez. Gewicht v. Öl/20°	0,994	1,008	1,008	1,024	1,028
% = 180°	11,2	6,9	9,2	18,7	17,5
% = 325°	38,4	33,2	37,8	30,7	30,0
% = 350°	48,9	45,1	47,0	40,4	39,8
Olgehalt an Reinkohle	71,0	74,0	75,0	76,8	82,3
% Benzol & Mittelöl -350° im Olgehalt	119,3	101,2	107,3	92,1	84,2
% Vergasung an Neubildg. 350° & Vergasung	17,9	15,6	18,3	ca. 16,5	15,0
Spez. Gewicht v. Öl 325°/100	1,012	1,004	1,032	1,022	1,032

TITLE PAGE

24. Aufschluss- und Hydrierversuche im Auto-
klaven mit estnischen und anderen
Schiefern sowie Schieferkonzentraten.
Experiments in autoclave on
decomposition and hydrogenation of
Estonian and other shale and
shale concentrates.

Frame Nos. 569 - 573

Hochdruckversuche
Lu 558

28. Mai 1942 Gra/Ed

509

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

Zusammenfassung.

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

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

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

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

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

gez. Grassl

Gemeinsam mit

Dr. Schiffmann
Dr. Lemme.

28.5.42

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

Aufschlußversuche (Erhitzung ohne Wasserstoff).

570

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

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

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

Ein Versuch bei 360° und mit Schiefermittelöl - 250° 1:1 angesetzt gab 77 % Abbau und 67 % Öl auf Kerogen. Das Anfallprodukt hatte 14,8 % Asphalt, war nicht filtrierbar. Derselbe Versuch gab bei 408° ca 84 % Abbau des Kerogens und 70 % Öl auf Kerogen. Der Asphalt im Öl beträgt nur 7,4 %. Das Produkt gab im Druckfilter bei 160° eine Filtrierzeit von 13 Minuten und 30 Sekunden.

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

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

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

Schiefer	Anreibe-öl	Temp. °C	Aussehen	Benzol-löslich	% Öl auf Kerogen	% Abbau des Kerogens	Filtrierzeit
Original							
S 24	ohne	360°	nicht geschm.	-	-	-	-
" S 24	"	408°	schwarz pechartig.	26	69,5	73,5	-
" S 24	"	360°/408°	" "	28	69,5	74	-
Konsentrat S26	"	360	pechartig.	-	-	-	-
" S26	"	408	"	-	-	-	-
Original	Fl 17 am						
S 24	" 350°	360	d. braun-grün	-	67	77	nicht filtr.
" S 24	"	408	"	-	70	84	13Min. 30Sec
" S 24	Steink. M'öl	408	braun-grün	-	68	78	3 " 15 "
Konsentrat S26	Fl 17 am - 350	408	d. braun s. diok	-	ca 80	ca 94	132 " 15 "

Hydrierversuche: Der estn. Schiefer S 24 gab bei 250 atm und 425° mit geschwefelter Bayermasse ca 63 % Öl auf Kerogen und ca 79 % Kerogen - nicht vor. Hydrierergebnisse mit Konzentrat von Griesheim S'25 liegen noch

B. Aufschlußversuche mit estnischem und anderen Schiefeln und Schieferkonzentraten.

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

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

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

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

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

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

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

II. Hydrierversuche mit Schiefer im Autoklaven.

573

Höchst - Druck ca 275 atm

Anreicherung 1:1 mit Schieferöl-Rückstand 350°

Schiefer	Estn. Schiefer 8 5	Konzentr. aus 8 5	Konzentr. aus estn. Schiefer	518 Konzentr. aus schwed. Schiefer v. Griesheim	Schieferkonz. aus schwed. Shi fer v. Schweden
Temperatur°	450°	448°	435°	450°	442°
Verweilzeit Std.	1 1/2	1 1/2	2	1 1/2	1 1/2
% Kerogen	45,0	90	79,8	32,8	68,1
% Öl b. Schwelen a. Kerogen	ca 62	ca 62	71,7	23,5	24,0
% einges. Kerogen:					
Öl	65,8	77,0	78,7	44,6	75,3
Wasser (neu)	2,5	9,0	1,3	4,5	-
Gas	22,5	7,9	16,2	33,2	13,5
Festes (organ)	9,0	4,0	1,8	14,3	7,4
Spez. Gew. v. Öl/20°	0,944	0,968	0,956	0,998	1,018
% - 180°	13,9	15,8	12,5	3,8	8,4
% - 325°	48,3	42,6	48,6	27,6	42,1
% Asphalt i. Öl	2,8	8,1	5,3	1,8	2,2
% Asphalt i. Schwer- 81	5,4	14,2	10,3	2,5	3,6
% Asphalt-Neubil- dung a. Kerogen	-16,4	+ 3,5	-2,0	-0,17	+ 1,6
Kerogen-Abbau	ca 91 1)	ca 96	ca 98	ca 85	ca 92
Neubildung -325°	204,5	100	125	196	105
KW-Vergasung a. Neubildung-325° + Vergasung	13,9	8,4	11,3	24,0	14,6

1) Der Abbau des Kerogens ist beim estn. Schiefer infolge seines hohen Kohlenstoffgehaltes, der in Benzolunlöslichen noch stark angereichert vorliegt, ungenau, da beim Versaschen kerartig kohlenstoffhaltiger Substanzen häufig noch Carbonat im Glührückstand zurückbleibt.
Die früher angegebene Abbausahl von 78 % ist zu niedrig, da bei der Berechnung des Kerogenabbaus, die bei der Versaschung des Benzolunlöslichen weggehende CO₂ unberücksichtigt blieb.

TITLE PAGE

25. Aufschlussversuche mit bulgarischem
Ölschiefer (Bresnik) (S 21) v. 20.10.
41 im Autoklaven.
Experiments on decomposition of
Bulgarian oil shale (Bresnik)
(S 21) of 10-20-41 in the autoclave.

Frame Nos. 574 - 576

Rechdruckversuche
Lu 558

574

28. April 1942 Gr/Ed

Aufschlußversuche mit Bulgarischem Ölschiefer (Dresnik) (S 21)
V. 20.10.41 im Autoklaven:

Der bulgarische Ölschiefer hat 57 % Asche (Glührückstand), ist also aschereicher als der estnische Schiefer (S. 5). Der CO_2 -Gehalt beträgt etwa die Hälfte und der CaO -Gehalt in der Asche etwa $\frac{1}{3}$ verglichen mit estnischem Schiefer. Infolgedessen ist auch der Kerogengehalt mit 53,7 % geringer als beim estnischen Schiefer. Der Pyritgehalt ist etwas höher. Das Kerogen ist im O -Gehalt gleich, aber etwas wasserstoffreicher als beim estnischen Schiefer, daher auch der etwas geringere dispon. Wasserstoff beim bulgarischen Schiefer.

Die Schwelausbeute in der Fischerretorte ist 49 % auf Kerogen und beträgt rund 70 % von derjenigen des estnischen Schiefers S 5.

Die analytischen Daten und Ergebnisse bei den Aufschlußversuchen sind vergleichsweise mit estnischem Schiefer in der Tabelle zusammengefaßt.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Anreibeölen gemacht, da sich gezeigt hatte, daß bei den Versuchen die mit Schieferölrückstand angeschlossen waren, mit Benzol sehr schwer das Feste abgetrennt werden konnte und daher die Zahlen nicht zuverlässig erschienen. Ein Versuch mit Schiefermittelöl gab kaum eine höhere Ausbeute, während bei 2 Versuchen, die mit schwedischem Schieferöl angeschlossen waren, die Ausbeute etwas höher gefunden wurde. Im Durchschnitt werden aus bulgarischem Ölschiefer beim Aufschluß ca 60-65% Öl auf Kerogen erhalten gegen 75 beim estnischen Schiefer, während die Asphaltbildung beim bulgarischen Schiefer etwa nur halb so groß ist.

Gemeinsam mit:
Dr. Schiffmann

Gez. Grassal

x)
Aus diesen Anfallprodukten ließ sich das Feste in der üblichen Weise mit Benzolverdünnung (1:5) in der Wärme nicht, bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer durch Filtrieren abtrennen. Mit Tetralinkresol (80:20) als Verdünnungsmittel (1:5) war das Produkt weder heiß noch kalt filtrierbar. Nur der Versuch mit Mittelöl als Anreibeöl konnte normal aufgearbeitet werden. Möglicherweise hängt dies damit zusammen, daß das aus bulgarischem Schiefer erhaltene Produkt (Bitumen) mit den angewandten Lösungsmitteln besonders in der Wärme Ausflockungen gibt, und sich anders verhält als die Produkte aus den bisher untersuchten Schiefen.

