

7-265
K15
②

Eisensulfat als Kontakt für Steinkohle

Erfahrungen bisheriger Versuche

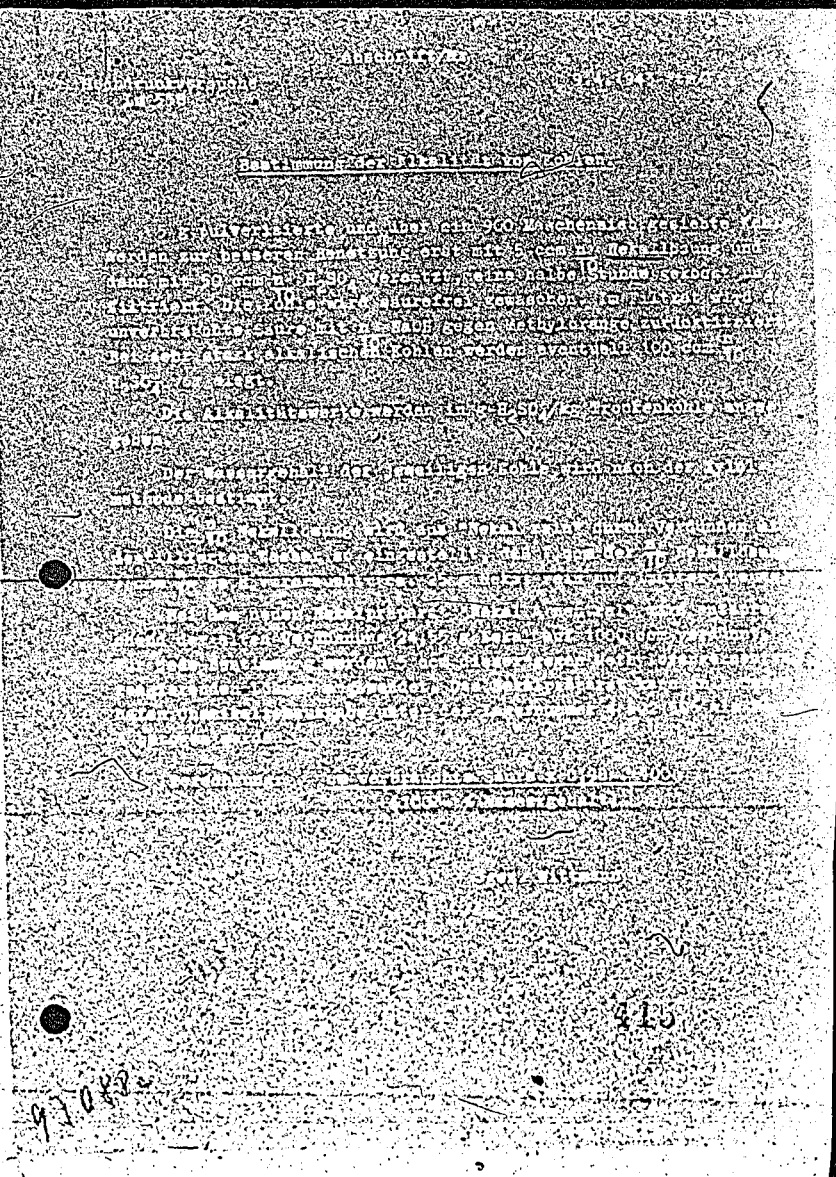
Zusammenfassung

Aus den bisherigen Versuchen, Eisensulfat als Kontakt für die Hydrierung von Steinkohle zu verwenden, sind folgende Erfahrungen festzuhalten:

- z.Zt.
- 1) Eisensulfat ist der wirksamste der für die Steinkohlehydrierung in Betracht kommenden Eisenkontakte. Die größere Aktivität ist der besseren Verteilungsform zuzuschreiben. Bei niedrigem Druck reicht seine Aktivität allerdings nicht aus.
 - 2) Die größte Wirkung wird durch Auftrinken des Salzes auf die Kohle erreicht.
 - 3) Zugabe von Soda zum Eisensulfat ist schädlich.
 - 4) Durch den Zusatz von Natriumsulfid, das für Neutralisation des Chlors erforderlich ist, wird die Aktivität des Eisensulfats wahrscheinlich etwas erhöht.
 - 5) Zugabe von Chlor zu der mit Eisensulfat getränkten Kohle ergibt bei niedrigem Druck auch dann keine brauchbaren Resultate, wenn auf den gleichzeitigen Zusatz von Alkalien verzichtet wurde. Mit Eisensulfat + FeCl_2 + Chlor läßt sich nach Versuchen in Dresden ein ähnlicher Asphaltabbau wie mit Säck und Chlor erreichen. Eine höhere Vergasung müßte dabei im Kauf gewonnen werden. Der Befund bedarf der Bestätigung durch kontinuierliche Versuche.
 - 6) Eisensulfat scheint besonders in Gegenwart von Soda oder Natriumsulfid zur Krustenbildung im Vorheizger zu neigen.
 - 7) Anscheinend ebenso wirksam für die Steinkohlehydrierung wie die bisher verwendete Eisenkontaktkombination (1,2 % Eisensulfat + 1,5 % Bayermasse) ist mit Schwefelsäure behandelte Bayermasse (2,1 %) oder Eisensulfat auf Grude (3 %).

zum Kopier

- *) Bei allen bisherigen Versuchen und praktischen Anwendungen wurde das Eisensulfat vor der Aufheizung zugegeben und dabei zu Sulfid reduziert.



Einzelheiten der Versuche

I. Aktivität

1) Ohne Zusätze

Nachdem die Eignung des Eisens als Katalysator für die Steinkohleverflüchtung erkannt worden war, lag es nahe, diesem Kontaktmetall besondere Aktivität dadurch zu verleihen, daß man es in besonders fein verteilter Form zur Anwendung brachte, indem man es in Form eines wasserlöslichen Salzes auf die Kohle vor dem Trocknen derselben auftränkte. Das Eisensulfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) kam hierfür wegen seiner Billigkeit und der großen zur Verfügung stehenden Mengen in erster Linie in Frage. Tatsächlich hat sich das Eisensulfat als der wirksamste der in Betracht kommenden Eisenkontakte für die Steinkohlenhydrierung erwiesen.

Im Autoklaven wurden mit Gelsenbergkohle bei 600 atm mit 1,2 % Sulfat wesentlich bessere Ergebnisse bezüglich Asphaltabbau und Vergasung als mit 1,2 % gebrauchter Luxmasse erhalten. 1) 2) Bei 350 atm wurde mit aufgetränktem Sulfat eine bessere Vergasung als mit gebrauchter Luxmasse erzielt bei sonst etwa gleichen Werten. Ferner erwies sich 1,35 % Sulfat + 0,2 % Na_2S besser in Asphalt und Spaltung als 3 % Luxmasse + 0,2 % Na_2S , allerdings lag mit Luxmasse auch die Vergasung entsprechend niedriger. 3) Die Überlegenheit des Eisensulfats über Luxmasse in gleicher Konzentration erwies sich auch bei Lignit Gardanne (K 1065) hinsichtlich Asphaltreduktion und Vergasung. 4)

Die bessere Wirkung von 1 % Sulfat gegenüber 1 % geschwefelter Luxmasse bei Steinkohle bezüglich Leistung, Vergasung und Asphalt wurde in 1,5 Lit-Ofen bestätigt (teilweise mit 0,3 % Na_2S). 5) 6)

Bei Mengen unter 1,5 % Sulfat ohne Luxmasse wurde im Laufe des Versuches allerdings das Rücklauföl zu viskos, sodaß Stauungen im Vorheizler eintraten. Mit 3,7 % Sulfat + 0,3 % Sulfigran schien dagegen ein Dauerbetrieb möglich zu sein.

Es konnte vermutet werden, daß der Vorteil des Eisensulfates vor den oxydischen oder sulfidischen Eisenkontakten darauf beruht, daß das Sulfat die alkalische Kohlensäure teilweise neutralisiert und dadurch das Geler der Kohle besser zur Wirkung kommt. Indessen war auch bei praktisch chlorfreien schlesischen Kohlen im Autoklaven Eisensulfat besser als geschwefelte Luxmasse. 7) Die größere Wirksamkeit ist also der besseren Verteilung zuzuschreiben. Aufgetränktes Ferrisulfat spaltete weniger als Ferrosulfat. 8)

1)	Zusammenstellg.	113401	Simon-Grabl	vom 24. 3. 37
2)	"	115781	Simon	" 5. 6. 37
3)	"	118481	Simon	" 30. 3. 37
4)	"	124251	Simon	" 27. 1. 38
5)	"	118221	Klinkhardt	" 2. 9. 37
6)	"	120181	Oettinger	" 2. 11. 37
7)	"	120201	Simon/Grabl	" 18. 11. 37
8)	"	114361	Simon/Grabl	" 23. 4. 37

2) Einfluß der Zugabeform.

Bei Auftränkung auf die Kohle entfaltet das Eisensulfat seine größte Wirksamkeit. Zugabe des trockenen Salzes zum Brei führte in Drehautoklaven zu einer Verschlechterung des Asphaltabbaues¹⁾, in einem weiteren Versuch bei 350 atm sank außerdem der Abbau²⁾, in einem anderen ergaben sich ungünstigere Abbau- und Vergasungszahlen⁴⁾. Im 10-Ltr-Ofen wurde bei Gelsenbergkohle ein Ansteigen der Vergasung von 21,7 auf 23,9 % beobachtet.³⁾

Eine weitere Möglichkeit, Eisen vermittels Eisensulfat auf die Kohle zu bringen und dabei gleichzeitig die schädlichen Aschebestandteile der Kohle zu vermindern, ergibt sich durch intensive Behandlung der Kohle mit Sulfatlösung zum Zwecke des Basenaustausches. Bei der schlesischen Kohle 1115 konnten auf diese Weise 96,5 % des CaO und 83 % des MgO herausgelöst werden. Der Eisengehalt stieg dabei auf das Vierfache des ursprünglichen an. Durch diese Behandlung wurden offenbar auch Huminstoffe herausgelöst, denn der C-Gehalt stieg von 83,7 auf 85 % und der Sauerstoffgehalt ging zurück. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen verringerte sich von 35,5 auf 32,4 %. Im Drehautoklaven ergab die auf diese Weise vorbehandelte Kohle gegenüber der unbehandelten eine höhere Neubildung -325° und einen besseren Asphaltwert bei allerdings höherer Vergasung.⁵⁾

3) Zusatz von Luxmasse.

Die ausschließliche Verwendung von Eisensulfat als Kontakt für die Steinkohleverflüssigung dürfte infolge der hierfür benötigten großen Mengen heute an der Beschaffungsfrage scheitern und wurde seinerzeit wohl hauptsächlich wegen des Preises nicht weiter verfolgt. Dagegen war es möglich, durch Zusatz von Eisenoxyd oder -sulfid in Form von Luxmasse oder der sehr ähnlich wirkenden Bayermasse mit einer kostengünstig in Frage kommenden Sulfatmenge ausreichende Ergebnisse zu erzielen.⁶⁾ Ein Zusatz von 1,5 % Luxmasse zu 1,8 % Sulfat verbesserte den Asphaltabbau, entsprechend stieg die Vergasung etwas an.⁷⁾

4) Zusatz von Soda.

Von Leuna war vorgeschlagen worden, eine Kombination von Eisensulfat und Soda als Kontakt für die Steinkohleverflüssigung zu verwenden, die sich bei der Braunkohlehydrierung als brauchbar gezeigt hatte. Die Nachprüfung in Lu ergab, daß diese Kombination völlig ungeeignet ist.

1)	Zusammenstellg.	127581	Simon/Graßl	vom 7. 3.38
2)	"	114361	Simon/Graßl	" 29. 4.37
3)	"		Krönig	" 16. 2.38
4)	"	164771	Graßl	" 14. 3.40
5)	"	121581	Graßl	" 3.12.37
6)	Nichtzusammen-	llte Versuche von Krönig im 10-L-Ofen mit K 1090		
7)	Zusammenstellg.	421	Graßl/Simon	vom 27. 9.37

Im Drehautoklaven wurde Sulfat und Soda mit $\text{SnO}_2 + \text{Cl}$ verglichen.¹⁾ Es ergaben sich fast doppelt so hohe Asphaltmengen und ein geringerer Abbau (92 gegen 98) 2). In einem weiteren Versuch zeigte sich der schädliche Einfluß der Soda deutlich. Eine Zugabe von 0,1 % zu 1,85 % Eisensulfat bei 600 atm (K 1090) verminderte die Spaltung erheblich und steigerte den Asphaltanfall von 7 auf 9,8% 3).

