

TITLE PAGE

V. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on various
hydrogenation works. Files of Dr. Peters.
Folder No. 243/I-D-3.

I. Erfahrungsaustausch.

Exchange of experience (small-scale vs.
commercial installations).

Frame Nos. 400A - 501

D. Huebner

480 A
Ludwigshafen, den 9. Juni 1938 Hue/B

J. Hubert ✓

An

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Hochdruckversuche,
L u d w i g s h a f e n / R h e i n .

Nachtrag zu unserem Schreiben vom 25. Mai 1938 betreffend:

Erfahrungsaustausch:
=====

Zu den beiden Gründen, die auf Seite 2 des genannten Schreibens für die Entstehung der Unterschiede zwischen Groß- und Kleinapparatur angegeben sind, kommt noch ein dritter Grund hinzu, nämlich der verschiedene Grad der Rührung in Groß- und Kleinapparatur.

Wenn ein Kohleofen auf eine bestimmte Schweröleneubildung gefahren wird, kann die erhaltene Schweröleneubildung nur als Durchschnitt betrachtet werden. Da ein Teil des Breies wegen des Rührrens wahrscheinlich länger als der Durchschnitt im Ofen bleibt, wird dieser Teil stärker hydriert. Ist der Einfluß des Rührrens klein, so wird die Kohle nahezu gleichmäßig aufhydriert. Ist andererseits der Einfluß des Rührrens groß, z. B. bei einer durchschnittlichen Schweröleneubildung von 20 %, so kann ein Teil des Breies eine 50%ige Schweröleneubildung geben, während der andere Teil eine Schweröleneubildung von -10 % aufweist. Man könnte daher eine höhere Viskosität des Abschlamms und einen niedrigeren Abbau auf verschiedene Rührwirkungen zurückführen.

Innerhalb der ^{gebieten} Schicht von 10 - 35 % Schweröleneubildung scheint das Verhältnis Vergasung/Schweröleneubildung prä-

tisch eine gerade Linie zu geben. Es ist aber höchst wahrscheinlich, daß bei Schwerflüssigkeitsbildung unterhalb 10 % die Vergasung im Verhältnis schneller zunimmt. Es besteht daher die Möglichkeit, daß eine gute Rührwirkung für den Unterschied in der Vergasung verantwortlich zu machen ist.

Bemerkenswert ist, daß im Kleinen die Viskosität des Abschlammes abnimmt, wenn mehrere hintereinander geschaltete Öfen verwendet werden.

Ein Ofen	500 Centistokes
Zwei Öfen	300 "
Drei Öfen	150 "

Ein Unterschied in der Vergasung und im Abbau war bei diesen Versuchen nicht zu beobachten.

gez. D. Huebner

den 25. Mai 1938 Hue/Pe

481

Jan J. J. J.

An

I. G., Hochdruckversuche

Erfahrungsaustausch

Grundlagen zur Besprechung mit der I. G. am 16. und 17. Juni
1938 in Ludwigshafen/Rhein.

Anliegend erhalten Sie ein Programm über die Punkte,
die bei dem Erfahrungsaustausch in Ludwigshafen besprochen
werden sollen. Dabei ist auch eine kurze Zusammenfassung
unserer eigenen Erfahrungen über die verschiedenen Punkte
beigefügt. Diese Zusammenfassung ist aber nicht als endgültig
zu betrachten, und wir möchten uns vorbehalten, eventuelle
kleine Änderungen vornehmen zu können.

Diskrepanzen zwischen Ölgewinn im Großen und Kleinen.

482

Aus den im Großen und Kleinen erhaltenen Resultaten ergeben sich hinsichtlich Hochdruckölgewinnung die folgenden Unterschiede, welche auf einen bestimmten Abbau, d. h. 95 % umgerechnet sind.

<u>Anzeilsöl</u>	<u>Unterschied im Gesamt-Hochdruck-Ölgewinn (a.Reink. bezogen)</u>	<u>Hochdruck-Schwerölneubildung > 300°C (auf Reinkohle bezogen)</u>
Robleverflüssigungs-Schweröl	3,3 %	20 %
Kreosotschweröl	2,3 %	10,1 %
Kreosotschweröl	3,2 %	24,6 %
Kreosotmittelöl Kreosotschweröl	4,7 %	28,0 %

In Wirklichkeit liegen die Diskrepanzen um 0,5 - 1,0 % höher als die oben angegebenen Werte, was durch den Unterschied im Abbau zu erklären ist. Infolgedessen hat man diese Differenz abgezogen, um die unerklärbaren Diskrepanzen darzulegen.

Diskrepanzen zwischen Vergasung im Großen und Kleinen.