20817

Analytische Daten und Ergebnisse bei Auf

V. O.

Anheizzeit: 3 Stunden

Schiefer	Bulgarischer Ulschiefer	
* Asche (Glührückstand) a. Trock. S.		5
* Kohlensäure		
* NaO in der Asche		
* Pyrit		
* Anorg. Bestandteile		60
* organ. Substanz (Kerogen)		37
H dispon. d. Kerogens		0,8
Schwelausbeute (Scherretorte)		
a. Trockenschiefer		10
a. Kerogen (organ. Substanz)		49
Aufschlußversuche		
Anreibeöl	P 1317 350° aus ostr. P. Schieferöl	
Temperatur MV (°C)	18,2	19,5
Höchstdruck atm N ₂	(3600) 65	(3820) 46
Verweilzeit	1 1/2 Std.	15 Min.
* Öl auf Trockenschiefer	20,5	20,3
* Öl auf Kerogen	60,8	49,7
* Asphalt i. Öl	15,6	17,4
* Asphalt-Neubildung a. Kerogen	24,9	31,3

an und Ergebnisse bei Aufschlußversuchen mit bulgarischem Olschiefer (Braunick)
 v. O. 10. 1941.

Einfallmenge: 1 kg Brei (1:1)

Ergebnis v. 20.10.41

Z Vergleich:
 Estn. Olschiefer 8 5 v. Nov. 28.

57,29	39,07
8,36	16,24
15,15	48,1
2,86	2,34
66,32	48,50 54,33
33,68	51,50 45,67
ca 8,3	9,5

16,7	29,5
49,7	64,5

P 1317 350° aus estn. Schieferöl	P 1317 am -350°	Schwedisches Schieferöl 325° (P 1474)	Estn. Schieferöl 350°
19,5 (3820) 46	18,2 (36000) 60	18,2 (36000) 46	18,2 (36000) 25
15 Min.	1 1/2 Std.	1 1/2 Std.	5 Min.
20,3 59,7	20,8 61,9 6,3 23,9	22,3 66 14 ? 44,8?	21,7 64 9,4 28
			ca 34 ca 75 ca 30 ca 67

TITLE PAGE

26. Ersatz von Eisensulfat durch Luxmasse
bezw. Bayermasse + H_2SO_4 bei der
Hydrierung von Oberschlesischer Kohle
K 1242. (Versuche im Drehautoklaven).
Substituting iron sulfate by Lux
mass or by Bayer mass + H_2SO_4 in
hydrogenation of Upper Silesian coal
K 1242. (Experiments in rotating
autoclave.)

Frame Nos. 576 - 577

Hochdruckversuche
Lu 558

28. März 1942

576

J. A. P. P.
M. A.
H. R.

Ersatz von Eisensulfat durch Luxmasse bzw. Bayermasse + H₂SO₄
bei der Hydrierung von Oberschlesischer Kohle K 1242.
(Versuche in Drehautoklaven)

Es sollte geprüft werden, ob das auf die Kohle getränkte Eisensulfat (1,2 % FeSO₄ · 7 H₂O) durch Luxmasse bzw. Bayermasse + eine dem Eisensulfat äquivalente Schwefelsäuremenge ersetzt werden kann. Zu diesem Zweck wurden Luxmasse bzw. Bayermasse im Verhältnis 2:1 mit 60 %iger Schwefelsäure versetzt und dieser Kontakt ohne Anwendung von Eisensulfat mit der üblichen Kontakt-Kombination verglichen. Erwähnt sei, daß die so angesäuerten Eisenoxymassen vermutlich noch nicht sauer reagieren.

Hydrierergebnisse:

Die in der Tabelle zusammengefaßten Versuchsergebnisse zeigen, daß es möglich ist, das Eisensulfat durch Bayermasse + Schwefelsäure zu ersetzen. Mit Bayermasse + Schwefelsäure wurden etwas günstigere Zahlen erhalten als mit der normalen Kontaktkombination, wobei jedoch berücksichtigt werden muß, daß vom schwefelsäurehaltigen Kontakt eine etwas zu große Menge (3 %) angewandt wurde. Mit äquivalenten Kontaktmengen (2,1 %) dürften mit Bayermasse + Schwefelsäure etwa gleiche Resultate zu erwarten sein wie mit der Kontaktkombination, während mit Luxmasse + Schwefelsäure etwas höhere Asphalte erhalten wurden. Ersatz der Bayermasse durch die gleiche Menge Ferraminhydrat¹⁾ gab keine besseren Ergebnisse als die Kontaktkombination.

gez. Graßl

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann
Dr. v. Püner

- 1) Vergl. Zusammenstellung Dr. v. Püner vom 13.1.42 Nr. 197991.
- 2) Masse wurde von Ing. Trull, Wien angeboten.

201170

TITLE PAGE

27. Aktennotiz zur Kaviarbildung bei
Rheinbraun. Asche analysen von
Rhein Braunkohle.
Note on formation of "caviar"
with Rhine brown coal. Analysis
of ashes of Rhine brown coal.

Frame Nos. 578 - 579

Aktennotiz zur Kaviarbildung bei Rheinbraun.

Asche-Analysen von Rhein. Braunkohle.

Die rheinische Braunkohle hat im Vergleich zu mitteldeutschen Kohlen nur etwa $\frac{1}{3}$ der Asche. Die Alkalität beträgt hingegen ca 70 % der Alkalität von mitteldeutschen Kohlen. Im Sauerstoffgehalt, der maßgebend für die CaO -Bildung ist, liegt die rheinische Braunkohle mit 25 % erheblich höher als die mitteldeutschen Braunkohlen (16,5-18,5).

Die Ascheanalyse zeigt einen verhältnismäßig geringen SiO_2 -Gehalt im Vergleich zu mitteldeutscher Kohle (2,4 % gegen 15-20 %). Im Eisengehalt liegt die rheinische Braunkohle mit 17-22 % weit über dem Eisengehalt der mitteldeutschen Braunkohlensasche. Der CaO -Gehalt in der Asche der rheinischen Braunkohle mit 43-52 % ist etwa $\frac{1}{2}$ mal so groß als bei Elisekohle und Böhleener Kohle.

In der Tonne Trockenkohle sind bei rheinischer Braunkohle ca. 26 kg CaO gegen 43 kg CaO bei Böhleener bzw. Elisekohle. Trotzdem dieser absolute CaO Gehalt auf die Tonne Trockenkohle bei rheinischer Braunkohle gering ist, wird das Bild ungünstig bezüglich der rheinischen Braunkohle, wenn man hinsichtlich der Kaviarbildung die Menge des CaO berechnet, welche durch das in der Asche vorhandene SO_2 abgesättigt werden kann. Eine rohe Berechnung ergibt dabei, daß durch das SO_2 der Asche bei der mitteldeutschen Braunkohle ca 83 % des CaO gebunden werden können, während bei rheinischer Braunkohle nur ca 29 % SO_2 Äquivalente vorhanden sind. Allerdings kann ein Teil des in der Asche der mitteldeutschen Kohle gefundenen SO_2 aus dem organischen Schwefel stammen. In der gleichen Richtung wirken die geringen SiO_2 Gehalte der rheinischen Braunkohle gegenüber der mitteldeutschen Braunkohle. Auch hier stehen der großen CaO Menge nur geringe SiO_2 Mengen zur Abbindung zur Verfügung. Außerdem nimmt das bei der rheinischen Braunkohle im Vergleich zur mitteldeutschen Braunkohle viel stärker vertretene Eisen noch mehr Anionen weg. Der Analyse nach sind also bei der rheinischen Braunkohle infolge ihres höheren Sauerstoffgehaltes einerseits mehr CO_2 und andererseits größere Mengen von organ-gebundenen CaO zu erwarten. Die Kaviarbildung wird durch beide Umstände befördert. Eine weitere Quelle für CaO liegt im CaO -Gehalt, der bei der Hydrierung von rheinischer Braunkohle als Kontakt zugesetzten Bayermasse. Wie die für Bayermasse in der Tabelle enthaltenen stark verschiedenen CaO Werte (2,2 bzw. 17,6%) zeigen, kann ohne genauere Kenntnis der in Rheinbraun verwendeten Bayermasse in dieser Hinsicht kein Schluß gezogen werden.

gez. Graßl

gez. Rank

2.10.42

Tabelle

Kohle	K 177 v. 5.12.38	K 177 v. 5.11.36	Böhlen K 143 v. 16.8.38	Elise K 46 v. 16.10.38	Concordia Nachttertent v. 19.4.38	Bayernmasse
Secie I. TK.	5,00	5,84	14,66	14,97	11,98	-
Alkalität I. TK.	59,25	61,10	ca 82	83,5	73,2	-
% O a. MK.	25,23	25,16	18,44	17,55	18,41	-
SiO ₂	1,87	4,11	14,93	20,96	16,29	10,53
Fe ₂ O ₃	17,22	22,18	3,73	0,40	0,70	48,00
Al ₂ O ₃	4,90	5,86	13,53	7,31	6,06	15,90
CaO	52,07	43,17	29,50	28,81	37,29	2,15
MgO	4,19	3,14	2,65	4,83	3,94	0,54
K ₂ O + Na ₂ O	Rest	0,44	0,42	0,58	0,52	7,18
SO ₃	18,18	20,93	33,48	35,66	34,19	1,47
P ₂ O ₅	0,37	0,34	0,62	0,09	0,11	-
SiO ₂	0,38	-	0,87	1,15	1,05	6,80
						7,7

TITLE PAGE

- 28, Einfluss von disponiblen Wasserstoff und Fluechtigem auf Urteerausbeute und Abhaengigkeit der Hydrogenierbarkeit von Urteerausbeute, H₂ dispon. und Fluechtigem bei Oberschlesischen und Dombrowakohlen.
Influence of disposable hydrogen and volatiles on crude tar yield, and dependence of hydrogenation suitability on crude tar yield, from the hydrogen disposable and from volatiles in Upper Silesian- and Dombrown coal.