Auch im 1,1 Ltr-Ofen waren die Resultate mit Sulfat + Soda ungünstig und mit verdoppelten Kontaktmengen sogar noch schlechter. 4)

Im 10-Ltr-Ofen erwies sich gleichfalls Sulfat + Soda an Hiberniakohle bei 250 atm als in jeder Beziehung fast größenordnungsmäßig schlechter als $\text{SnO}_2 + \text{Cl}$. Nur die Abschlammfarbe war gleich. 5)

Bei sehr niedriger Leistung arbeitete die Kontaktkombination wie jeder schlechte Kontakt stark in die Extreme, d.h. zu den Asphalten und zum Gas, wobei die Vergasung den äußerst hohen Wert von 30,4 % erreichte. Die Hydrierung des Schweröls war etwas schlechter als mit $\text{SnO}_2 + \text{Cl}$, auch im Mittelöl lagen die Ungesättigten etwas höher. Entsprechend den Asphaltwerten war der Vakuumrückstand größer. Eine Temperaturerhöhung verbesserte nur die Leistung, vermochte aber die mangelnde Aktivität des Kontaktes sonst nicht auszugleichen. Die schlechte Reduktionsfähigkeit der Kontaktkombination zeigte sich auch im Ansteigen der Phenole des Mittelöls. 6)

5) Zusatz von Natriumsulfid.

In Versuchen mit und ohne Chlor erwies sich der Ersatz von Soda durch Natriumsulfid als vorteilhaft.

Im Drehautoklaven (bei 250 atm + Cl) ergab sich dabei eine geringe Verbesserung im Abbau und im Asphalt. 7) 8). Ähnliches zeigte sich ohne Chlor. 9)

10-Ltr-Ofen-Versuche bei 250 atm mit Hiberniakohle und 6,6 % Eisensulfat + Soda ließen eine gewisse Erhöhung des Abbaus und der Aufhydrierung des Schweröls erkennen, wenn die Hälfte der Sodazugabe (2,6 %) durch Na_2S ersetzt wurde. Im ganzen war auch diese Kombination ungenügend. 10)

Dagegen zeigte sich eine aktivierende Wirkung des Natriumsulfids auf Eisensulfat ohne Soda in Autoklavenversuchen. Bei Zugabe von 0,2 % Na_2S zu K 1090 mit 1,85 % Sulfat verbesserte sich sowohl die Vergasung wie der Asphaltwert. 11)

1)	Zusammenstellg.	84651	Graßl	vom	23. 1.35
2)	"	92111	Simon/Graßl	"	24. 9.35
3)	"	118811	Graßl	"	10.37
4)	"	91421	Klinkhardt/Donath	28.	6.35
5)	"	89761	Krönig/Hahn	vom	25. 6.35
6)	"	94371	Krönig/Schneiser	"	15. 6.36
7)	"	84651	Graßl	"	23. 1.35
8)	"	85191	Simon/Graßl	"	4. 2.35
9)	"	92111	Simon/Graßl	"	24. 9.35
10)	"	92521	Hahn/Krönig	"	30. 9.35
11)	"	118481	Simon	"	30. 7.37

Der Zusatz von 0,3 % Sulfigran zu der Steinkohle mit der als ausreichend erscheinenden Eisenkontaktkombination (1,2 % Eisensulfat + 1,5 % Luxmasse bezw. Bayermasse), der zur Neutralisation des aus der Kohle als HCl freiwerdenden Chlors notwendig erschien, ist daher auch als katalytisch günstig anzusehen.

6) Zusatz anderer Sulfide.

Der Zusatz anderer Metallsulfide anstelle von Na_2S gab im Autoklaven ungünstigere Resultate. 1) Ammonsulfid wirkte bei 250 atm auf Eisensulfat besser als Na_2S . 2)

7) Zugabe von Chlor.

Bei der Verarbeitung der Steinkohle mit Chlor konnte das Eisensulfat Zinnoxalat nicht ersetzen.

Dies zeigte sich bei 250 atm in 1,1 Ltr-Ofen mit Brausert-Kohle³⁾ und im Autoklaven wurden mit und ohne Chlor etwa gleich ungünstige Werte im Vergleich zu Molybdän erhalten. 2) Ein weiterer Versuch zur Steinkohleverflüssigung mit aufgetränktem Sulfat (1,5 % Fe) und Zugabe von 0,75 % Cl zeigte nicht nur gegen $SnO_2 + Cl$ ungünstigere Asphalt- und Vergasungsergebnisse, sondern auch gegenüber einer geringeren Menge gebrauchter Gasreinigungsmasse (0,65 % Fe) + Chlor. 4)

8) Zugabe von Chlor neben anderen Zusätzen.

Die Wirksamkeit der Kombination Eisensulfat + Soda oder Natriumsulfid läßt sich durch Chlorzugabe nicht verbessern, da das Chlor von den alkalischen Bestandteilen rasch abgefangen wird.

Das Ausbleiben des Chloreffektes wurde in Dreiautoklavenversuchen bei 250 atm⁶⁾ und im 1-Ltr-Umpumpofen⁷⁾⁸⁾¹⁰⁾ festgestellt. Auch ein Versuch im 100-Ltr-Ofen mit Brausert-Steinkohle und Eisensulfat, Soda und Chlor, wovon 50 % unmittelbar in den Ofen gegeben wurden, verlief negativ; vor allem stieg der Asphaltzählwert so stark an, daß der Schleudereffekt sich erheblich verschlechterte. Die ungenügende Reduktion zeigte sich auch im Anstieg des Phenolgehaltes des anfallenden Öls. 9)

Bei Ersatz von 2/3 des Zinnoxalats durch 1,2 % Eisensulfat neben noch 0,02 % SnO_2 zeigte sich die höhere Spaltaktivität des Eisens gegenüber Zinn, aber auch die geringere Hydrirwirkung im Abbau, Asphaltzahl und Vergasung. Anstelle der restlichen 0,02 % SnO_2 gab Eisensulfid eine noch etwas geringere Asphaltreduktion. Eisensulfid war möglicherweise ein wenig besser als

1)	Zusammenstellg.	11876i	Graßl/Simon	von	7.10.37
2)	"	9211i	Simon/Graßl	"	24.9.35
3)	"	9142i	Klinkhardt/Dornath	"	23. 6.35
4)	"		Oettinger	"	29. 9.39
5)	"	8485i	Graßl	"	23. 1.35
6)	"	8519i	Simon/Graßl	"	4. 2.35
7)	"	3636i	Klinkhardt/Berg r	"	12. 2.35
8)	"	9142i	Klinkhardt/Dornath	"	23. 6.35
9)	"	11492i	Kronig	"	8. 4.37
10)	"	8456i	Klinkhardt	"	23. 1.35

Eisenpulver. Dagegen konnten die 0,02 % Snox ohne weitere Verschlechterung durch 0,3 % Zinkoxalat ersetzt werden. Diese Versuche wurden bei niedrigem Druck mit Zweckkohle im Autoklaven ausgeführt. 1)

Bei geringfügig höherer Temperatur wurden mit dieser Kombination (1,2 % Eisensulfat + 0,3 % Zinkoxalat + Chlor) sogar etwas bessere Asphaltwerte als mit Snox und Chlor erhalten. Der Ersatz des Zinkoxalats durch 0,6 % Zinkstaub ergab etwa gleichen Asphaltabbau- und Neubildungswert wie Snox; Eisensulfid und Antimonpentasulfid waren ungünstiger. Hinsichtlich der Vergasung waren alle Kombinationen mit Eisensulfat dem Zinkoxalat unterlegen. 2)

B Verhalten in der Vorheizung.

Eine Reihe von Beobachtungen läßt vermuten, daß sich das auf die Kohle aufgetränkte oder dem Brei zugegebene Eisensulfat in Gegenwart alkalisch oder alkalisch und sulfidierend wirkender Komponenten in der Vorheizung ungünstig auswirkt.

In den 10-Ltr-Ofen-Versuchen mit Eisensulfat und Soda oder Soda + Natriumsulfid hatte die Vorheizschlange 34 % ihres Volumens eingebüßt. Die Kruste bestand zu 98,5 % aus Benzolfeatem, das 82 % FeS und 9 % C enthielt. Da vorher nur mit eisenfreien Kontakten gefahren worden war, mußte sie zum größten Teil während der kurzen Fahrzeit von 14 Tagen entstanden sein. Ihre fortlaufende Bildung war durch die Temperaturmessung während des Versuches zu erkennen gewesen. In diesem Versuch war also der Vorheizer stark gefährdet. 3)

Aus dem kurzen 100-Ltr-Ofen-Versuch mit Eisensulfat, Soda und Chlor lassen sich Erkenntnisse über FeS-Verkrustung des Vorheizers nicht ziehen. Gegenüber Snox oder Molybdän war die Druckdifferenz in der Vorheizung viel höher und der Wärmeübergang schlechter. Durch Zugabe des Chlors in den Ofen statt zum Brei wurde die Druckdifferenz anscheinend kurzzeitig etwas verbessert, sodaß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß das Zusammenwirken von Chlor und Eisen in der Vorheizung zu Polymerisationen führt. Auch ohne Chlorzugabe zum Brei stieg dann wohl infolge der ungenügenden Aktivität der verwendeten Kontaktkombination - die Druckdifferenz der Vorheizung so stark an, daß abgestellt werden mußte. 4)

Bei der Steinkohlenhydrierung bei 600 atm mit der inzwischen entwickelten Eisenkontaktkombination (1,2 % Sulfat aufgetränkt + 1,5 % Luxmasse) und wechselnden Zugaben von Natriumsulfid wurden teilweise erhebliche Verkrustungen der Schlange des 10-Ltr-Ofens festgestellt, die zum wesentlichen Teil aus Fe und S bestanden. 5) Ähnliche Krusten traten in allen bisherigen Versuchen

1)	Zusammenstellg.	20383i	Graßl	von	25. 6. 42
2)	"	20743i	Graßl	"	28.10.42
3)	"	9437i	Krönig/Schneider	"	15. 8. 36
4)	"	21492i	Krönig	"	2. 4. 37
5)	"	12086i	Krönig	"	18.11.37

regelmäßig auf, doch wurde vermutet, daß die größenordnungsmäßig höhere Strömungsgeschwindigkeit in der Großapparatur diese Krustenbildung genügend weitgehend verhindern würde.

Mehrheit wurde bemerkt, daß die Zugabe des Natriumsulfids sich in der Vorheizung anscheinend nicht günstig auswirkt. Die oben erwähnte besonders starke Verkrustung war bei Verwendung der sehr hohen Menge von 0,8 % Na_2S aufgetreten. In weiteren Versuchen wurde eine wesentliche Verschlechterung des Wärmeübergangs durch Na_2S -Zugabe beobachtet. 1) Diese wurde seinerzeit wenigstens teilweise darauf zurückgeführt, daß das anscheinend etwas oxydierte Na_2S zu Polymerisationen im Anreißer-Anlaß gibt, wie sie drucklos unter dem Mikroskop zu beobachten waren. 2) In bisher nicht ausgewerteten Versuchen von Dr. Krönig mit K 1090 schien die Zugabe des Natriumsulfids hinter der Vorheizung die weitere Verschlechterung des Wärmeübergangs zu hemmen.

3) Ersatz von Eisensulfat.

Im Hinblick auf die Erfahrungen in der Vorheizung und auf die Beschaffungsschwierigkeiten wurde gelegentlich nach Kontaktformen gesucht, die das Eisensulfat ersetzen könnten.