Man glaubt, daß die Diskrepanz zwischen Großen und Kleinen größer bei höherer Schwerölneubildung ist, aber der wirkliche Grund dieser Erscheinung bleibt dahingestellt, weil im Kleinen die Schwerölneubildung bei einem bestimmten Anzeilsöl nach Belieben variiert werden kann, während im Großen die Anwendung von Mittelölanreicherung erforderlich ist, um eine hohe Schwerölneubildung z. B. 27 % zu erreichen und bei niedriger Schwerölneubildung, beispielsweise 10 %, ein reaktionfähiges Schweröl, z. B. Kreosotschweröl, benutzt werden

muß, um hohe Durchsätze zu erzielen. Wir sind daher nicht im Klaren, ob in Wirklichkeit die zunehmende Schwerölnbildung oder Änderung der Anreibeölnzusammensetzung für die Zunahme der Diskrepanz verantwortlich zu machen ist.

Unseres Erachtens liegt der maßgebende Unterschied zwischen Großen und Kleinen darin, daß in ersteren Öfen von größerem Durchmesser angewandt werden, was die folgenden Einflüsse ausüben könnte:

- a) Schlechtere Gasverteilung mit verminderter Löslichkeit des Wasserstoffs im Ofeninhalt,
- b) Vermindertes Verhältnis von katalytisch wirkender Oberfläche zu Ofeninhalt

Die Verbesserung der Gasverteilung durch Einbau von Rosten um die Gasblasen zu verkleinern, ist von uns in Betracht gezogen worden. Zu diesem Zweck wurde ein Versuch durchgeführt, und zwar in einem 7,5 cm Ofen, der mit einem Rost mit 5 Löchern (3,2 mm Durchmesser) versehen war. Dabei betrug die Geschwindigkeit durch die Löcher etwa 9 m/sec, was wir zunächst für genügend halten um die Löcher rein zu halten, ohne daß Erosion auftritt. Vier dieser Löcher wurden jedoch bald nach Anfang des Versuchs verstopft, was aus der starken Erosion des freibleibenden Lochs hervorging.

Im Hinblick auf das Versagen des Rostes in einem Ofen, in dem Ablagerung von CaCl_2 nach bisherigen Erfahrungen ^{nicht} aufgetreten ist, hielten wir es nicht für zweckmäßig, Rüste in Großen einzusetzen, wo Verstopfung des Rostes durch Ablagerung von CaCl_2 beschleunigt werden würde. Diese Ablagerung tritt stets an irgendwelchen Vorsprüngen im Ofen auf.

Die Anwendung von ^{Mitteln} ~~Kohlex~~ zur Verteilung des Gasstroms haben wir auch in Erwägung gezogen, aber wir sehen davon ab, bis wir einen Ofen in der Kleinapparatur haben, mit dem der Einfluß der schlechten Gasverteilung geprüft werden kann.

Aus vorläufigen Versuchen mit einem 11,5 cm Ofen ergibt sich, daß die Vergasung bei Schwerölanreicherung um 1-2 % ansteigt und der Ölgehalt um etwa 1,5 % abnimmt (bei Schwerölbildung 27 %). Es ist jedoch zweifelhaft, ob dieser Unterschied groß genug ist, um Versuche auszuführen, mit dem Zweck, Hydrierbedingungen in großen Öfen zu verbessern. Wir überlegen zur Zeit die Errichtung eines 15 cm Ofens, was die maximale Kapazität unserer Pumpen usw darstellt.

Bei hoher Schwerölbildung in Großen mit Mittelölanreicherung wird mehr Anreibeöl im ersten Ofen verdampft als bei Schwerölanreicherung. Dies hat eine Erhöhung des Verhältnisses verflüssigter Kohle zu Öl zur Folge, wodurch die Viskosität des Ofeninhaltes gesteigert wird. Dies könnte in einem Ofen von großem Durchmesser die ungünstige Gasverteilung verschlechtern. Dabei muß hingewiesen werden, daß unter den derzeitigen Fahrbedingungen in Großen, d. h. die Kohlenkammern werden jetzt auf einen konstanten Festgehalt im Abschläm gefahren, der Charakter des Ofeninhaltes am Ende des Reaktionsraumes unverändert bleibt. Die Schwierigkeit des viskosen Ofeninhaltes könnte dadurch behoben werden, daß man heißen Umlauf von Abschläm in den ersten Ofen unten zurückführt.

In 7,5 cm Ofen ist es gelungen, die Vergasung künstlich zu steigern durch Anwendung von 30 % Mittelölbrei (60% Mittelöl

im Anreiböl). Außer dem zur Herstellung des Anreiböls erforderlichen Abschlamms wurde dann zusätzlicher Abschlamm zurückgeführt. Die Resultate waren jedoch nicht eindeutig, weil die Hälfte davon eine günstigere Vergasung und die andere Hälfte keinerlei Verbesserung aufwies.