Frame Nos. 580 - 582

Reindruckversuche
zu 558

580

18. März 1942 GR/HR

Handwritten:
4. 11. 1940
Pr
19

Einfluss von disponiblen Wasserstoff und Flüchtigen auf Urteerausbeute und Abhängigkeit der Hydrierbarkeit von Urteerausbeute, H dispon. und Flüchtigen bei Oberschlesischen und Dombrowakohlen.

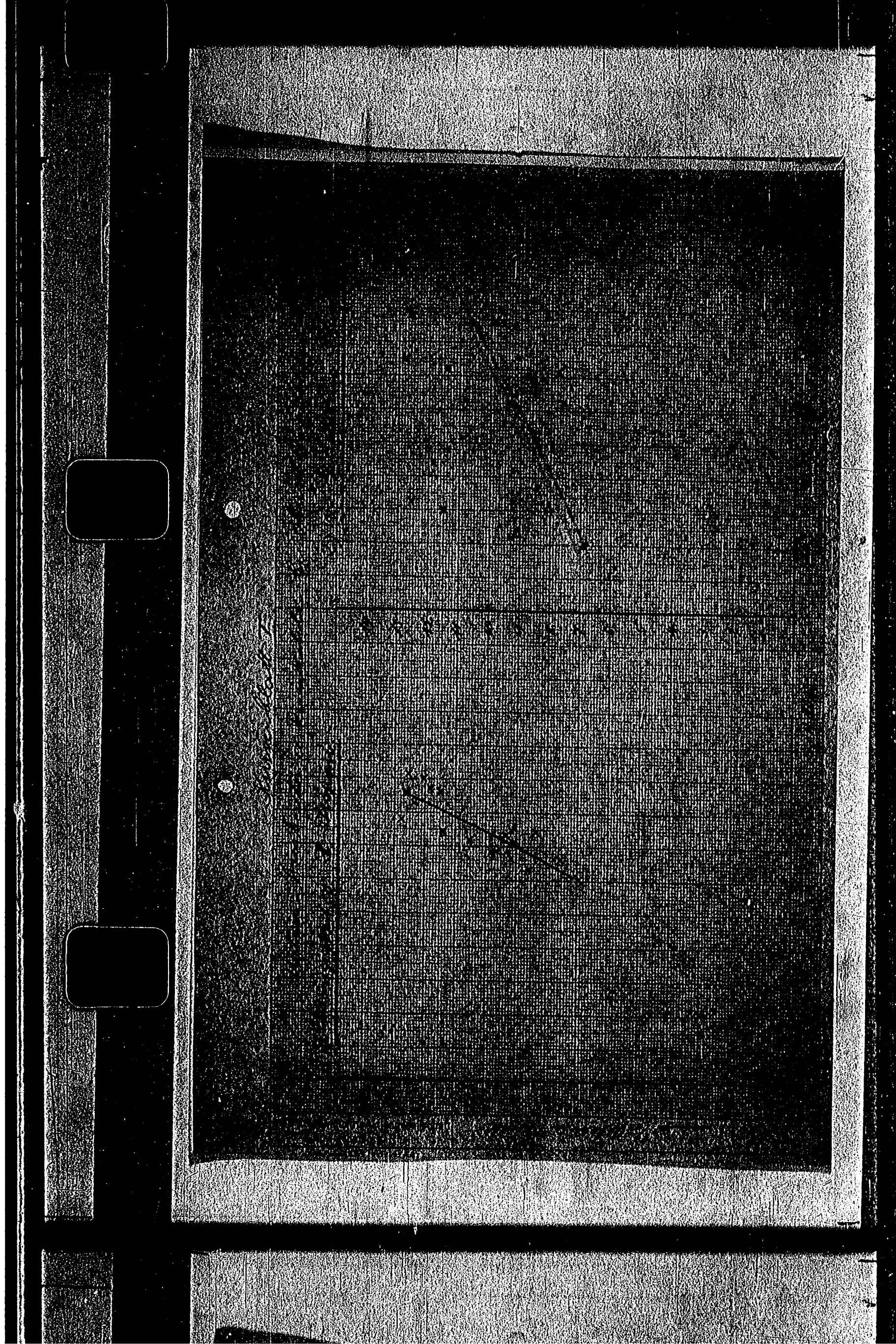
Zusammenfassung.

Kurvenblatt I zeigt die Abhängigkeit der Schwelerausbeute von disponiblen Wasserstoff und vom Flüchtigengehalt. Mit steigendem disponiblen Wasserstoff nimmt die Urteerausbeute zu. Viel weniger ausgeprägt ist die Abhängigkeit der Schwelerausbeute vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen der Kohle.

In Kurvenblatt II ist die Hydrierbarkeit von ober-schlesischen Kohlen in Abhängigkeit von Urteerausbeute, disponiblen Wasserstoff und Flüchtigengehalt aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, daß die Kohlen mit hoher Schwelerausbeute meist auch gute Hydrierkohlen sind. Zwei von den herausfallenden Punkten sind Kohlen mit beinahe 85% C a Reinkohle, die schon wesentlich schwerer hydrierbar sind. Für ober-schlesische Kohlen scheinen die aufgeszeichneten Beziehungen nur im Bereich von 79 bis 82% zu gelten. Ganz ähnlich ist der Einfluss des disponiblen Wasserstoffs auf die Hydrierbarkeit. Weniger deutlich ist der Einfluss des Flüchtigengehaltes auf die Hydrierbarkeit, doch ist auch hierbei, die Tendenz ersichtlich, daß Kohlen mit höherem Flüchtigengehalt besser hydrierbar sind als solche mit geringeren.

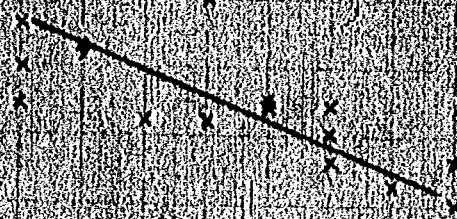
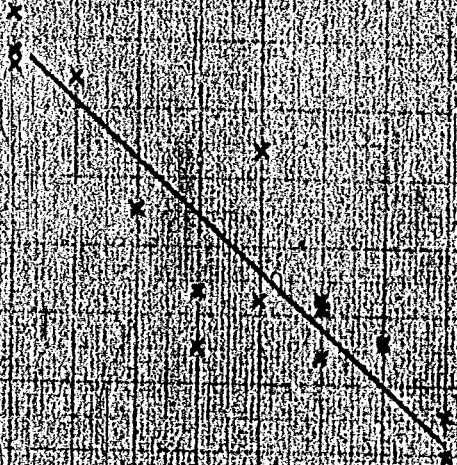
gez. Grassl

Handwritten:
2. 11. 1942



Grundblatt I

Abhängigkeit des Wasserwertes von überlappenden Röhren
von der Wassertiefe 2) von 0 bis 100 cm 3) von 100 bis 200 cm



Wassertiefe

Wasserwert

Industrie-Anlagen-Gesellschaft
Ludwigshafen am Rhein

1910

TITLE PAGE

29. Hydrierversuche mit Konzentrat aus
estnischem Oelschiefer im Drehautoklaven bei
300 atm.

Experiments on hydrogenation of
concentrate of Estonian oil shale in
rotating autoclave at 300 atm.

Frame Nos. 583 - 584

Hydrierversuche mit Konzentrat aus estnischem Ölschiefer
im Drehautoklaven bei 300 atm.

Ein von Dr. Lemme ¹⁾ hergestelltes Konzentrat, das nur noch ca. 10 % Asche enthielt, gab bei der Verschwelung in der Fischer-retorte 54 % Öl auf Schiefer. Auf organische Substanz (Kerogen) lag die Ölausbeute beim Schwelen (ca. 60 %) nicht höher als beim Originalschiefer mit 54 % anorganischen Bestandteilen. Der Aschegehalt hat offenbar keinen merkbaren Einfluß auf die Schwelausbeute, was früher auch bei einem Konzentrat aus schwedischem Schiefer gefunden wurde.

Anders verhält es sich bei der Hydrierung von entsalzten Schiefere. Hier bringt Entsalzung wesentliche Erhöhung des Kerogenabbaus und damit der Ölausbeute. Die Hydrierergebnisse mit Schieferkonzentrat sind in der Tabelle im Vergleich zum Originalschiefer zusammengestellt. Die Versuche, welche ohne Kontaktausatz ausgeführt wurden, gaben bei etwa gleicher Spaltung beim Konzentrat über 90 % Abbau der organischen Substanz gegen ca. 78 % beim Originalschiefer. Entsprechend stieg durch die Entsalzung der Ölgehalt auf Kerogen von 58 auf ca. 70 %. Wie entsalztes Kohle, gibt auch entsalzter Schiefer höheren Asphalt. Gegenüber einer Kohle von etwa gleichem C-Gehalt dürfte beim entsalzten Schiefer der Asphaltgehalt höher, Spaltung und Vergasung jedoch günstiger sein.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann
" Lemme.