Nach Ergebnissen im Autoklaven läßt sich die übliche Eisenkombination (1,2 % Eisensulfat + 1,5 % Bayermasse) durch eine äquivalente Menge (2,1 %) von Bayermasse ersetzen, die mit einer dem Eisensulfat entsprechenden Menge 60%iger Schwefelsäure behandelt worden war. In gleicher Weise präparierte Luxmasse ergab einen etwas schlechteren Asphaltabbau. 3)

Das Ansetzen von Eisensulfid an die Rohrwand des Vorheizers könnte möglicherweise dadurch verhindert werden, daß man dem Eisensulfat einen Träger gibt, der durch den Aufheizvorgang nicht verändert wird. Ein Autoklavenversuch mit 5 % Grude-Ch 12, die 20 % Eisensulfat aufgetränkt enthielt, anstelle der üblichen Menge Sulfat + Bayermasse ergab bei der Hydrierung von Steinkohle Gelsenberg gleichen Asphaltabbau und niedrigere Vergesung. Der Abbau war etwas geringer. Durch Zusatz von Titandioxyd, das sich allerdings in 10-Ltr-Ofen-Versuchen bei Steinkohle nicht bewährt hat, wurde noch eine Verbesserung der Asphaltwerte erzielt. 4)

1)	Zusammenst. 121961	Krönig	vom 15.12.37
2)	" 118451	Krönig	" 30. 9.37
3)	" 201171	Graßl	" 28. 3.42
4)	" 130191	Graßl/Simon	" 11. 6.38

Besprechung in Ludwigshafen am 25.2.1942.

- Thema: 1) Ersatz von Zinn-Kontakten durch Eisen in Sumpffphase.
 2) " " 5058 durch Kat 7846 W 250.
 > 3) Wasserstoffgehalt von Hydrierölen.
 4) Nachhydrierung von Abschläm der 300 Atm Anlage bei 700 Atm.

zu 1) Der Einsatz von Eisenkontakten mit Cl hat in Kleinversuchen ergeben, daß 1% Eisensulfid gefällt recht günstige Werte hinsichtlich Abbau und Asphaltkonzentration ergibt. Bei 1,5% Baiermasse + 1,2% Ferrosulfat + Cl scheint der Abbau von 95% auf ca 92% abzusinken, wobei aber der Asphaltgehalt sehr günstig liegt. Am besten sind die Resultate bei Einsatz von 0,6% feinstpulverisiertem Gusseisen mit Cl.

Ein Versuch damit in Scholven scheitert an der großen Menge von 7 Tato bei einem stündlichen Kohleeinsatz von 50 t. Der Versuch müßte mindestens 14 Tage fahren.

Zweckmäßigerweise sollten wir großtechnisch einen Versuch mit 1,2% Ferrosulfat eventuell mit 0,12% Bleiacetatzusatz fahren.

Damit könnte wahrscheinlich das Zinnsalz ganz eingespart werden.

zu II) Kat 7846 W 250 hat sich in Me seit längerer Zeit gut bewährt und wird z.Zt. auch in Pöhlitz eingebaut. Er hat den Vorteil des geringen Schüttgewichtes d.h. statt 20 t 5058 je Ofenmantel werden nur ca. 7 t Kat 7846 benötigt. Die Sauerstoff- und Stickstoffraffination ist bei guter Aufhydrierung besser als bei 5058. Die Spaltung auf Benzin ist nur ca. 15% bei 22-23 Mv. Wir wurden uns schlüssig, daß beim Kontaktwechsel von Kammer II in den beiden ersten Öfen 5058 und im dritten Ofen Kat 7846 W250 eingebaut werden soll. Eine 10-20% Schwefelsäurewäsche zur restlichen Pyridin-Entfernung zwischen Vorhydrierung 5058 bzw. 7846 und 6434 Spaltung soll eine erhebliche Verbesserung der Benzingleistung von 6434 bringen.

Diese schwache Raffination ist dringend zu empfehlen, um gegen Schwankungen in der Vorhydrierung gesichert zu sein.

F-270 } zu III) Die Scholvener Wasserstoffwerttabelle wurde von Lu mit Werten des 700 Atm Versuches ergänzt. Sämtliche 700 Atm Öle sind um ca. 1-2% Wasserstoffgehalt besser, während in der Schwelung in beiden Fällen eine starke Wasserstoffverarmung eintritt. Gegebenenfalls sollte man diese gequälten wasserstoffarmen Schwelöle im Heizöl abgeben. (siehe Beilage 1).

F-269 } zu IV) Der Versuch der Abschlammsachhydrierung hat gute Ergebnisse gezeigt, die es ratsam erscheinen lassen, dieses Problem für Scholven weiterzuverfolgen. (Siehe Beilage 2).

gez. Urtan

7-276

A b s c h r i f t

Hochdruckversuche
Lu 558

24. Februar 1942 Sfm/Py.

C-H-Analysen verschiedener Produkte
aus Kammer 804 Lu, gefahren mit Ober-
schlesischer Kohle auf Benzol und Mit-
telöl (August 1941).

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>g H/100 g C</u>
Abschlamm (entfestet)	87,83	7,01	7,80
Abstreiferschweröl	89,57	8,12	9,07
Schleuderöl (entfestet)	90,45	7,45	8,24
Öl aus Schleuder- rückstand (entfestet)	90,46	7,42	8,20
Schwelöl	90,25	5,86	6,49
Anreibeöl (entfestet)	91,05	7,36	8,08
Abstreifermittelöl	87,06	9,68	11,14

Reihenfolge nach steigendem g H/100 g C:

Schwelöl	6,49
Abschlamm	7,80
Anreibeöl	8,08
Öl aus Schleuder- rückstand	8,20
Schleuderöl	8,24
Abstreiferschweröl	9,07
Abstreifermittelöl	11,14

LIQUID PHASE CATALYSTS

Stein-Pilitz, 22 May 1945

Inquiry addressed to Ludwigshafen.

We have found that the alkalinity of our Upper Silesian hydrogenation coal has risen in the course of the past months and now is about 30 g H_2SO_4 /kg. The alkalinity per 1% ash is about double that of Ruhr coal (Scholven and Gelsenberg), and its absolute value, considering the neutralization of chlorine, is even much greater.

Comparative data are given below:

Dry Coal	Scholven	Gelsenberg	Pilitz
% Ash	4.3	5.8	5.8
Alkalinity (g H_2SO_4 /kg)	2.1	8	32
Alkalinity/ % ash	4.5	2.1	5.5
% Cl	0.045	0.1	0.03

The alkalinity of Upper Silesian coal is, therefore, almost as great as that of Ruhr coal, so that, just as for brown coal, corrosion of the preheater tubes, due to the chlorine content of our coal, may hardly be expected.

The method used to determine the alkalinity was agreed upon in common at our time, it is later described herein.

We should not like to know, if you still have any doubts about adding sulfuric acid for neutralizing chlorine, in the first converter, instead of before the preheater, in order to eliminate the influence of sulfuric acid on the formation of crusts in the preheater.

425a

DETERMINING THE ALKALINITY OF COAL

By Wittmann, Lu, 9 April, 1943

Five grams of pulverized coal passing a 900 mesh screen are first mixed with 5 cc n/10 Nekat solution (wetting agent) and then with 50 cc n/10 H_2SO_4 , boiled for $\frac{1}{2}$ hr. and filtered. The coal is washed free of acid. In the filtrate the unused acid is retitrated against methyl orange with n/10 NaOH. With very strongly alkaline coals possibly 100 cc n/10 H_2SO_4 are used.

Alkalinity values are given in grams H_2SO_4 /kg dry coal.

The water content of the coal is determined by the xylol method.

The n/10 Nekat solution is prepared from pure Nekat by dilution with distilled water and so adjusted that 1 cc of the n/10 Nekat solution uses 1 cc n/10 NaOH (about 25 g pure Nekat to 1 liter solution).

IRON SULFATE CATALYST FOR BIT. COAL.

By Hupfer, Ludwigshafen, 9 April, 1943.

The following data have been determined from experiments to use iron sulfate as catalyst for the hydrogenation of bituminous coal:

1.) Iron sulfate is the most effective iron catalyst for bituminous coal hydrogenation at the present time. (In all experiments and practical applications to date the iron sulfate was added before preheating and thereby reduced to sulfide.) The greater activity is due to the better form of distribution. However, at lower pressure its activity is too low.

2.) The greatest effect is obtained by sprinkling the salt (solution?) on the coal.

3.) The addition of soda to iron sulfate is harmful.

4.) The activity of iron sulfate is probably increased by the addition of sodium sulfide, which is necessary to neutralize the chlorine.

5.) The addition of chlorine to the coal soaked in iron sulfate gave no satisfactory results, even when the simultaneous addition of alkalis was omitted. Experiments involving autoclaves indicated that with iron sulfate - zinc oxalate - chlorine

4252

the same asphalt decomposition may be obtained as with tin oxalate and chlorine, though with greater gasification. This result requires verification in continuous experiments.

6.) Iron sulfide appears to have a tendency to form crusts in the preheater, particularly in the presence of soda and sodium sulfide.

7.) Bayermass treated with sulfuric acid (21.1%) or iron sulfate on Grude-coke (5%) is apparently just as effective in hydrogenation of bituminous coal as the iron catalyst combination of 1.2% iron sulfate + 1.5% Bayermass, presently used.

DETAILS OF EXPERIMENTS

I. Activity

1.) Without Additions.

After the suitability of iron as catalyst for bituminous coal liquefaction became known, it seemed proper to give it increased activity by especially fine distribution by sprinkling it in the form of a salt soluble in water on the coal before drying. Iron sulfate, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, received first consideration because of its cheapness and availability in large quantities.

Considerably better results in asphalt decomposition and gasification were obtained in auto-claves with Gelsenberg coal @ 600 atm with 1.2% iron sulfate than with 1.2% spent Luxmass. At 350 atm a better gasification was obtained with sprinkled-on sulfate than with spent Luxmass, other things being equal. Furthermore, 1.85% sulfate - 0.2% Na_2S proved to be better in asphalt and splitting than 3% Luxmass - 0.2% Na_2S , although gasification was correspondingly lower with Luxmass. The superiority of iron sulfate over Luxmass in equal concentration was also shown with Gardannarignite (K 1065) with respect to asphalt reduction and gasification.

The greater effectiveness of 1% sulfate compared to 1% sulfured Luxmass on bituminous coal, with respect to yield, gasification and asphalt, was verified in a 1.5 liter converter, partly with 0.3% Na_2S .

With quantities below 1.5% sulfate, without Luxmass, however, the recycle oil became too viscous in the course of the experiment, so that the preheater became clogged. On the other hand, continuous operation proved possible with 3.7% sulfate + 0.8% sulfigran.

It could be supposed that the advantage of iron sulfate over oxidic or sulfidic iron catalysts was based on the fact that the sulfate partially neutralizes the alkaline coal ash, giving greater effectiveness to the chlorine in the coal. In the meantime, iron sulfate also proved to be better than sulfured Lummass with practically chlorine-free Silesian coal in auto-claves. The greater effectiveness is, therefore, due to better distribution. Sprinkled-on ferric sulfate split less than ferrous sulfate.

2.) Influence of the Form of Addition.

Iron sulfate develops its greatest effectiveness when sprinkled on the coal. Adding the dry salt to the paste caused deterioration in asphalt decomposition in the revolving auto-clave; in another experiment @ 350 atm the conversion dropped as well; and in still another the conversion and gasification was less favorable. With Gelsenberg coal in a 10-liter converter gasification rose from 21.7 to 23.9%.

A further possibility to deposit iron on the coal by means of iron sulfate, and thereby reduce the harmful ash constituents of the coal at the same time, exists in the intensive treatment of the coal with a sulfate solution for the purpose of exchanging bases. With Silesian coal 1115, 96.5% of the CaO and 83% of the MgO could be dissolved in this manner. At the same time the iron content rose to 4 times the original. Apparently, humic acids were also leached out by this treatment, because the C-content rose from 83.7 to 85% and the oxygen content decreased. The volatile constituents were reduced from 35.5 to 32.8%. In the revolving auto-clave, coal prepared in this manner produced more new products-325° and a better asphalt value than untreated coal, although the gasification was also greater.

3.) Addition of Lummass.

The exclusive use of iron sulfate as catalyst for bituminous coal liquefaction may be frustrated by the large quantities required and the price. On the other hand, it has been possible to obtain satisfactory results by the addition of iron oxide or sulfide in the form of Lummass or the similarly acting Bayermass to a quantity of sulfate within bearable cost limits. The addition of 15% Lummass to 1.8% sulfate improved the asphalt decomposition, while gasification rose correspondingly.

4.) Addition of Soda.

Leuna proposed to use a combination of iron sulfate and soda as catalyst for bituminous coal liquefaction, which had proved satisfactory in brown coal hydrogenation. Tests conducted

at Ludwigshafen clearly showed, however, that this combination was entirely unsuitable.