485

Bei Anwendung eines verdünnten Breis auf der Großanlage (40 % Frischkohlenbrei) ist eine modifizierte Form des heißen Umlaufs gefahren worden. Dabei bestand das zusätzliche Anreiböl aus Abschlamm und Mittelöl. Unter diesen Bedingungen tritt keine merkliche Änderung in der Vergasung ein und die Ergebnisse weisen auf eine Verschlechterung des Abbaues und der Asphalte hin.

Einfluß der katalytischen Wirkung der Wand.

Im Kleinen sind Hinweise vorhanden, daß die katalytische Wirkung abfällt, entweder nach einer ausgedehnten Fahrperiode oder durch die Zugabe zum Anreiböl von kleinen Mengen Rückstand, der durch Vakuumdestillation von Kohleschweröl erhalten wird. Das erste Anzeichen der abnehmenden Aktivität war ein Abfall im Abbau und in einigen Fällen folgte auf diese Erscheinung eine Zunahme der Schwerölneubildung und Vergasung. Anscheinend blieb die Vergasung für eine bestimmte Schwerölneubildung und Abbau unbeeinflusst. Versuche zur Verbesserung der Resultate durch vollkommene Änderung des Anreiböls erzielten keinen Erfolg. Wir fanden, daß normale Resultate nur durch Abschaben der Ofenwände wieder erreicht werden konnten. Infolgedessen hat man nun den Schluß gezogen, daß die versinnte Wand eine erhebliche katalytische Wirkung ausüben kann. Im Großen ist das Verhältnis Oberfläche zu Volumen so klein, daß ein Einfluß der Wand nicht zu erwarten ist.

Unserer Ansicht nach liegt die Hauptwirkung des Zinns in einem günstigen Einfluß auf den Abbau, und wir würden also **486** nicht erwarten, daß die Diskrepanzen in Ölgewinn und Vergasung auf die katalytische Wand zurückzuführen sind.

Untersuchung der Unterschiede ... Fahrweise im Großen und Kleinen.
Einfluß der Ammoniakchlorid-Zugabe.

Auf der Hydrieranlage wurde ursprünglich das NH_4Cl dem Brei direkt zugegeben. Später spritzte man, um die Korrosions-schwierigkeiten im Vorheizer zu beheben, den NH_4Cl -Brei in den ersten Ofen unten ein. Da die Fahrbedingungen aber gleichzeitig geändert wurden, hat es sich als schwierig herausgestellt, einen genauen Vergleich anzustellen.

In der Kleinapparatur wird NH_4Cl gewöhnlich mit dem Brei vor der Vorheizung vermischt. Bei Kleinversuchen, in denen die NH_4Cl -Einspritzung am ersten Ofen unten geschah, hat man keinerlei Unterschied in den Ergebnissen bemerkt.

Es sei noch erwähnt, daß die Resultate zwischen Groß- und Kleinapparatur nicht als maßgebend betrachtet werden können, weil die Verweilzeit im Vorheizer in beiden Fällen verschieden ist, d. h. 15 - 30 Sekunden im Kleinen gegenüber 5 Minuten im Großen. Ein Versuch, in dem das NH_4Cl auf der halben Länge des ersten Ofens eingespritzt wurde, blieb ohne Erfolge wegen Korrosion des NH_4Cl -Einspritzrohres.

Wegen geringer Korrosion an der Ausgangsseite der Kohlenkammer ist die NH_4Cl -Zugabe stufenweise von 0,25 auf 0,15 % (auf Brei bezogen) herabgebracht worden, ohne daß eine merkliche Änderung in den Resultaten aufgetreten ist. Im Kleinen

wird normalerweise mit 0,3% NH_4Cl auf Brei gefahren und zwar 487 bei einem geringeren Gesamtdruck (216 gegen 266 im Großen). Aus Versuchen, in denen das NH_4Cl ganz weggelassen wurde (durch den Chlorgehalt der Kohle 0,15 % blieb der Ofeninhalt schwach sauer), geht hervor, daß die Schwerölneubildung und Asphalte zunehmen, ohne eine Erhöhung der Vergasung beim Fahren auf eine bestimmte Schwerölneubildung. Die Viskosität des Abschlammes stieg dabei von 500 bis auf einen maximalen Wert von 1400 c/s bei 85° C an. Versuche im Kleinen unter Zugabe von erhöhten Chlormengen zeigen, daß die Vergasung dadurch herabgesetzt werden kann, aber dieser Effekt tritt nur bei sehr hohen Konzentrationen auf, d. h. bei 1 % NH_4Cl auf Brei bezogen.

Zurückgewonnenes Öl.