Gen. Graßl

1) Vergl. Zusammenstellung Dr. Le v. 6.1.42 Nr. 197481.

200/101

Hydrierversuche mit Konzentrat aus estnischem Olschiefer
in Drehautoklaven.

Versuchsbedingungen

Anholzeit : 3 Std.
Reaktionszeit: 1 1/2 Std.
Hochdruck : ca. 300 atm.
Anreibung : 1 : 1 mit Ru > 350 aus estn. Schieferstein.
Füllungsgrad : ca. 20 %.

Schiefer	Estnischer Olschiefer		Estnischer Olschiefer - Konzentrat v. Dr. Lemo	
	Original			
% Anorganisches	ca. 54,5		ca. 10	
% Organisches	" 46,5		" 90	
% Öl b. Schwelen a/Kerogen	ca. 60		ca. 60	
<u>Hydrierversuche:</u>				
% Abbau d. Kerogens	77	78	92	96
Spez. Gew. v. Öl/20°	0,950	0,944	0,950	0,968
% - 180°	24,0	14	19	15,6
% - 325°	60,2	48,3	49,4	42,6
% - 350°	66,4	56,2	54,7	51,6
% Neubildung - 325°	394	240	139	106
% Asphalt i. Öl	2,9	2,8	3,1	6,1
% Ölgehalt a. Kerogen	48,8	38,2	69,5	71,2
% Vergasung a. Neubildung - 325° + Vergasg.	19,1	13,9	14,8	9,5
Temperatur MV	23 6-7	23°	23,5	23,5
°C	453°	450°	450°	448°

TITLE PAGE

30. Hydrierergebnisse der oberschlesischen Kohleproben Fuerstengrube und Valeskagrube im Drehautoklaven.
Hydrogenation results of coal samples from Upper Silesian Fuerstengrube and Valeskagrube in the rotation autoclave.

Frame Nos. 585 - 587

Hochdruckversuche
Ia 558

583

2. 3. 1942. Gr/vi

Prof. Dr. Harbich

Hydrierergebnisse der oberschlesischen Kohleproben
Fürstengrube und Valeskagrube im Drehautoklaven.

Wir erhielten:

am 25.4.41 eine 40 kg-Probe der Fürstengrube, Vessola, Kreis Ples
0 - 10 mm

von den Staatl. Kohlengruben Braessow (K 1239)

und am 20.10.41 eine 35 kg-Probe der Valeskagrube, Mittel Lasiek,
Kreis Ples, Maß II

von der Valeskagrube (K 1248).

Die Kohleproben hatten im Anlieferungszustand 8,95 bzw. 6,58 %
Asche in Trockenkohle und wurden mit Schwerölzung im Laboratorium
auf 2,2 bzw. 2,7 % Asche entsaft.

Die analytischen Untersuchungen dieser Kohlen sind in Tabelle I
im Vergleich zur Durchschnittsprobe aus Beuthen- und Reinitzgrube
(K 1242 v. 28.4.41), die im Großversuch Ka 604 gefahren wurde, ent-
halten.

Beide Kohleproben liegen im C-Gehalt etwas niedriger und im
Flüchtigengehalt höher als die Vergleichskohle K 1242. Der dispon.
Wasserstoff ist bei Fürstengrube etwa wie bei K 1242, während er bei
Valeskakohle deutlich besser liegt. Dagegen hat Fürstengrube höhere
Chlorgehalt.

Die Hydrierergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Die beiden Kohleproben geben bei der Hydrierung im Autoklaven
praktisch gleiche Werte, obwohl in der Analyse geringe Unterschiede
vorhanden sind. Bei Fürstengrube wirkt offenbar der etwas niedrigere
C-Gehalt und der höhere Chlorgehalt günstig, während bei Valeskakohle
der höhere dispon. Wasserstoff für die Hydrierbarkeit vorteilhaft
ist. Gegenüber der Vergleichskohle K 1242, die im C-Gehalt höher
liegt, wurden mit den beiden Proben in Abbau und Asphalt etwas günsti-
gere Daten erhalten; die Vergasung ist, auf gleiche Spaltung bezogen,
in den 3 Proben praktisch gleich. Beide Kohleproben sind für die
Hydrierung gut geeignet.

gemeinsam mit
Dr. Schiffmann
Lamme.

gez. Gräbl

199-2

Tabelle I.
Analytische Daten.

586

	K 1239 Fürstengrube (Erzesacke) v. 25. 4. 41		K 1243 Valoskagrube (Kreis Ploß) v. 20. 10. 41		K 1242 Beuthen + Reinitz (Durch- schnitt) v. 28. 4. 41
	Original	lab. ent- sacht	Original	lab. ent- sacht	
% Asche i. Trocken- kohle	8,95	2,19	6,58	2,74	4,90
Elementar-Analyse					
a. R.K.					
% C	78,74	80,23	81,41	81,32	82,74
% H	4,89	4,96	5,22	5,35	4,78
% O	13,03	11,99	10,95	10,98	10,37
% N	1,74	2,24	1,68	1,88	1,77
% S fl.	1,60	0,45	0,74	0,45	0,32
% S ges.	1,65	0,63	0,98	0,67	0,56
Chlor	0,013	0,13	---	0,026	0,025
% Flüchtiges	38,82	39,43	40,31	39,26	37,09
H disj. n.	3,53	3,68	4,24	4,37	3,74
Alkalität					
% H ₂ SO ₄ /kg T.K.	27,0	12,1	27,7		17,7
Schwefelanalyse a.					
b. R.K.					
% Urteer	9,92	11,80	13,22	13,91	9,99
% Reinkoke	73,10	73,71	74,57	75,46	77,59
Analyse der Asche:					
SiO ₂	27,96	22,97	25,09	24,27	34,99
Fe ₂ O ₃	23,95	17,40	18,32	14,23	10,76
Al ₂ O ₃	20,60	31,07	22,49	31,66	26,01
CaO	9,45	12,27	11,56	9,94	9,60
MgO	4,32	2,94	6,10	4,61	4,81
K ₂ O + Na ₂ O	1,20	1,44	1,10	1,08	1,55
SO ₃	7,04	7,15	12,29	10,47	9,59
P ₂ O ₅	3,53	3,63	2,71	2,75	0,83
Cl	---	---	---	Spuren	---
TiO ₂	1,28	1,43	0,86	0,98	1,57

Hydrirergebnisse der oberschlesischen Kohleproben
Fürstengrube und Valeskagrube im Drehautoklaven
bei 600 atm

587

Versuchsbedingungen:

Anhaltzeit: 3 Stunden
 Reaktionszeit: 3 Stunden
 Temperatur: 25,5 MV (~450°C)
 Druck: ca. 600 atm
 Kontakt: 1,2 % FeSO_4 auf r. Kohle getränkt
 + 1,5 % Bayerzinn
 + 0,5 % H_2S (Sulfigran)
 Anreibedl.: Steinkohlteerschweröl + Paoh (9:1)
 Kohle 1. 01 = 1, 1.

Tabelle II.

Kohle	K 1239 v. 25.4.41 Fürstengrube lab. entascht	K 1248 v. 20.10.41 Valeskagrube lab. entascht	K 1242 v. 28.4.41 Durchschnitts- probe aus Beuthen- + Beinitsgrube (Kohle f. Groß- vers. Ka 804)
Abbau	98,3	98,2	96,0
Spez. Gew. v. 01/20°	1,032	1,038	1,060
% Asphalt 1. 01	3,7	3,8	5,0
% Asphalt 1. Schwer- 81	6,1	6,5	7,8
% Neubildung - 325°	100,5	98	94
% Vergasung a. Neubildg. + Vergas.	21,7	21,0	20,5

TITLE PAGE

- 30A. Prüfung von 2 Generatorflugstaubproben
aus Herkules-Schwelkoks auf ihre Eignung
als Kontakträger. (Versuche im Drehautoklaven).
Examination of 2 generator dust
samples from low temperature carbonisation
coke "Hercules" for their suitability
as catalyst carriers. (Experiments in
rotating autoclave).

Frame Nos. 588 - 590

Waldschneckenversuche
La 888.

27. Februar 1948. Gz/Ls.

588

Dr. Winkler

[Handwritten signature]

Erkennung von 2 Generatorflugstaubproben aus Herkules-
Schwekokoks auf ihre Eignung als Kontaktträger.

(Versuche im Drehautoklaven)

Von Dr. Winkler, Op. erhielten wir 2 Proben Generator-Flugstaub aus Brüxer Kohle und zwar:

Eine 11 kg Probe, die in Gaswäscher und eine 100 kg Probe, die bei 1050° im Vergasungskopf abgeschieden wurde. Nach einer Aktivitätsbestimmung von Op. soll die 11 kg Probe aktiver sein als die 100 kg Probe.