Sulfate and soda was compared with $\text{MoO}_3 + \text{Cl}$ in a rotating auto-clave. The result was almost twice as much asphalt and a lower conversion, 92 against 98. A further experiment clearly showed the harmful influence of soda. An addition of 0.1% to 1.85% iron sulfate @ 600 atm ($\text{KI}090$) decreased the splitting considerably and increased the asphalt yield from 7 to 9.8%.

Similar results were obtained with sulfate and soda in a 1.1 liter converter, and with double the quantity of catalyst they were even worse.

In a 10 liter converter also, sulfate and soda on Hibernia coal @ 250 atm, brought results worse in every respect than tin oxide + Cl . Only the color of the sludge was alike.

Like all poor catalysts, this catalyst combination goes to extremes, with very low yield, etc, towards the asphalts and gas, gasification reaching the extremely high figure of 30.4%. Hydrogenation of the heavy oil was somewhat worse than with tin oxide + Cl . In the middle oil the unsaturated were also a little higher. The vacuum residue was larger in proportion to the asphalts. Increasing the temperature merely increased the yield, but could not compensate for the inferior activity of the catalyst. The poor reduction ability of this catalyst combination also manifested itself in increased phenols in the middle oil.

5.) Addition of Sodium Sulfide.

Substituting sodium sulfide for soda proved advantageous in experiments with and without Cl . In a rotating auto-clave (@ 250 atm. + Cl) a slight improvement in conversion and in asphalt decomposition was obtained. Similar results were obtained without Cl .

Experiments in a 10 liter converter @ 250 atm with Hibernia coal and 6.6% iron sulfate + soda indicated a certain increase in conversion and hydrogenation of the heavy oil, when half of the soda (2.6%) was replaced by Na_2S . Taken as a whole, this combination was also unsatisfactory.

On the other hand, experiments in auto-claves showed an activating effect of sodium sulfide on iron sulfate without soda. An addition of 0.2% Na_2S to $\text{KI}090$ with 1.85% sulfate improved the gasification as well as the asphalt value.

425c

An addition of 0.3% sulfigran to bituminous coal with the iron catalyst combination of 1.2% iron sulfate + 1.5% Luxmass or Bayermass, which appeared to be necessary to neutralize the chlorine liberated from the coal as HCl, may, therefore, also be considered catalytically favorable.

6.) Addition of other Sulfides.

The addition of other metal sulfides instead of Na₂S showed less favorable results in the autoclave. Ammonium sulfide @ 250 atm acted better on iron sulfate than Na₂S.

7.) Addition of Chlorine

Iron sulfate could not replace tin oxalate in the processing of bituminous coal with chlorine.

This was shown in the 1.1 liter converter @ 250 atm. with Brassert coal, and in the autoclave about equally unfavorable results were obtained, with and without chlorine, compared to molybdenum. A further experiment in bituminous coal liquefaction with sprinkled-on sulfate (1.3% Fe) and on addition of 0.75% Cl not only showed unfavorable results in asphalt and gasification against tin oxalate + Cl, but also, compared to a smaller quantity of spent gas cleaning substance (0.65% Fe) + Chlorine.

8.) Addition of Chlorine Besides Other Additions.

The effectiveness of the combination of iron sulfate + soda or sodium sulfide cannot be improved by adding chlorine, because the chlorine is rapidly absorbed by the alkaline constituents.

The ineffectiveness of chlorine additions was demonstrated in a rotating autoclave @ 250 atm. and in a 1 liter recirculating converter. Another experiment in a 100 liter converter with Brassert bituminous coal and iron sulfate, soda and chlorine, of which 50% was injected directly into the converter, gave negative results. In particular, the asphalt content, (asphalt spiegel) rose so much that it appreciably deteriorated the centrifugal effect. Insufficient reduction also manifested itself in a rise in the asphalt content of the oil produced.

When 2/3 of the tin oxalate was replaced by 1.2% iron sulfate, leaving 0.2% tin oxalate besides the iron sulfate, the greater splitting activity of iron compared to tin was clearly manifest, but also the lower hydrogenation effect in conversion, asphalt and gasification. Iron powder, in place of the residual 0.02%

125

tin oxalate, produced a still lower asphalt reduction. Iron sulfide was possibly a little better than iron powder. On the other hand, the 0.02% tin oxalate could be replaced by 0.3% zinc oxalate without further deterioration. These experiments were made in autoclaves with Zweckel coal at low pressure.

At a slightly higher temperature even somewhat better asphalt values were obtained with this combination, 1.2% iron sulfate + 0.3% zinc oxalate + Cl₂ than with tin oxalate and chlorine. The substitution of zinc oxalate by 0.6% zinc dust produced about the same asphalt decomposition and new products as tin oxalate. Iron sulfide and antimony pentasulfide were not as good. With respect to gasification all combinations with iron sulfate were inferior to tin oxalate.

B. Behavior in Preheating.

A number of observations lead us to believe that the iron sulfate sprinkled on the coal or added to the paste acts unfavorably in the presence of alkaline and sulfidically acting components.

In the 10 liter converter experiments with iron sulfate and soda, or soda + sodium sulfide, the preheater coal lost 34% of its volume. The crust consisted of 98.5% benzol solids containing 82% FeS and 9% C. Since only iron-free catalysts had been used before, the crust must have been largely formed in the short operating period of 2 weeks. Its continuous formation manifested itself in the temperature measurements during the experiments.

No positive conclusions about FeS encrustations in the preheater can be drawn from the short 100 liter converter experiments with iron sulfate, soda and chlorine. Compared to tin oxalate and molybdenum, the pressure difference in the preheater was much higher and the heat transmission poorer. By injecting the chlorine into the converter, instead of into the paste, the pressure difference was apparently temporarily improved, so that it appears not improbable that the combined effect of chlorine and iron in the preheater leads to polymerizations. Even without chlorine additions to the paste the pressure difference in the preheater rose so much that it had to be shut off, possibly because of the insufficient activity of the catalyst combination used.

In bituminous coal hydrogenation @ 600 atm. with the iron catalyst combination of 1.2% sprinkled-on sulfate - 1.5% Luxmass

4257

developed meanwhile and varying additions of sodium sulfides considerable partial encrustations of the coil of the 10-liter converter was observed. These crusts consisted largely of Fe and S. Similar crusts were observed regularly in all experiments to date but it was thought that the higher velocity of flow in the much larger industrial equipment would largely prevent such crust formations.

It has been repeatedly stated that the addition of sodium sulfide has an unfavorable effect on the preheater. The particularly heavy encrustation mentioned above occurred when using a very large quantity (0.8%) of Na_2S . In further experiments a considerable deterioration in heat transmission was observed when Na_2S was added. At the time this was believed at least partly due to polymerizations in the pasting oil, such as may be observed under the microscope without pressure, caused by the apparently partially oxidized Na_2S . In other experiments with K-1090 by Dr. Krönig, not yet evaluated, the addition of sodium sulfide behind the preheater seemed to check the further deterioration of the heat transmission.

C. Substitute for Iron Sulfate:

In view of the experiences in the preheater and difficulties of its supply, various substitutes for iron sulfate catalysts have been sought.

According to results in autoclaves the usual iron combination of 1.2% iron sulfate + 1.5% Bayermass can be replaced by an equivalent amount (2.1%) of Bayermass, which has been treated with an amount of 60% sulfuric acid proportionate to the iron sulfate. The use of Bayermass prepared in a similar manner resulted in a less favorable asphalt decomposition.

The deposition of iron sulfide on the preheater tube walls, could possibly be prevented by adding a carrier to the iron sulfate, which would not be changed during the heating process. An autoclave experiment with 5% Grude (Winkler gas prod. coke), containing 20% iron sulfate sprinkled on, instead of the usual amount of sulfate + Bayermass, resulted in equal asphalt decomposition and lower gasification in the hydrogenation of Golsenberg bituminous coal. The conversion was somewhat lower. By adding titanium-dioxide a further improvement in the asphalt value was obtained, though this could not be verified in 10 liter converter experiments.

(L.F. - 90)

T-253

Vorzimmer
Dir. Dr. Pief

Phenolgewinnung aus Hydrieranlagen.

Mit Herrn Dr. Kranepuhl vom RWA besprochen.

Bei Herausnahme der niederen Phenole (bis zum Xylenol) aus dem Steinkohleverflüssigungsmittelöl tritt eine Beeinflussung im Sinne einer Verschlechterung der Fliegerbenzin-Qualität ein, die jedoch durch entsprechende Fahrweise wieder ausgeglichen werden kann.

Wir beschäftigen uns derzeit im Hochdruck mit diesen Fragen. Nach den bisherigen Versuchsunterlagen ergibt sich durch die Herausnahme von Karbol, Kresol und Xylenol folgendes:

- 1.) Das Fliegerbenzin von Oktanzahl 87 verschlechtert sich um $\frac{1}{2}$ bis 1 Oktanzahl bei Steinkohleverflüssigungsmittelöl.
- 2.) Für Rheinische Braunkohle gilt das Gleiche.
- 3.) Mit Brüxer Teer laufen derzeit noch Versuche. Hier scheint die Oktanzahlverschlechterung bei Herausnahme der Phenole etwas größer zu sein.
- 4.) Die Aromatisierung mit 7019 Kontakt ist nach Entphenolierung wegen zu geringer Leistung praktisch nicht mehr durchführbar.
- 5.) Für DHD-Verfahren bedeutet die Herausnahme der Phenole eine Verschlechterung der Ausbeute um 0,15 % DHD-Benzin je % Phenol.
- 6.) Durch Herausnahme der Phenole wird das autotherme Fahren der Vorhydrierungsöfen erschwert.

Alle die Einflüsse sind letzten Endes Wirtschaftlichkeitsfragen bis auf die Aromatisierung; denn die Erniedrigung der Fliegerbenzinoktanzahl kann durch niederes Abschneiden des Fliegerbensins wettgemacht werden.

19946

Der Bedarf an Phenolöl beträgt 150 000 Tono. Hiervon werden 100 000 to für die Herstellung von Kunststoffen benötigt und 50 000 to sind für die Herstellung von Homogenholz für die Luftwaffe in letzter Zeit hinzugekommen.

Die Planung sah bisher folgende Erzeugung vor:

Merseburger Phenolöl		10 000 Tono Phenol u. Kresol			
Brüx I	1 150 Tono oder	12 000	"	"	"
DEA Rositz	235 " "	2 500	"	"	"
ASW	1 100 " "	12 000	"	"	"
Brüx II	1 150 " "	12 000	"	"	"
Rütgerswerke		8 000	"	"	"
aus der Steinkohlenteer-Destillation		23 300	"	"	"
I. G. Leverkusens Synthese		4 500	"	"	"
Oberschl. Hydrierwerke Blechhammer		9 200	"	"	"
aus der Steinkohlenschwelung		5 100	"	"	"
		15 000	"	(alte Zahl, nach d. neuen Steinkohlenschwelplanung erhöht sich diese Menge auf 50 000 Tono)	
		<u>113 600</u>			

Um den Fehlbedarf von ca. 50 000 to zu decken, kann sowohl auf die Hydrierung (Balsenberg, Scholven, Pöhlitz, Rheinbraun, Brabag, Vergrößerung Oberschlesien) wie auch auf die Braunkohlenteer-Destillation (zusätzliche Erzeugung von 30 000 Tono noch möglich), oder auch auf die Steinkohlenschwelung zurückgegriffen werden.

gez. Becker

7-253
②

Hochdruckversuche
Lu 558

1. Februar 1942. Do/

Zurück an
Vorzugsbesitzer Dr. Dr. Bier

Betr. Gewinnung von Phenolen in Scholven
und Gelsenberg.