Im Kleinen erfolgt die Entfernung des unabgebauten Festen normalerweise durch Wegwerfen eines Teils des Abschlammes, wobei kein Öl aus dem entfernten Schlamm gewonnen und dem Brei zurückgeführt wird. Aus Versuchen, in welchen soviel zurückgewonnenes Öl aus der Abschlammdestillation dem Brei zugesetzt wurde, wie der theoretischen Ölsrückgewinnung aus Schlamm entsprach, d. h. ca. 10 % auf Anreibeöl, geht hervor, daß diese Arbeitsweise keinerlei Einfluß auf die Vergasung ausübt, obgleich die erhaltenen Resultate darauf hindeuten, daß die Reaktivität des zurückgewonnenen Öles ungünstiger ist. Weglassen des zurückgewonnenen Öls im Großen brachte keine Änderung in der Ölansbeute.

Aenderung bei der Entfernung von Asphalt und dickflüssigen Ölen.

Aus Resultaten von Kleinversuchen, bei welchen die in **488**
und Schweröl
Form von Abschläm entfernten Mengen an Asphalt innerhalb
weiter Grenzen variiert und die Schwerölneubildung konstant
gehalten wurde, zeigte sich, daß keine meßbare Zunahme der
Vergasung eintrat, wenn die entfernte Menge herabgesetzt
wurde. Durch folgende zwei Methoden erreichte man eine Vari-
ation der entfernten Asphaltmenge:

- 1) Durch Rückführung verschiedener Mengen des bei der Benzol-Extraktion aus dem Abschläm erhaltenen Öls kann die entfernte Asphalt- und Schwerölmenge heruntergebracht werden. Eine derartige Verminderung der entfernten Asphaltmenge wird im Großen erreicht, durch Entfernung von Schleuderrückstand, anstelle von Abschläm.

Die entfernten Asphaltmengen wurden zwischen 0,5 und 3,0 und die Schwerölmengen zwischen 4 und 20 % auf Reinkohle variiert. Dabei blieb die Vergasung praktisch unverändert, während der Abbau etwas abfiel, als die entfernte Menge zurückgenommen wurde.

- 2) Beim Fahren auf konstante Schwerölneubildung bei Schwerölanreißung und Erhöhung der entfernten Schweröl- und Asphaltmengen durch Verminderung der zurückgeführten Abschlämmengen war weder Zunahme der Hochdruck-Ölausbeute noch Abnahme der Vergasung zu beobachten.

Außer dem Einfluß auf Viskosität des Anreißöls bei Entfernung von Schleuderrückstand liegen keine Beweise im Großen vor, daß hinsichtlich Hochdruck-Ölausbeute ein Unterschied zwischen Entfernung von Abschläm und Schleuderrückstand besteht. Die Viskositäten des Abschläms sowie Anreißöls nahmen zwar zu infolge Fahrens bei einem geschlossenen Kreislauf.

Neutralisation mit Natriumkarbonat.

489

Normalerweise werden in der Kleinapparatur die Öfen ohne Neutralisation mit Natriumkarbonat gefahren. Versuche sind durchgeführt worden, in denen Neutralisation mit Natriumkarbonat erfolgte und Kreosot-Schweröl als Verdünnungsöl für den in dem Brei zurückgeführten Abschlamm verwendet wurde, d. h. Öle, die in Berührung mit Natriumkarbonat kamen, wurden nicht zurückgeführt. Aus diesem Versuch ergibt sich, daß die Vergasung infolge der Berührung der Dämpfe mit Natriumkarbonat nicht anstieg!

Ein zweiter Versuch mit Neutralisation, wobei das Kaltabstreifer-Schweröl in den Brei zurückgeführt wurde, zeigte, daß bei der Anreibung die Anwendung von Ölen, die in Berührung mit Natriumkarbonat gewesen waren, keine Erhöhung der Vergasung mit sich brachte.

Auf der Großanlage besteht die Möglichkeit, daß kleine Mengen an Natriumkarbonat im Schleuderöl zurückgeführt werden, aber aus Versuchen im Kleinen, bei denen kleine Mengen Natriumkarbonat dem Brei zugegeben waren, geht hervor, daß Natriumkarbonat denselben Effekt hat wie eine Herabsetzung des eingespritzten NH_4Cl , d. h. die Schwerölbildung nimmt zu. Obgleich man das aus Natriumkarbonat-Abschlamm extrahierte Öl dem Anreibeöl im Kleinen nicht zugesetzt hat, hat die Anwendung von Hydrieranlage-Anreibeöl, das dieses Öl enthält, keine Änderungen in den Ergebnissen hervorgerufen. In der nächsten Zeit wird man Versuche mit Hydrieranlage-Anreibeöl wiederholen.

Einfluß der Kaltgassugabe

Im Kleinen wird die Gesamtgasmenge vor dem Eingang des Ofens zugegeben, während im Großen nur ein Teil des Wasserstoffs am Anfang des Ofens zugegeben wird und der restliche Teil in Form von Kaltgas im Verlauf der Reaktion zugesetzt wird. Dies hat im Großen eine Erniedrigung des ^{anfangs} Wasserstoffpartialdrucks zur Folge.