Beide Proben sollten auf ihre Eignung als Kontaktträger für die Verarbeitung von Brüxer Teer geprüft werden. Mit jeder der beiden Proben wurde daher je ein Molybdän und ein Eisenkontakt, entsprechend den Grudekontakten, hergestellt und Hydrierversuche mit Brüxer Teerrückstand >850° ausgeführt.

Aus den in der Tabelle enthaltenen Versuchsergebnissen ergibt sich:

Die aus den Generator-Flugstaubproben hergestellten Kontakte liegen in Spaltung und Vergasung etwa wie die entsprechenden Kontakte auf Generatorstaub von Me (nicht aktivierte Grude). Asphalt und Festeabbaue ist beim Grudekontakt etwas günstiger. Die 11 kg-Probe aus dem Gaswäscher ist in Spaltung und vielleicht auch Asphaltproduktion eher besser als die 100 kg-Probe aus dem Vergasungskopf.

Zusammenfassung:

Aufgrund der Ergebnisse dieser diskontinuierlichen Versuche dürften die Flugstaubproben aus Brüxer Kohle, besonders die Probe aus dem Gaswäscher, für die Verarbeitung von Brüxer Teer brauchbar sein. Mit der 100 kg Probe liegt ausserdem ein dynamischer Ver-

799991

auch in 10 Ltr. Ofen vor, der zur endgültigen Beurteilung herangezogen werden muss.

ges. Grassl.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann.

Tabelle.

Generator-Flugstaubproben aus Herkules-Schwellkoks als Kontaktträger.

(Versuche im Drehtoklaven bei ca. 540 atn Druck)
Versuchsbedingungen: Anheizzeit 2 1/2 Std. Reaktionszeit: 1 1/2 Std.
 Produkt : Brüher feer getoppt - 350°
 Füllungsgrad: ca. 10 %; Anfangsdruck 150 atn.

Kontakt %	I 5475 Ch. 12	I 8680	I 8683	I 7685	X 8667	K 8661
Träger	Flugstaub v. Me Ca. 12 neutr.	Brüher Flugstaub (11 kg Probe) neutr.	Brüher Flugstaub (100 kg Probe) neutr.	Flugstaub v. Me. Ch. 12 + 10% FeSO ₄ + 0,5% Na ₂ S ₂ O ₃	Brüher Flugstaub (11 kg Probe)	Brüher Flugstaub (100 kg Probe)
Aktive Masse	+ 2% MoO ₃	+ 2% MoO ₃	+ 2% MoO ₃		+ 10% FeSO ₄ + 0,5% Na ₂ S ₂ O ₃	+ 10% FeSO ₄ + 0,5% Na ₂ S ₂ O ₃
Spez. Gew. v. Öl/20°C	0,944	0,948	0,950	0,952	0,950	0,954
% - 180°C	13,9	12,1	9,3	10,5	13,1	11,9
% - 325°C	61,4	49,5	43,9	46,6	53,8	46,0
% - 350°C	72,3	59,1	53,4	56,8	62,6	55,4
s-Asphalt %	0,8	1,1	1,2	1,0	1,3	1,5
Asphalt-Abbau	96,5	95,0	94,5	95,5	94,0	92,9
Feste Abbau	95,2	ca 72	ca 85	84,8	78,0	82,0
Neubildung - 350°C	59,7	47,3	41,5	45	50,7	44,1
% Benzin f.d. Neubildung	24,9	28,1	26,4	25,5	29,2	31,7
% Vergasung s. Neubildg. + Vergasung	18,9	18,0	13,7	18,5	20,2	18,9
Temperatur °C	451°	449°	449°	452°	452°	452°
IV	23,5	23,4	23,4	23,6	23,6	23,6

TITLE PAGE

31. Hydrierfaehigkeit und Schwelwuerdigkeit
von Ruhrkohlen.
Hydrogenation suitability and
carbonization value of Ruhr coals.

Frame Nos. 591 - 592

J. M. M. P.
Stoll Rk
M

Hydrierfähigkeit und Schwelwürdigkeit von Ruhrkohlen.

Die Förderung d. Ruhrgebietes betrug im Jahre 1938:

36,58 Mill. t	(Gasflammkohlen	(35-40% Flüchtiges/Reinkohle)
	(Gaskohlen	(30-35% Flüchtiges/Reinkohle)
85,28 Mill. t	Fattkohle	(19-30% Flüchtiges/Reinkohle)
6,07 Mill. t	Baskohle	(17-19% Flüchtiges/Reinkohle)
6,42 Mill. t	Magerkohle	(7-12% Flüchtiges/Reinkohle)
227,28 Mill. t	Gesamtförderung	

Als gut hydrierfähig gelten hiervon Gasflammkohlen mit einem Flüchtigengehalt von über 35 %, die weniger als 85 % C in der Reinkohle aufweisen.

Bezüglich Schwelwürdigkeit wird allein die Teerausbeute zugrunde gelegt, ohne Rücksicht auf Sortimente, Beschaffenheit und Güte des Schwelkokes, sowie Ofenart und Wirtschaftlichkeit. Eine Kohle mit Mindestteerausbeute nach Fischer-Schröder von 30 % gilt als schwelwürdig.

Nach diesen Gesichtspunkten wurden die bei uns analytisch untersuchten Ruhrkohlen, die für Hydrierversuche eingegeben waren, in der beiliegenden Tabelle beurteilt.

Dabei ergibt sich, dass von 42 als gut und mässig hydrierbar zu beurteilenden Kohlen sich 41 Kohlen (98 %) als schwelwürdig bezüglich der Teerausbeute erweisen.

Umgekehrt sind von 45 schwelwürdigen Kohlen 41 Kohlen (91 %) als für die Hydrierung geeignet zu bezeichnen.

Hieraus ergibt sich, dass alle schwelwürdigen Kohlen der Gasflammkohlen-Gruppe auch Hydrierkohlen sind. Bezüglich der Gaskohlen mit mehr als 85 % C und 30-35 % Flüchtigen ist zu sagen, dass in dieser Gruppe noch schwelwürdige Kohlen auftreten, welche nicht oder nur mässig hydrierfähig sind.

Die in der Tabelle aufgenommene Krupp'sche Schwelkohle K 1130 mit 89,7 % C und 6,2 % Teerausbeute wird offenbar mit Rücksicht auf die gute Schwelkokesqualität als Schwelkohle gearbeitet.

Einsbesondere Gruppe von Kohlen stellen die drei am Schluss der Tabelle aufgeführten Gaskohlen der Gelsenkirchener Bergwerke A. G. und Matthias Stinnes dar, welche infolge ihrer Blausäureeigenschaften eine Schwelanalyse überhaupt nicht zulassen.

Anlage: 1 Tabelle

gez. Gies
Rank

20/39

R u h r k o h l e n

Name	Nr	Analyse der Reinkohle				Hydrier- bar	schwel- würdig
		% C	% H	% flücht.	% Teer		
Augusta Viktoria, Flöz Zollverein 5	1002	85,48	5,38	34,0	4,86	mässig	+
" Zeche Leopold	1012	80,8	5,35	41,9	4,63	+	+
" Schacht 4, Russ 3	1058	85,4	5,31	34,09	4,76	mässig	+
" Gasflamkohle Russ 4	1247	85,07	5,43	35,34	4,90	mässig	+
Sibornia, Zeche General-Blumenthal 1/2 Flöz Bismarck	1009	84,2	5,5	36,88	4,95	+	+
" Zeche Zwickel	1020	82,6	5,46	39,8	4,88	+	+
" Flöz Siesfried	1023	81,9	5,3	39,4	4,5	+	+
" Zeche General Blumenthal	1035	83,1	5,4	36,0	4,7	+	+
" Zeche Shamrock Musskohle	1038a	84,3	5,4	36,4	4,9	+	+
" Zeche Shamrock, Feinkohle	1038b	84,16	5,5	35,6	5,0	+	+
" Zeche Gen-Blumenthal, Feinkohle	1039	82,85	5,23	34,69	4,4	+	mässig
" Flöz Siesfried Feinkohle	1040	81,45	5,20	38,10	4,3	+	+
" Zeche Zwickel, Flöz 19	1041	82,68	5,20	38,23	4,5	+	+
" " Flöz 24	1042	82,66	5,39	38,01	4,6	+	+
" " Flöz 21	1043	82,98	5,31	37,07	4,54	+	+
" " Flöz 16-25 (Hydrierkohle Gladbeck) Hydrierkohle Scholven	1216	82,1	5,4	39,1	4,68	+	+
" Herne Musskohle	1101	82,0	5,3	37,9	4,68	+	+
" Flöz Dach Feinkohle	1044	82,76	5,24	37,10	4,40	+	+
" Flöz August Feinkohle	1047	81,90	5,26	38,52	4,36	+	+
" Zeche Schlägel & Eisen, Flöz Bismarck	1048	80,90	5,51	37,6	4,63	+	mässig
" dtto. Flöz P. Ruhrbank	1053	83,9	5,3	35,9	4,6	+	+
" dtto. Flöz August Oberbank	1056	95,19	5,39	35,72	4,86	+	+

TITLE PAGE

32. Aufschlussversuche mit Schiefer von der Grube Messel (S 20) im Drehautoklaven.
Experiments on decomposing shale of the Messel pit. (S 20) in rotary autoclave.