Direkte Versuche mit entphenolten Steinkohlenölen in
3 Ltr.-Ofen liegen nicht vor. Aus Versuchen zur Vorhydrierung
von Steinkohlennittelöl mit und ohne Sumpfbenzin ergeben sich
folgende Werte für Benzine mit 150° Endpunkt:

Steinkohle-Sumpfbenzin vorhydriert (berechnet)	O.Z. 60	-100° ca.	50 %
Vorhydrierungsbenzin aus Steinkohlennittelöl	O.Z. 69	-100°	10 %
6434 Benzol	O.Z. 76	-100°	60 %

Durch Herausnahme der Phenole, entsprechend einem Weglassen
des daraus entstandenen Vorhydrierungsbenzins, wird die Benzin-
erzeugung je 100 (11) herausgenommenen Phenols bzw. Kresols bzw.
Kylonols um 90 bzw. 97 bzw. 92 Teile Benzin plus dem Verarbei-
tungsverlust der Entphenolung erniedrigt, die Oktanzahl des Misch-
benzins praktisch nicht geändert¹⁾,
die % -100° bei Herausnahme von 5 % Phenolen um ca. 2 % erhöht
(falls die Benzinierung nicht anders gefahren wird);
der Naphthen- + Aromatengehalt²⁾ des Benzins je 5 % Phenolheraus-
nahme um 2,5 % erniedrigt.

Beim DHD-Verfahren ist eine Änderung der Qualität nicht
oder nur in unbedeutendem Masse zu erwarten; hingegen dürfte der
geringere Naphthengehalt des Benzins eine Erniedrigung der Aus-
beute beim DHD-Verfahren um etwa 0,15 % je 1 % herausgenommenen
Phenols bewirken.

Durch die Herausnahme der Phenole wird die Wärmetönung in
der Vorhydrierung erniedrigt, da Steinkohlennittelöl etwa 550 WE/kg
Einspritzung, Phenole bei der Reduktion zu Naphthenen etwa
550 WE/kg ergeben. Durch die Herausnahme von 10 % Phenolen ernie-

1) Eine Erniedrigung der O.Z. könnte jedoch eintreten, wenn aus
Phenolen auch Phenol bzw. o- und p-Kresol herausgenommen werden wird.

2) Der niedrigere Aromatengehalt des Benzins ist durch die
Verunreinigungen der Öle zu erklären.

11912

1191

7-253
②

Zurück an
Vorzimmer Dr. L. Dieb

Betr. Gewinnung von Phenolen in Scholvan
und Gelsenberg.

Direkte Versuche mit entphenolten Steinkohlenslen in
3 Ltr.-Ofen liegen nicht vor. (Aus Versuchen zur Vorhydrierung
von Steinkohlenslen mit und ohne Sumpfbenzin ergeben sich
folgende Werte für Benzine mit 150° Endpunkt:

Steinkohle-Sumpfbenzin vorhydriert (berechnet)	O.Z. 60	-100° ca.	50 %
Vorhydrierungsbenzin aus Steinkohlenslen	O.Z. 69	-100°	10 %
6434 Benzol	O.Z. 76	-100°	60 %

Durch Herausnahme der Phenole, entsprechend einem Weglassen
des daraus entstandenen Vorhydrierungsbenzins, wird die Benzin-
erzeugung je 100 (11) herausgenommenen Phenols bzw. Kresols bzw.
Kylons um 90 bzw. 97 bzw. 92 Teile Benzin plus den Verarbei-
tungsverlust der Entphenolung erniedrigt, die Oktanzahl des Misch-
benzins praktisch nicht geändert¹⁾.

die γ -100° bei Herausnahme von 5 % Phenolen um ca. 2 % erhöht
(falls die Benzinerzeugung nicht anders gefahren wird),
der Naphthen- + Aromatengehalt²⁾ des Benzins je 5 % Phenolheraus-
nahme um 2,5 % erniedrigt.

Beim DSD-Verfahren ist eine Änderung der Qualität nicht
oder nur in unbedeutenden Masse zu erwarten, hingegen dürfte der
geringere Naphthengehalt des Benzins eine Erniedrigung der Aus-
beute beim DHD-Verfahren um etwa 0,15 % je 1 % herausgenommenen
Phenols bewirken.

Durch die Herausnahme der Phenole wird die Wärmetönung in
der Vorhydrierung erniedrigt, da Steinkohlenslen etwa 350 WE/
Einspritzung, Phenole bei der Reduktion zu Naphthenen etwa
350 WE/kg ergeben. Durch die Herausnahme von 10 % Phenolen ernie-

- 1) Eine Erniedrigung der O.Z. könnte jedoch eintreten, wenn an
Phenolen ein Phenol ge-... Anteil Kresol...
2) Der niedrigere Aromatengehalt...
Vorzimmer Dr. L. Dieb

drigt sich also die Wärmetzung von 350 auf 330 WE. Diese Erniedrigung ist zwar nur klein, da aber die Phenolreduktion sehr schnell verläuft, ist sie wichtig für das Anspringen des Ofens, sodass autothermes Fahren der Vorhydrierungsöfen erschwert wird.

gez. Donath
gez. Reitz.

7-253
③

Hochdruckversuch
Lu 558

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

10. 2. 1942. Pz/Pf.

Änderung der Flugbenzin-Menge und Qualität aus Steinkohle-
verflüssigungsmittelöl bei Herausnahme der Phenole.

Wenn aus dem Steinkohleverflüssigungsmittelöl die Phenole
herausgenommen werden, so ändert sich bei der Vorhydrierung mit
Kontakt 7846 W und anschließenden Benziniierung mit Kontakt 6434
folgendes:

1. Statt 1000 kg Verflüssigungsmittelöl stehen für die Vorhy-
drierung nur 800 kg entphenoliertes Mittelöl zur Verfügung.
2. Die Menge Vorhydrierungsbenzin nimmt von 125^{kg} auf 45^{kg} d.h. um
65% ab (B. bis 150°).
3. Für die 6434-Stufe stehen je 1000 kg Verflüssigungsmittelöl
statt 668 kg nur 597 kg Vorhydrierungs B-Mittelöl zur Verfügung,
d.h. 90%.
4. Die Ausbeute der 6434-Stufe bleibt unverändert. Die Gesamt-
vergasung der Vorhydrierungs- plus Benziniierungsstufe steigt jedoch
von 18,3 auf 19,8 % an, weil der aus den Phenolen entstehende Benzin-
anteil mit sehr geringer Vergasung anfällt.
5. Die Qualität des Vorhydrierungs- und des 6434-Benzins ändert
sich voraussichtlich praktisch nicht, wohl aber die Qualität des
Mischbenzins entsprechend dem veränderten Anfallverhältnis. Beim
phenolhaltigen Produkt entfallen auf 84 Teile 6434-Benzin 16 Teile
Vorhydrierungs-Benzin, beim entphenolierten Produkt auf 93 Teile
6434-Benzin 7 Teile Vorhydrierungs-Benzin.
6. Infolge der geringeren Vorhydrierungs-Benzin-Menge enthält
das Flugbenzin bei entphenoliertem Produkt etwas weniger Naphthene
und etwas mehr (niedrigsiedende) Paraffine. Die Klopfestigkeit des
Benzins wird daher etwas besser.

Bei 5036/6434 werden alle angeführten Änderungen geringer
als bei 7846 W.

gen. Puters
" Gütler

Spezielle
Sachg.
Anl. Pz/Pf
Anilin
Phenols
Ball-Rang
Grenzen

Gest./Ges.
V. B. +

Parts
Spezielle
Sachg.
I. P. I
II
Int. Beil.

End. Pz/Pf
Unsaturat
N. W.

0.11. mit
0.12. 1d

7-253-③

1,000 kg Bit. coal liquefaction middle oil Steinkohlleverflüssigungs- mittelöl >150°		200 kg Phenol 800 kg <i>dephen. Fr-öl</i> entphen. N°01	
Spac. Grav. Spec. Grav. Anil. Point Anilin p. Phenols Ball Range 5-200 Grenzon	0.960 - 18 20 % 180 / 325	0.954 - 18 < 1 % 180 / 325	
Rehydrogenation Vorhydrierung 7546 W 250			
10 kg <i>gasification</i> Vergasung		8 kg <i>gasification</i> Vergasung	
30 kg Wasser 125 kg <i>Prehy. Gasol. to</i> Vorhy. Bi bis 150°		45 kg <i>Prehy. Gasol. to</i> Vorhy. Bi bis 150°	
85 kg <i>Mittelöl</i> >150°		747 kg <i>Mittelöl</i> >150°	
Benzination Benziniierung 6434			
167 kg <i>gasification</i> Vergasung		150 kg <i>gasification</i> Vergasung	
668 kg <i>Gasol. to</i> 6434-Bi bis 150°		597 kg <i>Gasol. to</i> 6434-Bi bis 150°	
177 kg <i>total gasification</i> Gesamtvergasung		158 kg <i>total gasification</i> Gesamtvergasung	
793 kg <i>total gasoline</i> Gesamt-Bi		642 kg <i>total gasoline</i> Gesamt-Bi	
<i>Gasol. Gas. + Gasol.</i> 18.3 %		19.8 %	
	<i>Prehy. Gas.</i>	<i>Gas.</i>	<i>Mix. Gas.</i>
	Vorhy. Bi	6434-Bi	Misch-Bi
kg	125	668	793
kg	45	597	642
kg	16	84	100
kg	93	100	100
Spac. Grav.	0.765	0.731	0.739
Spec. Grav.	38	51	48
Anil. Point	41	54	51
Anilin p.	55	57	63
Phenols	---	---	---
Ball Range	34	54	50
Grenzon	1	152	152
Phenols	---	---	---
Ball Range	---	---	---
Grenzon	---	---	---
Unsaturated	---	---	---
N. V.	71	---	73

0.11. with
0.12% Id.

481

Hochdruckversuche
La 558.

7-255
11. Februar 1942. Hg/Ls.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Betr. Phenolgewinnung aus Hydrieranlagen, insbesondere
Steinkohlehydrieranlagen.

3. Merkmale.

Nach hiesigen Versuchsunterlagen fallen bei der Stein-
kohlehydrierung an:

a) Mittelölfahrweise 7-8 % Phenole (= Karbolsäure bis ein-
schliesslich Xylenole)
bezogen auf praktischen Ölgewinn

b) Heizölfahrweise 3,5-4 % Phenole (=Karbolsäure bis ein-
schliesslich Xylenole)
bezogen auf praktischen Ölgewinn

Sie bestehen aus 15-20 % Karbolsäure
35-40 % Kresole
40-50 % Xylenole.

Nimmt man an, dass sich diese Phenole mit einer Ausbeute
von 60 % gewinnen lassen, so erhält man bei Einschaltung der
Gewinnung dieser Phenole:

statt 100 000 t Fliegerbenzin OZ. 87 93-94 000 t Fliegerbenzin
OZ. 87
+ 7 -8 000 t Phenole

oder:

statt 100 000 t I-Benzin + Heizöl 44 500 t I-Benzin
(47 500 t + 52 500 t) + 5 200 t Phenole
+ 52 500 t Heizöl

oder:

statt 100 000 t DHD-Benzin 91 500-92 500 t DHD-Benzin
+ 8 750-10 000 t Phenole

Da durch die Herausnahme der Kresole zur Gas DHD-Verfahren
wertvolle Ringkörper entfernt werden, ist die Herausnahme der
Phenole mit einem über die gewonnene Phenolmenge hinausgehenden
Ausbeuteverlust verbunden, der je Prozent Phenol 0,15 % DHD-Benzin
sein beträgt.

II. Qualitäten

a) Einfluss der Phenolentfernung auf die Qualität von Fließbenzin OZ. 87.

Werden aus Benzol und Mittelöl der Steinkohleverflüssigung sämtliche „sauren Öle“ entfernt, so tritt bei der heute üblichen Vorhydrierung mit 5058 oder 7846 W praktisch keine Änderung der Oktanzahl des 87er Benzins ein. Bei schwächerer Vorhydrierung, wie sie in Aussicht genommen ist, könnte eine Verschlechterung bis zu 1 Oktanzahl eintreten.

Werden nur Phenole, Kresole und Xylenole entfernt, dann tritt bei Verwendung der heutigen Vorhydrierkontakte eine Verschlechterung der Oktanzahl im 87er Benzin von 1/2 bis 1 Oktanzahl ein.

Für Rheinische Braunkohle gilt im wesentlichen das gleiche wie für Steinkohle, da der Phenolgehalt bis einschliesslich Xylenolen, bezogen auf Benzin, etwa gleich wie bei der Steinkohle ist.

Auch bei Herausnahme der Phenole bis einschliesslich Xylenole aus dem A-Mittelöl von Bräuer Teer gilt nach den hier vorliegenden unvollständigen Unterlagen schätzungsweise dasselbe wie für Steinkohle. Bei Herausnahme der Phenole aus A und B-Mittelöl dürfte die Oktanzahlverschlechterung etwas grösser als bei der Steinkohle werden.

b) Einfluss der Phenolentfernung auf die Qualität von Hochleistungskraftstoffen.