Um die Kaltgassugabe im Großen nachzuahmen, nahm man das Gas/Brei-Verhältnis von 1500 m³/T^o auf 700 zurück und gab den Rest des Gases dem zweiten Ofen von drei hintereinander geschalteten Öfen zu. Es waren Hinweise für eine Abnahme der Ölneubildung vorhanden, aber diese lag unter 1%. Dabei blieb der Abbau unbeeinflusst.

Einfluß der Destillation des Abstreiferproduktes

Bei der Anwendung im Kleinen von Hydriersehweröl, welches durch Destillation des Abstreiferproduktes im Großen gewonnen wurde, waren Hinweise vorhanden, daß unter diesen Bedingungen die Vergasung um 1 - 1,5 % höher liegt, wenn man die Resultate mit denen vergleicht, welche mit Kleinapparatur-Effektauföl-^{anlage} oder Hydriersehweröl, das man aus Kohlekammer-^{Kohlekammer-}Hydrieranfallprodukt durch Destillation im Kleinen hergestellt hat, erhalten wurden sind. Im Mai 1937 wurde eine neue Sumpphase-Destillations-Kolonnen errichtet, und neue Versuche mit Schweröl aus dieser Kolonne haben diese Unterschiede zwischen Kohlenkammern und Kleinapparatur nicht aufgewiesen. Es steht deswegen dahin, ob die Ergebnisse auf günstigere Hydrierbedingungen in den Kohlenkammern oder auf verbesserte Destillation zurückzuführen sind.

Verweilzeit im Vorheizer.

491

Im Kleinen wird der Brei in einem Bleibad vorgeheizt, wodurch hohe Metalltemperaturen vermieden werden und die Verweilzeit im Vorheizer nur etwa 15 - 30 Sekunden beträgt. Bei einem Vorheizer-Durchmesser in der Größenordnung von 1,25 cm ist der Unterschied zwischen Gas und Breigeschwindigkeit wahrscheinlich sehr gering, was ein Zurückbleiben des Breis an der Wand sehr unwahrscheinlich macht. Auf der Hydrieranlage beläuft sich die Verweilzeit auf ca. 5 Minuten, welche von den relativen Gas- und Breigeschwindigkeiten bestimmt wird. Da keine Versuche im Kleinen mit längeren Verweilzeiten ausgeführt worden sind, ist der Einfluß dieses Faktors unbekannt. Man glaubt, daß die Leistung der Kohlekammer -Vorheizer durch heißen Umlauf zu verbessern sei.

Viskosität des Scholvener Abschlammes.

Erfahrungen bei 600 Atm.

Abschlamm-Aufarbeitung.

Die Entwicklung der Abschlamm-Destillation ist nun soweit fortgeschritten, daß wir eine Destillationseinheit drei Monate ohne Störung gefahren haben. Mit dem derzeitigen Vorheizer, welcher als Dampfüberhitzer konstruiert wurde, läßt sich das Gemisch von entferntem Abschlamm und Natriumkarbonat-Schlammrückstand auf 460° C erhitzen. Man könnte wahrscheinlich die Temperatur noch um eine Kleinigkeit steigern mit einem zu diesem Zweck konstruierten Vorheizer. Es besteht nun der Verdacht, daß die durch Natriumkarbonat-Absatz an den Rohrwänden erfolgte Abschabung eine höhere Aufreinigung ermöglicht, als wenn man

Abschlamm für sich allein vorheist, aber es liegen hierüber keine genauen Beweise vor. Auch ist der Einfluss der Abmessungen des Gefäßes und der Zugabe von Dampf nicht genau bekannt, aber wir hoffen, dies im nächsten Halbjahr feststellen zu können. Entfernung des Rückstandes auf einem wassergekühlten laufenden Band hat sich bewährt und das Material wird kontinuierlich unter einem Kesselrostkessel verbrannt. Nach Abzug der Kosten für zusätzliche Behandlung und Kesselreinigung entspricht der Wert des Rückstandes ungefähr zwei Drittel des Heizwertes, verglichen mit Kohle. 492

Typische Ergebnisse für Abschlamm- und Natriumkarbonat-Rückstand, welche sich auf 20 % Schwerölbildung > 300°C beziehen, sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich:

	<u>Eingangsprodukt</u>	<u>Rückstand</u>
Festes %	33	56
Asphalt %	17	16
Öl %	50	28
Erweichungspunkt °C		270
% Ölansichte	58 - 62 %	
% Festbildung	6 %	(dies zeigt, dass etwa 1/3 des Asphaltes verkohlt worden sind),