Frame Nos. 593 - 594

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

Zusammenfassung:

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

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

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

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

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

Gemeinsam mit Dr. Schiffmann

gen. Graf.

1 Tabelle.

Analytische Daten und Ergebnisse bei Aufschlussversuchen von
verschiedenen Schieferen im Drehtautlaven.

Schiefer	S 20		S 5		S 18	
	Messel v. 3.7.41		Estnischer Schiefer		Konzentrat aus schwed. Schiefer von Griesheim v. 28.3.41	
Asche a. Trockenschiefer (Glührückst.)	43,20		39,07		63,18	
* Kohlenäure	3,22		16,24		0,53	
* Pyrit	0,61		2,34		11,93	
* Anorgan. Bestandt.	48,50		54,53		70,21	
* Kerogen (organ. Substanz)	51,50		45,67		29,79	
Dispon. H des Kerogens	7,9		9,6		ca. 6,7	
<u>Schwelung n. Fischer</u>						
* Öl auf Tropenschiefer	23,7		29,54		7,70	
* Öl auf Kerogen	46		64,5		26,0	
<u>Aufschlussversuche</u>						
Temperatur	18,2 (56000)	19,5 (38200)	18,2 (36000)	18,2 (36000)	18,2 (56000)	19,4 (38000)
Druck (atm) N ₂	75	75	85	25	15	28
Verweilzeit	1h	15'	1 1/2h	1 1/2h	1 1/2h	1 1/2h
* Öl auf Trooken- schiefer	ca. 31,2	ca. 31,2	ca. 33,5	ca. 34,6	ca. 8,9	ca. 9,1
* Öl auf Kerogen	ca. 60,3	ca. 60,7	ca. 74	ca. 76	ca. 29,7	ca. 30,5
* Asphalt i. Öl	19,2	20,6	27,4	33,8	13,0	15,0
* Asphalt-Neubildung a. Kerogen	33,5	38,0	59	35,5	40,8	46

TITLE PAGE

33. Hydrierversuche mit alten Kohlen im
Drehautoclaven bei 600 atm.
Experiments on hydrogenation
of old coal in rotary autoclave at
600 atm.

Frame Nos. 595 - 599

Hydrierversuche mit alten Kohlen in
Drehautoklaven bei 600 atm.

J. Müller
St. K.

Zusammenfassung.

In den beiden Tabellen sind (s. Teil frühere) Hydrierergebnisse von alten Kohlen mit Zinn und Chlor bezw. Eisenkontakten zusammengestellt. Danach nimmt, wie früher schon mehrfach festgestellt wurde, mit steigendem C-Gehalt der Reinkohleabbau ab, Asphaltgehalt und Vergasung zu.

Nach den mitgeteilten analytischen Daten ¹⁾ haben die holländischen Kohlen etwa 13 - 58 % Flüchtiges auf B.Kohle bei einem C-Gehalt von 86 - 92 %. Für die holländischen Kohlen dürften daher ähnliche Ergebnisse zu erwarten sein wie bei den in den Tabellen aufgeführten alten Kohlen von 85 - 91 % C.

Bei Kohlen mit über 89 % C und weniger als 24 % Flüchtigen nimmt die Hydrierbarkeit stark ab (vergl. Kurvenblätter). Derartige Kohlen dürften daher für Benzin und Mittelföhrweise nicht mehr in Frage kommen.

1957

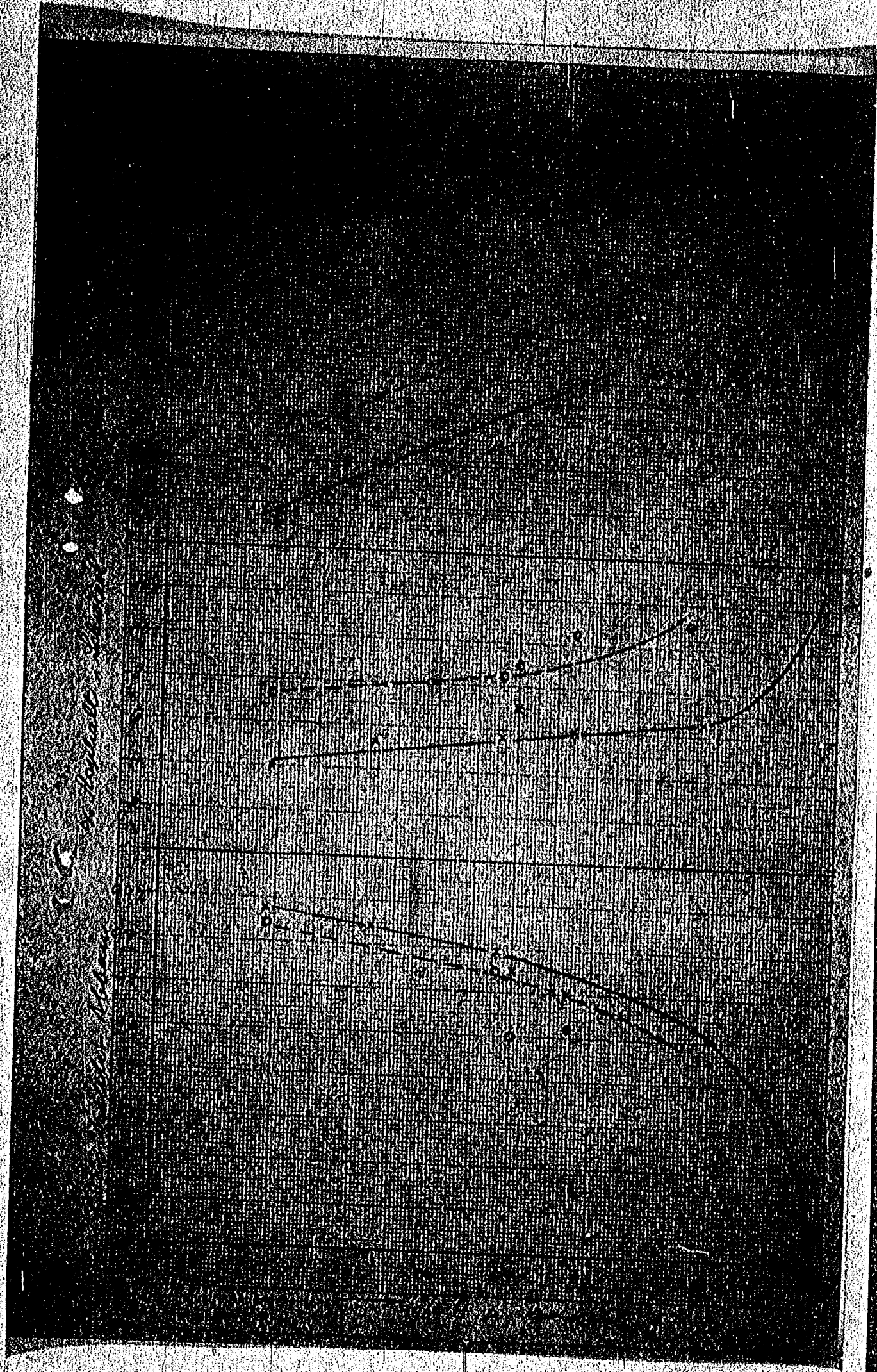
1) Vergl. Brief v. 20. 10. 41 v. Reichskommissariat f. d. bes. niederl. Gebiete.

L. ○ ○

Hydrierversuche mit alten Steinkohlen bei 609 atm in Drehbamben.

Kontakt: 0,06 % Zinnchlorid + 0,75 % Chlor als Hg_2Cl_2 .
Temperatur: 450° C; Verweilzeit 1 7/2 Std. Anreicherung 1:1 mit Steinkohlenteerschwefel.
Füllungsgrad: ca. 10 %.

K o b l e :	Selsenberg jung K 1090	Selsenberg Limburg Neus K 1063	Selsenberg alt K 1086	Maybach (Scharckohle) K 1155	Stimes K 1068	Winteralag K 1067	Middles brough K 1082
% C a. Reinkohle	83,9	85,2	86,8	87,0	87,7	89,3	90,82
% H ₂ -flüchtiges	37,9	33,1	30,2	33,3	29,2	23,1	11,7
% H ₂ -dispon.	4,9	4,9	4,7	3,5	4,7	4,7	4,4
% H ₂ -steig. a. Reinkohle	14,9	12,2	5,1	13,1	5,3	6,0	0
% Asche a. F. K.	3,0	6,3		4,2		6,3	6,1
<u>Hydrierergebnisse.</u>							
% Reinkohle-Abben	98,6	97,9	96,9	ca. 96	95,0	93,7	84,8
% Asphalt i. Schwefel	4	5,3	5,7	7,0	6,0	ca. 6,5	12,5
% Neubildung - 325	125	94	131	113	95	94	121
% i. Ölgewinn							
% Vergasung a. Menbildg. - 325 + Vergasung	19	19	ca. 22	ca. 23	ca. 21	-	22,3
umgeschätzt a. 95% BI + M	ca. 17,5	-	20	21	-	-	ca. 21,0



Vertical text on the left side of the graph, possibly a label or title, oriented vertically.