Von grossem Einfluss ist die Phenolentfernung auf die Aromatisierung mit Kontakt 7019. Im Gegensatz zu früheren Kleinversuchen, bei denen keine deutlichen Unterschiede zwischen der Verarbeitung von phenolhaltigen und entphenolierten Mittelölen beobachtet wurden, ist in einem neuen Kleinversuch nach der Entphenolierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl die Leistung auf etwa 2/3 abgenommen, die Vergasung erheblich erschwerter und gleichzeitiger Aromatengehalt in Aromatisierung ebenfalls um ein Drittel abgenommen. Nach dem gegenwärtigen Versuchstand scheint mit phenolreinem Mittelöl für die 7019 Aromatisierung ein Wert von 700 at

Aromatisierung wird sich eine Entphenolisierung weniger stark auswirken.

Auch bei der Herstellung von DHD-Benzin wirkt sich die vorhergehende Phenolentfernung ungünstig aus, wenn auch in weit geringerer Masse als bei der Aromatisierung. Arbeitet man auf ein DHD-Benzin mit gleichem Aromatengehalt, so wird bei der Steinzeile seine Qualität im Wesentlichen gleich, bei der Braunkohle etwas schlechter sein, als wenn die Phenole vorher nicht entfernt worden. Dabei tritt aber ein Ausbeuteverlust an DHD-Benzin von 0,15 % pro 1 % entferntes Phenol ein. Außerdem besteht die Gefahr, dass zu viel leichtflüchtige Anteile entstehen, da das Ausgangsbenzin weniger Nachschmelze enthält.

III. Erneuerung

Bei der Vorhydrierung von Steinkohleverflüchtungs-Mitteln geht die Erneuerung bei Entfernung der Phenole von etwa 500 auf etwa 350 SE pro kg Eindringung zurück. Dadurch wird ein autothermes Erhitzen der Vorhydrierung schon erschwert.

Besprochen am 11. 2. 1942

zwischen Herrn Dr. Simon, Becker (zeitweise), Poente, Christmann, Donath, Günther, v. Hartmann, Hirschberger, v. Hochstetter, Lajus, Peters, Reitz, Schiffmann, Dr. Defföring

17-253
⑤
20. Februar 1942. LÖ.

Zurück an

Aktenvermerk Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Steinkohlengroßversuch Ka 804.

„Verwertbare“ Phenole

(Karbolsäure + Kresole) im Abstreifer.

Zusammenfassung.

Bei der „35%igen“ Heizölfahrweise errechnete sich ein Gehalt von 2,5% verwertbaren Phenolen im Abstreifer; der Gehalt beim 50%igen Heizölfahren betrug laut Analyse 2,86%.

Für 136 stuto Abstreifer in Oberschlesien (bei 8000 Betriebsstunden im Jahre) sind somit 27 400 Jato verwertbare Phenole bei der erstgenannten Fahrweise, 31 200 Jato beim 50%igen Heizölfahren zu erwarten.

Berechnung der % verwertbarer Phenole im Abstreifer der 35%igen Heizölfahrweise:

Durchschnittlicher Anfall am Abstreifer + Schwelöl II pro Stunde 1103 kg

Zerlegt laut Dekadendurchschnitt in:

119 kg Bi	à 6,22 % Phenole	= 7,4 kg verwertbare Phenole
551 kg HI-Öl	à 3,8 % "	= 20,4 "
433 kg S'Öl		27,8 kg = 2,52% des Abstreifers.

136 stuto x 8000 Betriebsstunden x 2,5% Phenole = 27 400 Jato.

gez. Böcker

Eine objektive Wertung der verschiedenen Methoden ist natürlich kaum möglich. Man kann aber wohl sagen, daß Methode I sicher zu hoch liegt, Methode V wahrscheinlich zu niedrig. Methode III dürfte wohl der Wahrheit am nächsten kommen. Da die Abweichungen der Methode VI, welche dem Bericht von Schlesien-Benzin an das Reichsamt zugrunde lag, von der Methode III geringfügig sind, erübrigt es sich für Schlesien-Benzin, die den Reichsamt gemeldeten Zahlen zu korrigieren.

Es empfiehlt sich, bei Angaben für das Reichsamt Methode III zu benutzen und darauf hinzuweisen, daß es sich um analytisch bestimmte Mengen handelt^{*)}, von denen natürlich ein bestimmter Verlust bei der Isolierung abgesetzt werden muss.

R e s u m é

Die Besprechung hat gezeigt, daß es vorteilhaft ist, die bisherigen Bestimmungsmethoden der Phenole zu verbessern. In Zukunft sollen die Phenole in folgenderweise bestimmt werden:

- 1.) Der stabilisierte Gesamtabstreifer wird zerlegt in Anteile bis 325° und über 325°. In den Anteilen bis 325° werden die Phenole analytisch bestimmt und isoliert. Die isolierten Phenole werden destillativ zerlegt in Phenole bis 250° und Phenole über 250°. Die Phenole bis 250° werden fraktioniert in:

Karbonsäure
o-Kresole
m + p-Kresole
Xylenole
Phenole 225-250°.

- 2.) Aus der gleichen Abstreiferprobe wird in zweifacher Destillation das Benzin bis 200° herausgeschritten in der gleichen Weise wie dies bei der sog. „großen Unterbuchung“ geschieht. In Benzin werden die Phenole bestimmt und isoliert. Die

Im dem Bericht von Schlesien-Benzin an das Reichsamt sind von den nachstehend ermittelten Zahlen von veränderlich 25% die „stille Reserve“ abgesetzt worden.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier
7-253-5

Schlesien-Benzin
WK/SK

13. Februar 1942

Besprechung am 13. Februar 1942 in I.G. Lu, Bau 558
über die bei der Verarbeitung von oberschlesischer Steinkohle
auf Heizöl gewinnbaren Phenolmengen.

Teilnehmer: Von I.G. Lu: Dr. v. Hartmann
Dr. Schiffmann
Dr. Hirschberger
Dr. Hupfer
Dipl. Chem. Lajus

O.H.W.: Dr. Krönig ✓

Die I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft ist vom Reichsamt aufgefordert worden, für die in ihrer Lizenzarbeit nach Verke die Möglichkeit der Gewinnung von Phenolen aus oberschlesischem Schlesien-Benzin hatte eine entsprechende Anfrage für sein Werk Blechhammer erhalten und mit seinem Schreiben vom 3.2.42 an das Reichsamt geantwortet. Um nun zu vermeiden, daß die I.G. andere Angaben gibt, als sie von Schlesien-Benzin dem Reichsamt übermittelt wurden, fand eine Besprechung statt.

Als Grundlage der Betrachtungen diente die Brauchvariation ober-schlesischer Benzine auf Benzol, Mittelöl und 50% Schwefelüber-schuss (Heizöl), (Versuche mit K 1197²) in 10 l-Ofen). Während beim Feuern von Kohle auf Benzol und Mittelöl die Berechnung der gewinnbaren Phenolmengen relativ einfach ist, da die in Ab-streifer befindlichen Mengen Benzol und Mittelöl quantitativ und qualitativ praktisch mit denen im Ölgewinn übereinstimmen, ist die Berechnung bei der Heizölfahrweise erheblich komplizier-ter, da ein beträchtlicher Teil des im Abstreifer vorhandenen

*) Feinsteinkohle

12672

Mittelöles (im Falle Schlesien-Benzin 77%) in die Sumpfphase zurückgeht. Als unzweideutig gewinnbar kann daher nur der Phenolanteil angesehen werden, der sich im Sumpfbenzin befindet, da dieses nicht in die Sumpfphase zurückgeht. Dagegen ist der gewinnbare Phenolanteil im Mittelöl nur mit Unsicherheit bestimmbar. Man kann wohl nicht annehmen, daß man die ganzen im Mittelöl des Abstreifers vorhandenen Phenole gewinnen kann, da ja dann entphenoliertes Mittelöl in die Sumpfkammer zurückgehen, und sich somit ein anderer Phenolspiegel einstellen würde. Die Übertragung des Phenolgehaltes, wie er im Abstreifer gefunden wird, auf Mittelölen im Ölgevinnt ist nur bedingt möglich, da nach den heute vorliegenden Analysen nicht getrennt angegeben werden kann, welche Phenolmengen im Bergzin und welche im Mittelöl sind.

Aus diesen Erwägungen heraus ergeben sich verschiedene Berechnungsmethoden:

Methode I.

Aus dem nicht stabilisierten Abstreifer des Kohleofens wird die Fraktion bis etwa 300° herausgeschnitten. Aus dieser werden die Phenole isoliert. Die Phenole werden dann redestilliert auf die Fraktion 150-250°. Diese Phenolfraktion wird in der Fodbiolnackkolonne zerlegt in:

- Karbonsäure
- o-Kresol
- m + p-Kresole
- Xylenole bis 225°
- Höhere Phenole 225-250°.

Nach den vorliegenden Analysen ergeben sich folgende Ergebnisse:

- Phenole 150-250° = 9,2%^{x)} von Abstreifer,
- 75% der Phenole 150-250° sieden zwischen 150 und 225° (sog. verwertbare Phenole) = 6,75% von Abstreifer.

x) Die beiden vorliegenden Analysen geben 8,0 bzw. 11,1% dies wurde zu 9% gemittelt.

Die verwertbaren Phenole 150-225° setzen sich wie folgt zusammen:

		<u>% v. Abstreifer</u>	<u>% v. Ölgewinn</u>
Karbonsäure	30%	2,02	4,26
o-Kresol	8%	0,55	1,12
m + p-Kresole	32% } 40%	2,16	4,50
Xylenole	30%	2,02	4,26
		<u>Summe 6,75</u>	<u>Summe 14,14</u>

Man muß annehmen, daß diese Zahlen wahrscheinlich zu hoch sind, denn für ihre Gültigkeit müsste die Voraussetzung bestehen, daß die Phenole C₆-C₈ bei der Destillation des Abstreifers jedesmal vollständig in das Benzin gehen, d.h. nicht mit dem Mittelöl zurückgeführt werden. Diese Voraussetzung mag noch für die Karbonsäure gelten. Ihre Gültigkeit für die Phenole über C₆ ist aber sehr fragwürdig.

Methode II.

Bei der Untersuchung des Sumpphaseproduktes wird der stabilisierte Abstreifer (einschl. Gasbenzin) zerlegt in:

- Benzin bis 200° und
- Mittelöl 200-325°.

Von den beiden Fraktionen wird der Gesamtphenolgehalt bestimmt:

- bei Benzin zu 20%
- " Mittelöl " 16%.

Das Benzin macht 10%, das Mittelöl 55% von Abstreiferprodukt aus, sodaß sich die Gesamtphenole im Abstreifer zu 10,8% berechnen. Der Anteil der Phenole 150-250° in den Gesamtphenolen ist nun leider nicht bekannt. Man ist daher auf eine Schätzung angewiesen. Als solche wurde angesetzt, daß die Phenole bis 250° in den Anteilen bis 325° ebensoviel ausmachen wie das Gesamtöl bis 250°, nämlich 50%^{x)}. Es ergeben sich dann

x) Höchstwahrscheinlich liegt aber der Phenolanteil bis 250° viel höher, da erfahrungsgemäß in den Ölen von 250-325° kaum mehr Phenole enthalten sind.

folgende Daten:

50% von 10,8% = 5,4% vom Abstreifer = Phenole bis 250°.
 Davon 75% = 4,05% vom Abstreifer verwertbare Phenole bis 225°,
 die sich wie oben aufteilen auf:

	<u>‰ v. Abstreifer</u>	<u>‰ v. Ölgewinn</u>
Karbonsäure	1,21	2,52
o-Kresol	0,33	0,69
m + p-Kresole	1,30	2,71
Xylenole	1,21	2,52
	<u>Sa.: 4,05</u>	<u>Sa.: 8,44</u>

Methode III.