Ursprünglich hegte man den Verdacht, das Mängel in der Konstruktion für die niedrigen Ölansichten verantwortlich zu machen seien, aber Versuche, die auf eine Verbesserung zielten, blieben ohne merklichen Erfolg. (Erhöhung der Vorheistemperatur, Dampfzusatz bei verschiedenen Temperaturen,

konstruktionelle Änderungen, Umbau des im Gefäß eingerichteten Rührers). Eine Labor-Methode, welche auf dem Grey King-Verkokungsapparat basiert, wurde zur Bestimmung der maximal möglichen Ölsrückgewinnung entwickelt. In der folgenden Tabelle sind die damit erhaltenen Resultate aufgeführt:

493

	<u>Ölausbeute</u>
1) Hydrieranlage-Abschlamm (Schwerölneubildung 20 %)	61 %
2) Natriumkarbonat-Schleuderrückstand	83 %
3) Abschlamm- und Natriumkarbonat-Schleuderrückstand	67 %
4) Abschlamm (Schwerölneubildung 34%) Kleinapparatur	64 %
5) Abschlamm (Schwerölneubildung 26%) Kleinapparatur	70 %
6) Abschlamm (Schwerölneubildung 14%) Kleinapparatur	74,5 %

Aus den Resultaten gelangt man zu den folgenden Schlüssen:

- a) Aus Abschlamm- und Natriumkarbonat-Schleuderrückstand sind beträchtlich höhere Ausbeuten nicht zu erwarten, sogar wenn Kugelöfen eingesetzt würden.
- b) Es besteht die Möglichkeit, daß sogar bei Destillation eine 83%ige Ölsrückgewinnung aus Schleuderrückstand zu erreichen ist.
- c) Der im Kleinen hergestellte Abschlamm gibt eine höhere Ölausbeute als Hydrieranlage-Abschlamm.
- d) Die Ölsrückgewinnung sollte sich bei abnehmender Schwerölneubildung erhöhen.

Während der nächsten drei Monate hoffen wir, diese Annahmen prüfen zu können.

Viskosität des Abschlamms.

Bei einer bestimmten Schwerölbildung liegt die Viskosität des Abschlamms aus der Hydrieranlage mit 10 - 16,000 C/S bei 85°C stets höher als die des im Kleinen hergestellten Abschlamms, dessen Viskosität 500 C/S bei 85°C beträgt. Dieses Phänomen wird dadurch bestätigt, daß die Ölsurückgewinnung aus dem im Kleinen erzeugten Schlamm stets höher liegt als bei Schlamm aus der Großanlage. Nicht nur hat der Hydrieranlage-Schlamm einen höheren Gehalt an Asphalten, sondern auch dessen asphaltfreies Öl ist viskoser. Durch Destillation des im Kleinen gewonnenen Abschlamms erhält man in allen Fällen ein dünnflüssiges und festefreies Öl, während das entsprechende Hydrieranlage-Öl eine beträchtliche Menge festes schwerer Fraktionen und dickflüssiger Peche enthält.

Filtration von Abschlamme.

Versuche mit Abschlamme aus der Großanlage, die entweder mit Kohleschweröl oder mit dem über 5058 auf 10 % Wasserstoffgehalt gesättigten Kohleschweröl durchgeführt wurden, sind nicht sehr aussichtsreich verlaufen. In Anwesenheit von Luft hat kontinuierliches Rühren des verdünnten Abschlamms bei 100° C eine Steigerung des Festen und damit eine verbesserte Filtrationsgeschwindigkeit zur Folge gehabt. Weitere Oxydation rief aber eine Zunahme der Viskosität sowie ein Abfall der Filtrationsgeschwindigkeit hervor.

Beim Erhitzen in einer inerten Atmosphäre gaben Versuche keine eindeutigen Ergebnisse, es lag allerdings eine auffallende Verbesserung der Filtration nicht vor.

In der Praxis interessieren wir uns vorwiegend für Filtration des mit Mittelöl verdünnten Abschlamms, weil Versuche an der Großanlage gezeigt haben, daß sich Mittelöl als Verdünnungsmittel vor den Schleudermaschinen nicht bewährt hat. Durch Zugabe sowohl von Kreosot als auch Steinkohlenteer wurden die Teller der Schleudermaschinen durch Asphaltablagerung verstopft.