TITLE PAGE

34. | Vanadin als Kontakt in Sumpfphase.
| Aeltere und neuere Versuche im
| Drehautoklaven,
| Vanadium as catalyst in Sumpf
| phase. (Older and more recent
| experiments in rotary autoclave.)

Frame Nos. 600 - 601

600

Handwritten signature and initials

Vanadin als Kontakt in Sumpffase.
(Ältere und neuere Versuche im Drehautoklaven.)

Zusammenfassung:

Frühere Versuche bei 350 atm Höchstdruck mit Rückstand aus albanischem Rohöl zeigten eine deutliche Überlegenheit des Molybdäns gegenüber Vanadin im Asphaltabbau.

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Kokereiteerschwerdt bei 600 atm erhalten, wobei Zusatz von 1 % V_2O_5 (als Ammonyanadat) zu Grudeisentitankontakt ungünstig war.

Bei neueren Versuchen mit Pechmaische von Welheim konnten ebenfalls mit Grude-Vanadin die Zahlen von Grudemolybdän nicht erreicht werden. Neutralisierte Grude ist für Vanadin ungünstiger als nichtneutralisierte Grude (Gegensatz zu Molybdän). Besonders ist dies hinsichtlich Feststoffabbau deutlich, sowohl bei 23,5 als auch bei 24,5 MV. Die Vergasung ist bei Vanadin höher als bei Molybdänkontakt.

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann.

gez. Graßl

1. Tabelle.

Vanadio als Kontakt in Sumpffphase
(Versuche in Drehtrochäten)

Produkt	P 1185 > 325° Alban. Bohrl > 325°		P 1094 > 325° Vokereiteer-Schwarzöl > 325°		P 1487 Pechmalzche von Velheim	
Kontakt	Grade Ch. 12 neutr. 22% MoO ₃ + 3% V ₂ O ₅	Grade Ch. 12 neutr. 12% MoO ₃ + 1% V ₂ O ₅ + 0,3% Fe ₂ S ₃	Grade Ch. 12 neutr. 7 FeSO ₄ 5 FeSO ₄ 1 V ₂ O ₅ 0,3% Fe ₂ S ₃	Grade Ch. 12 neutr. 28% MoO ₃ + 2% V ₂ O ₅	Grade Ch. 12 neutr. 2% V ₂ O ₅	Grade Ch. 12 neutr. 2% V ₂ O ₅
Druck	350 atm		600 atm		500 atm	
Temperatur	25,5 MV (450°C)		25,0 MV (420°C)		23,5 MV (450°C)	
Verweilzeit	1 1/2 Std.		3 Std.		3 Std.	
1. Gen. v. 01/200	0,904	1,078	1,090	1,080	1,094	1,044
2. Abbau (Benzol)	--	75	70	75	71,5	68,6
3. Tetralin					27,0	46,3
4. Kresol	2,2 (H)	2,5	5,1	3,6	7,0	6,4
5. bis 3250	82	91	80	26,5	71	75,5
6. Vergasung	58,6	28	30	26	25	42
7. Neuhilzung + Vergasung	19	16,3	17,0	15,4	20	35,4
8. Vergasung	16	16,3	17,0	18,0	27,9	35,4

TITLE PAGE

35. Zur Anreibefrage bei der Druck-
extraktion von Steinkohle.
On the problem of pasting oil
for the pressure extraction of
mineral coal.

Frame Nos. 602 - 606

1.11.1937 p

*W
W
H*

Zur Anreibeölfrage bei der Druckextraktion
von Steinkohlen.

Zusammenfassung.

Mittelöle, die hauptsächlich aus Aromaten und hydrierten Aromaten bestehen und deren Wasserstoffgehalt nicht über 9 % beträgt, sind für die Druckextraktion als Anreibeöl gut verwendbar. Teermittelöle, Sumpfmittelöle aus Steinkohle und Pech liegen im Wasserstoffgehalt etwa wie Benzol und Tetralin und besitzen wie diese gutes Lösevermögen für Hochmolekulare. Bei Sumpfmittelölen, die geringeren Aromatengehalt als Teermittelöle besitzen, wirkt der größere Phenolgehalt günstig.

Nicht geeignet sind Vorhydrierungsmittelöle aus Steinkohle, welche kaum noch Aromaten enthalten, sondern zum großen Teil aus voll aufhydrierten Naphthen, wie z. B. Dekalin, bestehen. Ihr Wasserstoffgehalt entspricht etwa dem von Cyclohexan und Dekalin (ca. 13 - 14 %). Diese zeigen bei der Extraktion infolge ihres schlechten Lösevermögens, ebenso wie Naphthene mit aliphatischen Seitenketten, bereits weitgehend paraffinähnliches Verhalten und geben Anlaß zu Asphaltausfällung.

Bei der Extraktion wird man die Hydrierbedingungen, vor allem das Wasserstoffangebot so bemessen, daß der Wasserstoffgehalt des Anreibeöls praktisch unverändert bleibt.

Extraktionsversuche in Autoklaven gaben für Teeröle und Sumpfmittelöle keine erheblichen Unterschiede in Filterzeit, Reinkohleabbau und Vergasung. Ohne Wasserstoffzusatz ist der Reinkohleabbau wesentlich ungünstiger (71% gegen 86-90%).

gez. Graßl

Für die Extraktion von Kohlen sind Mittelöle, die im wesentlichen aus Aromaten und Hydroaromaten bestehen am günstigsten. Die Löslichkeit für Hochmolekulare (Asphalte) nimmt bekanntlich von den Aromaten über die Naphthene zu den Paraffinen erheblich ab. Selbst bei den Hydroaromaten sind hierin bedeutende Unterschiede vorhanden, je nach dem Grad der Aufhydrierung. So besitzt Tetralin ein sehr gutes Lösungsvermögen und steht hinsichtlich Wasserstoffgehalt noch näher bei den Aromaten, während Dekalin bereits schlechtes Extraktionsvermögen besitzt und sich ähnlich wie Paraffine verhält d.h. asphaltausfällend wirkt. Ähnlich zeigen Naphthene mit aliphatischen Seitenketten weitgehend paraffinähnliches Verhalten, das umso ausgeprägter ist, je länger die Seitenkette ist. Bei der Extraktion werden vermutlich diese Seitenketten abgespalten, die dann ebenfalls asphaltausfällend wirken können.

Sumpfmittelöle aus Steinkohle und Steinkohlenpech und insbesondere Teermittelöle haben weitgehend aromatischen Charakter und liegen im Wasserstoffgehalt zwischen 7 und 9% etwa wie Benzol und Tetralin. Die in den Sumpfmittelölen enthaltenen Phenole sind infolge ihrer löseverbessernden Eigenschaften für die Extraktion günstig.

Schonend aufhydrierte Steinkohlemittelöle (Vorhydrierungsmittelöle, enthalten kaum noch Aromaten und liegen im Wasserstoffgehalt bereits im Bereich von Cyclohexan und Dekalin. Sie verhalten sich hinsichtlich Löslichkeit wie diese, enthalten praktisch keine Phenole mehr und sind als Anreiböl für die Extraktion ungeeignet.

Bei der Druckextraktion von Kohle mit Anreibölen entsteht bei etwa 280°C Schmelzung. Die dabei aus der Kohle entstehenden Hochmolekularen (Asphalte) werden, je nach der Löslichkeit des Anreiböls entweder gelöst und in dieser Verdünnung weiterhydriert oder nicht gelöst bzw. ausgefällt. Diese zusammengehaltenen Asphalte sind in der hohen Konzentration bei den mäßigen Hydrierbedingungen der Extraktion nur schwer hydrierbar und geben bei weiterer Steigerung der Temperatur koksartige Produkte.

Mit Tetralin kann ohne Zusatz von elementarem Wasserstoff extrahiert werden, da dieses leicht seinen Wasserstoff abgibt, der zur Aufhydrierung des Extraktes dient. Das entstandene Naphthalin muß jedoch, um es wieder zur Extraktion verwenden zu können erst aufhydriert werden.

Nach früheren Versuchen konnte Steinskohle mit Naphthalin bzw. Naphthalin-Kresol (80:20) bei 450 atm Wasserstoffhöchstdruck (ca $0,9 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{kg Kohle}$) in Autoklaven extrahiert werden, wobei das Naphthalin in der Aufheizperiode anhydriert wurde. So wurden mit Naphthalin + Wasserstoff ca 65% der Kohle und mit Naphthalinkresol + Wasserstoff ca 80% abgebaut. Die Anfallprodukte ließen sich praktisch ebensogut filtrieren wie diejenigen mit Tetralinkresol ohne elementarem Wasserstoff erhalten. Am Ende des Versuches lagen ca 50 - 60% vom eingesetzten Naphthalin in aufhydrierter Form vor, während beim Tetralinkresol etwa 36% des Tetralins zu Naphthalin dehydriert waren. Die Extraktionseigenschaften waren etwa die gleichen, so man von Tetralinkresol oder von Naphthalinkresol + elementarem Wasserstoff ausgeht.