Diese Methode stellt eine Kombination von I und II dar. Nach I ergeben sich 6,75% verwertbare Phenole im Abstreifer, nach II ergeben sich 2% bezogen auf Abstreifer, Phenole im Benzin bis 200°, sodaß für das Mittelöl 4,75% (bezogen auf Abstreifer) verbleiben, d.h. 54% der Phenole des Mittelöles (200-325°) sind also verwertbar. Die Ölgewinnverteilung für Blechhammer ist:

Benzin bis 200°	20,9%
Mittelöl 200-325°	28,1%
Schweröl über 325°	51,0%

Daraus ergibt sich:

20,9% Benzin x 20% Phenole = 4,20% Phenole im Benzin
 28,1% Mittelöl x 16% Gesamtphenole x 54% verwertbare Phenole
 = 2,43% verwertbare Phenole in Mittelöl
Sa.: 6,63%

Verzehnet man nun die 6,63% verwertbare Phenole mit der normalen Aufteilung, so ergeben sich folgende Zahlen:

4 v. Ölgevvinn

Karbonsäure	2,00	
o-Kresol	0,52	} 2,65
m + p-Kresole	2,11	
Xylenole	<u>2,00</u>	
	Sa.: 6,63	

Methoda IV.

Die Aufteilung der Phenole auf die einzelnen Individuen nach III hat die nicht beweisbare Voraussetzung, daß sich die Phenole im Ölgevvinn ebenso zusammensetzen wie die im Abstreifen. Man kann aber auch annehmen, daß eine andere Zusammensetzung richtiger ist. Hierzu dient folgende Überlegung: Die Phenole im Benzin bestehen vollständig aus Karbonsäure. Die Phenole im Mittelöl verteilen sich nun auf die restliche Karbonsäure, die Kresole und Xylenole nach dem normalen Verteilungsschlüssel. Bei dieser Berechnungsmethode wird also die Karbonsäure stark bevorzugt.

Der Rechnungsgang ist folgender: Man geht aus von der Phenolverteilung im Abstreifen wie sie sich nach Methode I ergeben hat. Hier von bringt man im Abzug die 2,94 Phenole im Benzin (nach Methode XI) als Karbonsäure. Für die verbleibenden Phenole im Mittelöl erhält man dann eine neue procentische Aufteilung, die der man die nach Methode III errechneten Phenole des Mittelöls im Ölgevvinn ^{erhält} ~~unterschneidet~~. So ergibt sich folgende Aufteilung auf Ölgevvinn:

4 v. Ölgevvinn

Karbonsäure im Benzin	2,94	} 4,21
Karbonsäure im Mittelöl	0,01	
o-Kresol im Mittelöl	0,49	
m + p-Kresole im Mittelöl	1,16	
Xylenole im Mittelöl	<u>1,05</u>	
	Sa.: 6,65	

Methode V.

Sie lehnt sich eng an Methode II an. Die 20% Phenole in Benzin bis 200° vom Ölgewinn werden von vornherein als verwertbar angesehen. Die verwertbaren Phenole im Mittelöl des Ölgewinnes werden in folgender Weise errechnet: Von den 16% Phenolen im Mittelöl werden entsprechend der Siedekurve des Mittelöles 4,8% als bis 250° siedend angenommen, davon 75% = 3,6% vom Mittelöl als verwertbar. Man hat dann also 20% verwertbare Phenole in Benzin, 3,6% verwertbare Phenole im Mittelöl. Unter Benutzung der bekannten Ölgewinnverteilung ergeben sich dann 5,20% verwertbare Phenole im Ölgewinn. Diese liefern nach dem normalen Verteilungsschlüssel folgende Werte:

	<u>% v. Ölgewinn</u>	
Karbonsäure	1,16	} 2,08
o-Kresol	0,22	
m + p-Kresole	1,86	
Xylenole	1,16	
	Sa.: 5,20	

Methode VI.

Sie diente als Unterlage für die Aufstellung von Schlesien-Benzin vom 3.2.42 und ging aus von der Zusammenstellung von Herrn Dr. v. Hartmann v. 21.8.41, wonach das Sumpfbenzin bis 200° 20% Phenole enthält bestehend aus: 50% Karbonsäure und 49% Kresolen, das Sumpfmittelöl 200-305° 18% Phenole bestehend aus: 60% Xylenolen und 40% höheren Phenolen.

Unter Zugrundelegung der unter III gegebenen Aufteilung des Ölgewinnes errechnen sich danach folgende Daten:

	<u>% v. Ölgewinn</u>	
Karbonsäure	2,09	} 7,18
Kresole	2,95	
Xylenole	3,04	
	Sa.: 7,18	

Methode VII.

Für die Untersuchung der Phenole in Leverkusen wurden Abstreiferprodukte aus den gesammelten Mengen von Benzin, Mittelöl und Schweröl, einerseits aus dem Großversuch in Kammer 804, andererseits aus einem 10 l-Ofen-Versuch "synthetisch" zusammengemischt. Dieser "synthetische" Abstreifer wurde dann in der Feinfraktionierkolonne destilliert und dabei eine Fraktion 150-197° herausgeschritten. Von dieser Fraktion wurde der Phenolgehalt bestimmt. Die Phenole in dieser Fraktion machten bei Kammer 804 2,52% vom Abstreifer aus, bei dem 10 l-Ofen 3,04%. Macht man die Annahme, daß diese Fraktion sämtliche Karbolsäure und Kresole enthält, aber frei ist von Xylenolen, so ergeben sich folgende Mengen Karbolsäure + Kresole:

Kammer 804	27 400 jato
10 l-Ofen	33 200 "

Zusammenstellung:

Nach den einzelnen Methoden ergeben sich folgende Verteilungen der verwertbaren Phenole in % des Sumpfphaseölgewinnes und, auf Blechhammer-Verhältnisse (Ausbau I) bezogen, in jato: (s. Seite 8)

-16-

Utilizable Products in % of Reg. Ph. Oil yield and of am.

Method	I Amine		II		III		IV		V		VI		VII	
	%	Gals	%	(Gals)	%	(Gals)	%	(Gals)	%	(Gals)	%	(Gals)	%	(Gals)
Carbolic Acid	4.23	21800	2.52	13200	2.00	10500	4.21	22060	1.56	8150	2.09	10950		
m-Cresol	1.12	5870	0.69	3620	0.52	2720	0.29	1530	0.42	2200		10750		
p-Cresols	1.50	25800	2.71	14200	2.11	11050	1.10	5770	1.56	8680				
Xylenols	4.26	21800	2.52	13200	2.00	10500	1.03	5410	1.56	8150	3.04	15920		
Total	11.14	75070	8.44	44220	6.63	34770	6.63	34770	5.20	27180	7.18	37620		

Carbolic Acid
+ Cresols
30000
25%

7-253-5

Page 16

Zurück an 7-253
Vorzimmer Dir. Dr. Pier ⑥

Hochdruckversuche
La 558

8. Februar 1943 Rr/Eh

Besprechungsbericht.

Besprechung in Ludwigshafen am 5. Febr. 1943 über Phenolgewinnung
aus Schwelteesen.

Anwesend die Herren: Dr. Bayer I. G. Leverkusen
Dr. Dierichs (Wissenschaftl. Labor)
Dr. Feichmann
Dr. Pier
Dr. Sähr L. G. Lu
Dr. Donath
Dr. Rank

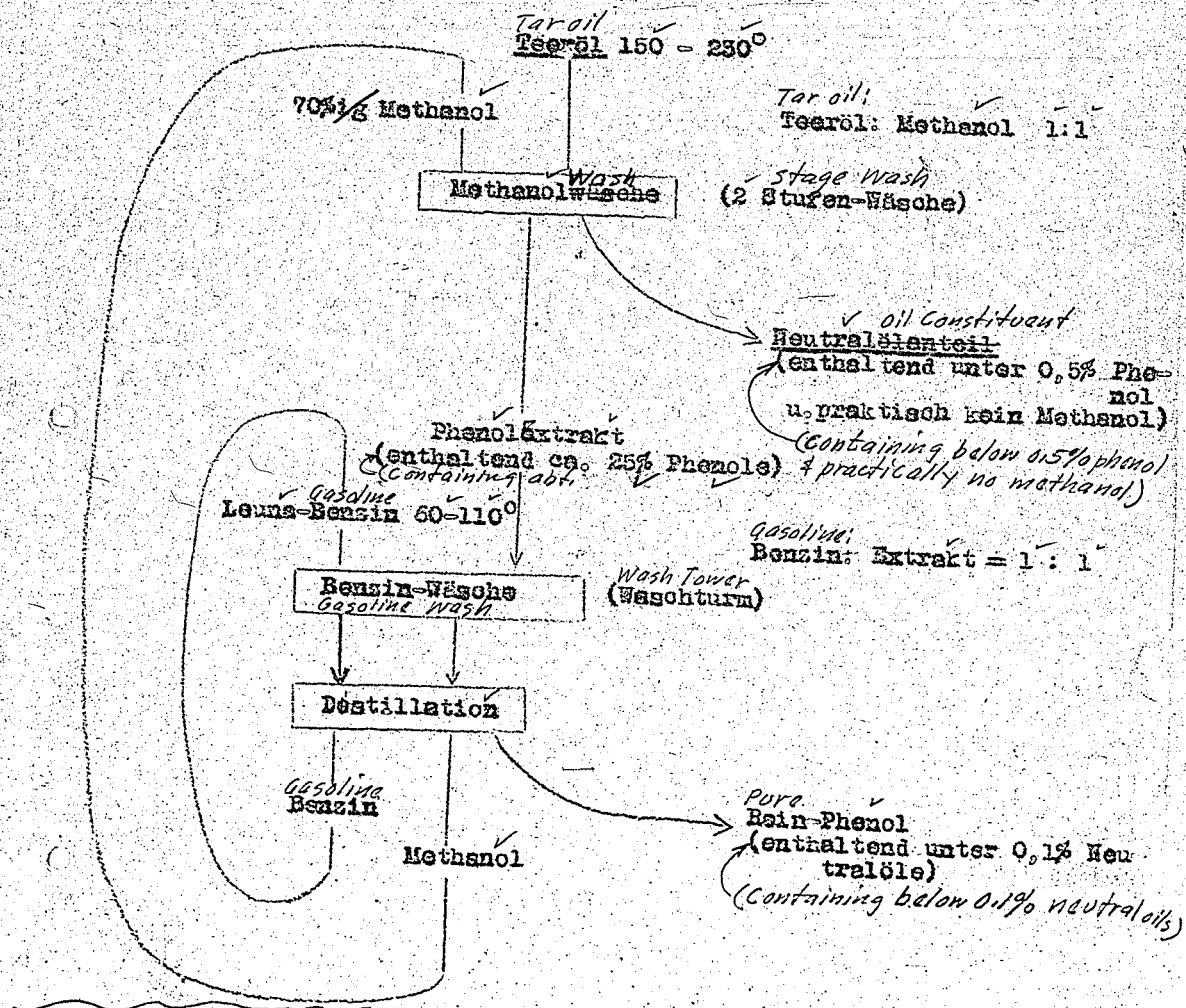
Im Rahmen des Reichs-Schwelprogrammes hat Leverkusen für die Phenolgewinnung aus den verschiedenen anfallenden Schwelteesen ein Verfahren ausgearbeitet.

Als Ausgangsprodukt für die Gewinnung der Phenole wird der Heißölvorlauf (Siedegrenzen 150-230°) genommen. Das bei etwa 400° abgeschnittene Schwelheißöl wird durch Herausnahme dieses Vorlaufes (11-12 %) auf den richtigen Flammpunkt eingestellt und entspricht nach Herausnahme dieser leichten Anteile noch den verlangten Testen. Der Anteil der Phenole in dieser Fraktion ist mit 50 - 60 % sehr hoch, daher bietet die Verarbeitung dieses Öls einen grossen Anreiz bezüglich Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Die Wirtschaftlichkeit steigt mit der Phenolkonzentration im Ausgangsprodukt. Der Einstandspreis des Phenolöles aus der Schwelung soll 12 Pfennig betragen. (Vergleich Hydriermittelöl Steinkohle bei nur etwa 26 - 28 % Phenolgehalt ca 18 Pfennig). Bei dem Phenolöl aus der Schwelung betragen die Verfahrenskosten etwa 6 - 7 Pfennig, sodass die fertigen Phenole etwa 20 Pfennig kosten werden, was eine gute Preislage darstellt.

Das Verfahren arbeitet ohne Anwendung von Laugen, es ist nur Destillationsarbeit zu leisten.