Durch Anwendung von Mittelöl als Verdünnungsöl (Verhältnis 1 : 1) sind aussichtsreiche Ergebnisse mit einem Filter erhalten worden. Bei einem Durchsatz von $\text{kg Filtrat/ft}^2/\text{h}$ hat man Kuchen mit 55-60% Gesamtfesten an einem kleinen rotierenden Filter erreicht. In Abwesenheit von Luft gab dreistündiges Rühren zufriedenstellende Resultate, es waren aber

Hinweise da, daß der Durchsatz durch eine längere Extraktionsperiode gesteigert werden könnte. Da der Filter ohne Wasch- und Abblasevorrichtung versehen ist, glauben wir, eine Steigerung des Durchsatzes sowie Festgehalts des Kuchens durch Verwendung eines besseren Filters erwarten zu können. 498

Wir sind auch der Meinung, daß ein zweistufiges Extraktionsverfahren die Herstellung eines Filterkuchens ermöglichen würde, welches so wenig Schweröl enthält, daß sich die durch Aufarbeitung des Abschlammes hervorgerufenen Verluste auf weniger als 2 % auf Reinkohle belaufen sollten. Hierbei würde der Filterkuchen einer einfachen Behandlung unterworfen, um das Mittelöl allein zurückzugewinnen.

Bei Mittelöl- oder Schwerölverdünnung enthalten die Filtrate 5-7 % organisch Festes und Spuren Asche. Das Festes im Filtrat entspricht ungefähr 30 % des im Abschlamm vorhandenen Festen.

Wir haben nun vor, einen kleinen Ofen in Verbindung mit einem Filter zu fahren, um feststellen zu können, wie sich das Festes unter Rückführbedingungen verhält. Aus Versuchen in Drehbomben geht hervor, daß nur 30-40% des Festen, welches man aus Abschlamm mit Benzol extrahierte, sich in Öl umwandeln ließ. Unseres Erachtens soll sich das im Filtrat vorhandene Festes leicht verflüssigen lassen.

Ein Ofen in der Kleinapparatur wurde zusammen mit einem Filter gefahren, wobei Benzol als Verdünnungsmittel angewandt wurde. Dabei wurden 85 % der Asphalte und 90 % des asphaltfreien Öls zurückgewonnen, ohne das Festes im Filtrat auftrat. Der Versuch wurde in einer nicht kontinuierlichen

Weise unter Anwendung von einem großen Büchnertrichter ausgeführt. Bei der Filtration, die nur langsam vor sich ging, erhielt man einen schweren, festen Filterkuchen. Da ein Filter dieser Art zur Anwendung im Großen ungeeignet gewesen wäre, zielten wir nicht auf vergleichbare Resultate, welche die Filtrationsgeschwindigkeiten für Benzol sowie für Mittelölverdünnungsöle gezeigt haben würden.

497

Absitzen von Festem im Abschlamm.

Im Jahre 1931 zeigten Kleinversuche, in welchen Abschlamm mit dessen dreifachem Gewicht an Mittelöl verdünnt und in ein Absitzgefäß ^{eingefüllt} wurde, daß Filtrate, die keine Asche und nur 1 - 2 % organisch Festes hatten, erhalten werden konnten. Durch Absitzen allein aber ließ sich der Festgehalt nicht über 40% steigern. Diese Ergebnisse hat man durch neue Versuche bestätigt, aus welchen sich auch ergibt, daß das Feste im Filtrat vom Verhältnis Verdünnungsöl zu Abschlamm sowie von dessen Charakter abhängig ist. Bei der Kleinapparatur weist ein Filtrat von einem Abschlamm, der bei niedrigem Schwerölüberschuß hergestellt wurde, weniger Festes auf, und im allgemeinen geben die im Kleinen erzeugten Abschlämme weniger Festes als diejenigen aus der Hydrieranlage.

Hydrierung von Steinkohleschweröl über fest angeordneten Katalysator.

Aus neuen Versuchen mit 5058 und 6434 zur Verarbeitung von den in der Hydrieranlage hergestellten Schwerölen hat man den Schluß gezogen, daß Abklingen des Katalysators nicht in erster Linie auf Asphalte zurückzuführen ist, sondern auf eine kleine im Öl vorhandene Fraktion, welche hochmolekulare, feste Kohlenwasserstoffe enthält. Um die Anwendung von festem Katalysator mit Erfolg durchzuführen, hat es sich als unbedingt notwendig erwiesen, die Anhäufung dieses Materials im System zu verhindern.

Folgendes ist durch Versuche im Kleinen festgestellt worden:

- 1) Ohne Spalten lassen sich Schweröle ^{ent-}asphaltieren unter Aufrechterhaltung der Aktivität des Katalysators.
- 2) Im geraden Durchgang kann man undestilliertes Schweröl ohne Abklingen spalten, aber wir haben die Beobachtung gemacht, daß Abklingen des Katalysators eintrat, sobald der durch Destillation des ^{Anfall-}Produktes erhaltene Rückstand mit zurückgeführt wurde.
- 3) Unter Spaltbedingungen lassen sich einige Schweröle verarbeiten, wobei das Frischöl und Vakuumdestilliertes Rücklauföl über den Katalysator geleitet werden. Die hierbei erhaltene Katalysator-Lebensdauer sowie der Frischöldurchsatz sind für Anwendung im großen Maßstab genügend, aber wegen der veränderlichen Bedingungen in den Kohlenkammern ist ein

höherer Sicherheitsgrad als notwendig angesehen.