Um das eingesetzte Anreibeöl mehrfach verwenden zu können wird man für die Extraktion zweckmäßig weder stark dehydrierende noch aufhydrierende Bedingungen wählen, sondern das Verhältnis Aromaten zu Hydroaromaten möglichst konstant halten, was durch entsprechendes Wasserstoffangebot erreicht werden kann.

Die in der Tabelle aufgeführten Versuchsergebnisse mit verschiedenen Mittelölen zeigen keine erheblichen Unterschiede hinsichtlich Filtrierbarkeit der Extraktionsprodukte. Die Filtrierzeit ist bei den aromatenreichen Teerölen (ca 7% H_2) nur wenig günstiger als bei den Sumpfmittelölen aus Kohle und Pech mit ca 8-9% H_2 . Dies kann jedoch darauf zurückgeführt werden, daß bei den etwas H_2 -reicheren Sumpfmittelölen der höhere Phenolgehalt ausgleichend wirkt. Die Vergasung schwankt bei den verschiedenen Ölen zwischen 4 und 6% auf Kohle. Die höchste Vergasung gab Sumpfmittelöl aus Pech, die geringste Bolvay-Teeröl. Eine eindeutige Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt des Anreibeöls konnte hierbei nicht festgestellt werden. Der Reaktionsdruck, mit dem betreffenden Anreibeöl bestimmt, schwankt bei diesen Versuchsbedingungen (22,2 MV und 300 atm Höchstdruck) für

die verschiedenen Öle zwischen 83 und 87%. Bei Pechmittelöl von Welheim gaben Versuche ohne Wasserstoffzusatz ca 71% Abbau, während bei 500 atm Höchstdruck etwa 86 - 90% erhalten wurden. Die Filtrierzeit ist in jedem Falle gut, aber mit Wasserstoffzusatz ebenfalls etwas besser. Wie schon oben erwähnt, wird bei der Fahrweise ohne Wasserstoff das Anreibeöl stark dehydriert und kann daher nicht wieder rückgeführt werden ohne vorherige Aufhydrierung, während bei der Fahrweise unter Wasserstoffdruck der H_2 -Gehalt des Anreibeöls konstant gehalten werden kann.

gez. Graßl

Druck-Extraktion mit verdünnter

K 1059 Saarkohle + 1,2% FeSO₄ Anfangsdruck 120 atm. Temperatur

0 1	P 1271 200-300° v. 22.8.41 S-S M'81 von Scholven	P1468 200-300° S M'81 + oa30% Teer M'81 v. Scholven	P1417 200-300° S M'81 v. Welheim v. 14.2.40	P1416 a+b m v.K.804 200-300° Ruhrteer a+b m	P 1416 g m 200-300° Ruhrteer a m	P 301 v.
Spez. Gew./20°	0,970	0,980	0,984	1,002	1,017	1,02
Anilinpunkt	-13,5	-21	443,5	-29	-31	-24
Phenole	22,7	18,0	5,0	6,8	7,8	3,9
% C	86,32	87,53	89,28	-	89,27	89,2
% H	9,35	8,68	8,74	-	7,07	7,23
H a. 100 g C	10,81	9,95	9,79	-	7,92	8,19
Siedegrenzen:						
Beginn °C	190	201	191	194	197	240
- 250	52,5	58,0	69,5	71,0	52,0	7,0
Endpunkt	313,5	308	310	312	323/97,5	312/
AP v. Fraktionen						
210 - 230°	918/- 9,5	940/-20	960/-52,3	972/-29,0	968/-29,5	
240 - 270°	945/-18,5	974/-26	988/-46,5	992/-36,0	1,010/ -33,5	1,02
280 - 310°	976/-24,5	1,000/-29	- -45,7	1,036/ -28,2	1,028/ -28,0	1,02 -25
<u>Extraktionsversuche:</u>						
Anreibe Verhältnis	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
Höchstdruck	300	310	320	290	310	310
% Filtrerrückstand	16,3	18,8	16,9	18,1	18,3	19,8
<u>Filtrierzeit:</u>						
1. 500 g	0'40"	0'38"	1'2"	0'54"	0'14"	0'50"
2. 500 g	1'47"	1'24"	3'30"	2'27"	0'35"	1'28"
3. 500 g	3' 2"	3'35"	3'52"	4'12"	0'45"	2'13"
% Vergasung auf Kohle	4,8	4,9	6,7	4,5	5,6	4,1

Extraktion mit verschiedenen Öfen im Drehautoklaven.

Druck 120 atm, Temperatur: 22,2 MV (430°C), Füllungsgrad: ca. 40%

603

Fl.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	1,002	1,017	1,036	0,968	0,995	0,992	0,991	0,988	0,784	0,976	0,877
	-29	-31	-24	-19	-30,5	-22,6	-24	+31	+29,6	-20	ab. + 30
	6,8	7,8	3,9	33,7	9,0	20,4	21,6	0,016	0	0	0
	-	89,27	89,35	-	88,57	87,37	-	87,27	85,7	90,8	87,0
	-	7,07	7,23	-	8,22	8,44	-	12,33	14,3	9,08	13,0
	-	7,92	8,19	-	9,27	9,67	-	14,13	16,7	10,0	15,0
	184	197	240	203	198	203	200	198	810	199	188
	71,0	52,0	7,0	59,0	72,0	58,5	63	52	809,5	230,84	-
	512	525/97,5	312/98,5	312/98,5	312/99	315/99	305/98	300/94	-	-	-
	972/29,0	968/-29,5	-	964/-13	962/33,5	943/-29	935/-21	855/+27	-	-	-
	992/-56,0	1,010/ -33,5	1,020/ -30	968/26	987/-30,5	985/-30	980/-30	892/+32	-	-	-
	1,036/ -28,2	1,028/ -28,0	1,022/ -25	980/-25	1,012/ -26,5	1,025/ -24	996/-6,2	905/+38	-	-	-
	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	-	1 : 1	1 : 1	-	-	-	-
	310	310	275	-	-	315	300	-	-	-	-
	9,8	17,8	-	-	-	17	21,2	Asphalt- ausfüll- lung	-	-	Asphalt- ausfüll- lung
	0'50"	0'55"	-	-	-	1'51"	2'30"	-	-	-	-
	1'28"	2'12"	-	-	-	2'46"	4'16"	-	-	-	-
	0'45"	2'13"	-	-	-	4'45"	10'15"	-	-	-	-
	5,6	4,1	5,3	-	-	4,5	4,3	-	-	-	-

TITLE PAGE

36. Kontaktversuche mit Welheim Pech-
meisole im Drehautoklaven bei 600 atm.
Catalyst experiments with pitch
mash "Welheim" in rotary auto-
clave at 600 atm.

Frame Nos. 607 - 610

Hochdruckversuche
L. 558

25. Oktober 1941 OK/K1

1. Ordnung 40
9th
R
W
B

Kontaktversuche mit Welheim Pechmaische in
Drehautoklaven bei 500 atm.

Zusammenfassung

Die Pechmaische von Welheim (P 1487 v. 18.8.41) hat folgende Eigenschaften:

Krämer-Sarnow	: + 39°		
Benzolunlösliches	: 19,0%	Chlor:	0,048%
Aesche 1. Benzolunlös.	: 4,4%	C	: 91,54%
Tetralin-Kresol-unlös.	: 8,0%	H	: 4,83%
(80 : 20)			
S-Asphalt	: 24,6%		
Spez. Gew./100°	: 1,169		
% - 325°	: 5,0		

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt, woraus sich folgendes ergibt:

Beim Grude LiOH -Kontakt bringt Ersatz des Sulfigrans durch die gleiche Menge Eisenzinkkupfersulfid Verbesserung in Asphaltabbau und Spaltung.

Eisenzinkulfid aus Nitrat gefällt ist im Festeabbau, Asphaltreduktion und Vergasung besser als derselbe Kontakt von Sulfaten ausgehend hergestellt.

Bei Eisenzinkulfid gibt Mitfällen von 1% Kupfersulfid Vorteile in Asphaltabbau und Vergasung. Bei gleicher Spaltung ist dieser Kontakt auch in Asphaltabbau und Vergasung ebenso gut wie Molybdängrude; im Festeabbau, der bei diesem Produkt bei den verschiedenen Kontakten nur geringe Unterochside aufweist, wird Grudemolybdän nicht ganz erreicht.

- 8 -

608

Im Kurvenblatt ist die erhaltene Gasmenge (als H_2) in Abhängigkeit von den Anteilen bis 325° für verschiedene Kontakte aufgetragen. Danach geben Eisenkontakte bei gleicher Spaltung etwa 20% mehr Gas als Crudemolybdän. Die bisherigen Ergebnisse mit kupferhaltigen Eisenzinkkontakt liegen hinsichtlich Vergasung praktisch wie Crudemolybdän.

gez. Graßl

Gemeinsam mit
Dr. Schiffmann