4) Im geraden Durchgang erreicht man mit Vakuum-destilliertem Frischöl eine höhere Leistung als mit Rohschweröl (0,3-0,5 kg/l/Std.). Es tritt hierbei Abklingen des Katalysators auf, wenn der durch Destillation des Anfallproduktes gewonnene Rückstand zurückgeführt wird. Durch Vakuum-Destillation sowohl des Frischöls als auch des Rückführschweröls erzielt man einen hohen Frischöldurchsatz (0,3 - 0,5 kg/l/Std.). Hinsichtlich Katalysator-Lebensdauer erscheint diese Arbeitsweise zufriedenstellend zu sein.

Als nachteilig aber hat sich erwiesen, daß der Vakuum-Destillations-Rückstand, den man in die Kohlekammern zurück-schieben muß, mit ca. 25 % auf Frischöl bezogen sehr hoch liegt. Dabei weist der in die Kohlekammern zurückgeführte Rückstand eine höhere Viskosität auf als bei Arbeitsweise (3). Störungs-freie Betriebsbedingungen hängen von einer sorgfältig durch-geführten Destillation ab.

5) Entasphaltierung bei 0,5 - 1,0 kg/l/Std. und 380 - 410° wird zur Zeit untersucht mit anschließender Vakuumdestillation des entasphaltierten Öls, zusammen mit dem Rückstand aus der Spaltstufe. Das Destillat wird dann bei hohem Durchsatz in einer zweiten Stufe gespalten. Als nachteilig erscheint die Anwendung von zwei Kammern, aber es sei noch erwähnt, daß der Katalysator in der zweiten Stufe eine hohe Aktivität aufweist. Bei dieser Fahrweise sieht man Vorteil aus der Tatsache, daß das in die Kohlekammern zurückzuführende Öl nicht so viskos ist als bei Methode (4). Man erwartet auch, daß die Menge

an zurücksuführendem Öl niedriger sein würde.

Aus den bisher erhaltenen Resultaten geht hervor, daß, um eine zufriedenstellende Leistung in der Spaltstufe zu erzielen, die Menge an Öl, das in die Kohlekammer zurückgeführt werden muß, 15 bis 20 % auf Frischöl nicht unterschreiten darf.

Methoden zur Verminderung der zurücksuführenden Menge durch Extraktionen mit Lösungsmittel oder chemische Behandlung sollen jetzt geprüft werden.

Bei der Verarbeitung von Steinkohleschwerölen über fest angeordneten Katalysator sind unseres Erachtens die Schwierigkeiten vor allem den schlechten Hydrierbedingungen in den Kohlenkammern zuzuschreiben. Wir sind nun der Auffassung, daß ein Verfahren zur Verarbeitung von Ölen, welche in Großen erzeugt werden, beträchtlich komplizierter wäre, als ein entsprechendes Verfahren für diejenigen, die unter günstigeren Bedingungen in der Kleinapparatur hergestellt werden. Wir beabsichtigen nun, Versuche mit den im Kleinen erhaltenen Ölen durchzuführen, unter Rückführung des aus dem Abschläm zurückgewonnenen Öles.

Bei allen bisher untersuchten Methoden zur Verarbeitung von Hydrieranlageölen hat sich eine Ölentfernung von mindestens 15 % auf Frischöl als notwendig erwiesen. Es sind Hinweise vorhanden, daß die schädlichen Bestandteile im entfernten Öl auch nicht in den Kohlenkammern zerstört werden, und daß eine Kammer zur Verarbeitung von Schweröl über festen Katalysator

also nur dann mit Sicherheit angewandt werden könnte, wenn es möglich wäre, das entfernte Öl vollkommen wegzuerwerfen, Infolgedessen würde der erhöhte Gewinn an Benzin durch Anwendung von festem Katalysator größtenteils verlorengehen.

Unsere Versuche sind in erster Linie mit 5058 durchgeführt worden. Ergebnisse mit 3510 deuten darauf hin, daß die Vergasung mit diesem Katalysator höher ist und zwar ohne verbesserten Frischöldurchsatz. Die hierbei erhaltenen Mittelöle weisen einen höheren Aromatengehalt auf, was eine erhöhte Oktanzahl bei Benzinierung über 6434 bedeuten sollte. Dagegen haben die über 3510 erzeugten Mittelöle einen hohen Gehalt an Stickstoff, während die entsprechenden Öle von 5058 einen Stickstoffgehalt aufzeigen, welcher eine direkte Benzinierung über verdünnten Katalysator ermöglicht.

Versuche sind zur Zeit im Gang mit Kobaltnolybdat, Zinknolybdat usw., um einen geeigneten Katalysator für diejenigen Öle aufzufinden, welche hartnäckige Bestandteile enthalten.