- 1) Angabe DR Dierichs
2) Angabe DR Pier

Flow Diagram
 Schema des Verfahrens



10 % des Öles gehen im Kreislauf. Das Verfahren arbeitet bei Normaldruck und Normaltemperatur. Es besteht Ähnlichkeit mit dem Spritzwäscheverfahren Rietsch. Vorteile bestehen durch die 2 Stufenwäsche und die Kombination mit Benzol (Byk-Guldenverfahren arbeitet mit Benzol). Die Patentlage ist nicht ganz klar. Das verwendete Leuchtbenzin wird bei 110° abgeschnitten. Da bei 200° abgeschnittenes Benzol sich nicht von Methanol trennt. Bei höheren Phenolen geht das Verfahren nicht so gut. Bis jetzt werden nur die Phenole -230° chemisch weiter verarbeitet, es besteht

jedoch die Hoffnung, dass später auch höhere Phenole verwertet werden können.

Neben den Phenolen fällt bei dem Leverkusener Verfahren ein schlechtes Dieselöl an, das bei Heizflächenheizern die Cetanzahl 25, bei Spülgasheizern die Cetanzahl 36 hat, also nur als Mischkomponente zu gutem Dieselöl in Frage kommt.

Oberschles. Teer enthält nach Dr. Dierichs:

- 1,8 % Karbolsäure
- 4,8 % Kresole
- 12,5 % Xylenole

im Vergleich dazu Steinkohleverflüssigung:

- 1,5 % Karbolsäure
- 3,5 % Kresole
- 2,2 % Xylenole
- 7,2 % höhere Phenole

Bei der Besprechung der Lage des Schwelprogrammes im Allgemeinen brachten die Leverkusener Herrn zum Ausdruck, dass von Seite des Reichsamts (Dr. Fahr) die Bestrebung bestünde, durch chemische Aufarbeitung den Wert der Schwelteere zu erhöhen und dadurch den Schwelprozess wirtschaftlicher zu gestalten. Wegen der besseren Qualität des Teeres würden zur Zeit die Heizflächenverfahren vorgezogen (u. Umständen ohne die Kombination mit der Hydrierung). Leverkusen hätte Interesse, die Meinung von Ludwigshafen über die Entwicklung des Schwelprogrammes zu erfahren, da die chemischen Arbeiten auf ein möglichst sicheres Ausgangsmaterial aufgebaut werden sollten.

Dr. Pier und Dr. Bähr brachten daraufhin zum Ausdruck, dass der ausschlaggebende Faktor bei der Schwelerei immer der Koks sei und auch bleiben werde, da er das Hauptprodukt darstelle. Die chemische Aufarbeitung der Teere hinsichtlich wertvollerer Produkte könne für das Gesamtproblem gesehen niemals den Ausschlag geben bzw. die Auswahl der Verfahren bestimmen. Richtig ist eine Kombination von Schwelung und Hydrierung, dabei sei dasjenige Schwelverfahren vorzuziehen, das bei grösster Billigkeit die höchste Teerausbeute liefere. (Spülgasverfahren, Brikettierung). Die Elastizität einer solchen Kombination garantiert sowohl eine Veredlung der Teere, als auch grösstmögliche Ausbeute an festgerechtem Heizöl. Die Gewinnung chemisch wertvoller Stoffe kann bei der Kombination Schwelung-Hydrierung ebenso gut bzw. noch besser und einfacher (asphaltfreie Öle) aus den Hydrierprodukten geschehen. Der Weg über die Kombination mit anhydrierter Kohle ermöglicht weiterhin die Erzeugung von Schwelkoks, der geeignet ist für den Hochofenbetrieb. Dieses Problem steht besonders für Lothringen und Oberschlesien stark im Vordergrund. Die Erzeugung von Fahrzeugkoks durch die Schwelung steht erst an 2. Stelle.

Die Heizflächenverfahren sind wesentlich teurer als die Spülgasverfahren, die Differenz erlaubt die Erstellung einer Hydrierung, wobei eine allen Verhältnissen gewachsene Kombination entsteht, während die Heizflächenverfahren allein bezüglich Rohstoff, Teerausbeute und Qualität unelastischer sind.

Dr. Bähr gab anschliessend an Hand eines Schemas eine Übersicht über eine Kombination Schwelen-Hydrieren (90 Teile Kohle in die Schwelung, 10 Teile Kohle in die Hydrierung).

Die Herren von Leverkusen zeigten weiterhin Interesse an Hydrierprodukten wie Reinst Toluol, Reinst Xylol (o-m-p) Karbazol und 6 Ring-Naphtenen. Beim Xylol würden Ungesättigte stören, Hydroaromaten jedoch nicht. Karbazol wird für Schädlingsbekämpfung (Nirossan) gebraucht, es besteht grosser Mangel. Als Rohstoff werden bisher Anthracenrückstände verwendet, wobei das Anthracen zu Ruß verarbeitet wird. Benötigt werden bis 10 000 jato Karbazol. (Das Karbazol könnte 70 Pfennig kosten.) Bei der Steinkohlehydrierung fallen durch Destillation des Schwelöles etwa 0,1 % auf Benzol an.

Das Ausgangsbenzin aus Steinkohle für DHD erhält über den ganzen Siedebereich etwa 50-60% Naphtene, in 80° Fraktion sind noch 40-50% Naphtene vorhanden. Dr. Teichmann tritt um Übersetzung von je 150 Ltr der Fraktionen 70-100° u. 100-170° aus Scholven-Benzin. (Das Benzin kann auch unzerlegt sein).

Bei der Entphenolung des Abwassers von Gelsenberg nach dem Phenolsolvanverfahren hat Dr. Dierichs festgestellt, dass sich dieses Abwasser schlechter verhält als die Abwässer von Pölitz und Leuna (Scholven ist nicht untersucht, Abwässer gehen an Mascher Genossenschaft). Das Gelsenbergwasser liefert schlechtes Phenol (Vesanzreinigung mit 12-14% Neutralöl). Es muss sich um Störung durch einen Körper handeln (ca. 0,5g/Ltr), der in Wasser löslich ist, mit Natronlauge herausgeht, in den Siedebereichen Phenole fällt und sich bei Isolierung vielleicht polymerisiert (Diolfine?). Ludwigshafen wird Versuche machen, diesen Körper zu identifizieren und das Auftreten bei Gelsenberg zu erklären.

Gelsenberg hat 4,5g Phenole im Abwasser, Pölitz mehr. (5g). Hier geht das Generatorabwasser dazu. Die Wirtschaftlichkeitsgrenze des Phenolsolvanverfahrens liegt bei etwa 4,5g Phenolen im Liter Abwasser.

gez. Rank

Kochdruck erweichung
in 558

5. Februar 1943, Ea.

Phenols in Teeren und Kohlenwasserstoffen
 ✓ Tars + Coal Liquorfraktion
 ✓ Tars + Coal Liquorfraktion

Zurück an
Vorzimmer Dr. Dr. Pler

	Steinhörsch Br. Coal		Kohle- verflüchtigung Coal Liquorfraktion	L.T.C. Tar Schwefeltee Neuben		L.T.C. Tar Schwefeltee Neuben	L.T.C. Tar Schwefeltee Neuben	L.T.C. Tar Schwefeltee Neuben
	Kokereiteer Coke Plant Tar	L.T.C. Tar		L.T.C. Tar	L.T.C. Tar			
Fr. Total Oil	0.08	0.01	3.69	0.04	1.00	1.00	1.00	1.00
Carbolsäure Karbonsäure	0.06	3.07	3.09	2.00	2.09	2.09	2.09	2.09
Kresols	0.15	3.02	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	2.01
Xycolols								
Total zusammen	1.05	7.6	7.8	2.06	6.09	6.09	6.09	6.09
in coal	0.042	0.078	2.03	0.14	3.06	3.06	3.06	3.06

Central
Tennants
 65% Naprox
 35% Karbonsäure

Reich-
land

T-255
⑥

Zur Möglichkeit der Phenolgewinnung bei der
Kohlehydrirung.

In der nachfolgenden Tabelle ist der Phenolgehalt bei der Hydrirung verschiedenster Braun- und Steinkohlen gerechnet auf Reinkohle und auf Ölgewinn, sowie die Zerlegung der Phenole, zusammengestellt.

Die Tabelle zeigt, daß bei jeder Kohle weitgehend unabhängig von C-Gehalt, O-Gehalt und Fahrweise der Bi u. Mittelöl-Gewinn 5 - 8 % niedere (verwertbare) Phenole enthält. Bei Steinkohlen liegt dieser Anteil etwas höher als bei Braunkohlen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Isolierung der Phenole bei einigen Braunkohlen durch die Gegenwart größerer Mengen Ketone und Aldehyde bedeutend schwieriger als bei Steinkohlen ist.

Die angewandte destillative Zerlegung der Phenole gibt nicht ganz exakte Werte, sodaß aus den in der Tabelle hervortretenden Unterschieden der Zusammensetzung keine Schlüsse gezogen werden können.

Endemann

1 Tabelle.

1-25307

Hochdruckversuche

Hochdruck

Kind of Coal	Phenol yield in Coal Hydrogenation				Phenol yield in Coal Hydrogenation				
	Jan. 35	Feb. 35	Jan. 35	Feb. 35	Jan. 35	Feb. 35	Jan. 35	Feb. 35	
No. 1 Kaiser District Klaibach pick	66,5	69,2	72,0	75,0	92,0	82,0	87,0	83,9	66,8
	24,0	26,0	17,0	12,4	3,7	9,7	9,6	9,0	6,8
No. 2 % 0.1% Retent. Pure coal	250	250	250	250	250	250	600	600	600
	53	55	67	67	59	72	71	72	71
No. 3 % 0.1% Retent. Pure coal	56	58	60	50	64	65	65	66	67
	11,7	9,3	10,3	7,5	6,5	9,1	8,5	10,5	4,3
No. 4 % 0.1% Retent. Pure coal	7,5	7,1	5,4	17,2	3	8,6	12,5	5,5	12,3
	4,5	5,6	6,7	4,2	4	3,0	3,1	9,7	5,1
No. 5 % 0.1% Retent. Pure coal	8,3	15,2	9,4	18,6	13	8,7	21,4	19,3	16,9
	1,6	2,2	11,8	12,6	45	19,4	14,4	13,0	15,7
No. 6 % 0.1% Retent. Pure coal	73,0	53,6	66,6	46,4	13	59,3	43,6	52,0	49,4
	5,2	7,2	6,0	5,7	7,2	5,6	7,5	7,6	3,2
No. 7 % 0.1% Retent. Pure coal	1,6	1,1	1,0	2,2	0,4	1,2	1,7	0,9	0,6
	1,9	0,9	1,2	0,6	4,5	1,1	1,1	1,1	0,5
No. 8 % 0.1% Retent. Pure coal	1,7	2,4	1,7	1,3	2,4	2,2	2,8	2,1	2,1
	1,0	2,9	2,1	1,3	2,4	1,9	1,9	2,1	1,0
No. 9 % 0.1% Retent. Pure coal	451	703	455	455	451	703	411	451	411
	Jan. 35	Jan. 35	Jan. 35	Feb. 35	May 34	Jan. 35	May 39	Feb. 38	May 38

7-253(7)

isolierten Phenole werden fraktioniert analog wie oben (m.m.). Die Differenz der Phenole nach 1) und 2) gibt die Phenole im Mittelöl. Mit diesen Zahlen wird dann der Phenolgehalt des Ölgewinnes berechnet.

- 3.) Hierzu ist notwendig, daß für die bilanzmäßige Errechnung der Ölgewinnverteilung nicht mehr wie bisher die Engler-Kurve benutzt wird, sondern - wie dies auch im Großversuch der Kammer 804 geschah - die gleiche Kolonnenzerlegung, wie sie bei 1) und 2) angewandt wird. Die entstehende Umstellung muß natürlich auch bei der destillativen Aufarbeitung des Abstreifers vorgenommen werden, d.h. diese hat sich ebenfalls nicht mehr wie bisher nach der Engler-Kurve auszurichten, sondern nach der Kolonnenzerlegung analog 1) und 2). So ist gewährleistet, daß die betriebsmäßige Herausnahme der Phenole aus dem Ölkreislauf der Sumpphase quantitativ und qualitativ der analytischen Bestimmung bzw. der Berechnung entspricht. Je genauer der betriebsmäßige Schnitt bei 200°K) quantitativ und qualitativ mit dem der Kolonnenzerlegung im Laboratorium übereinstimmt, um so sicherer wird vermieden, daß nicht solche Phenole als neu gebildete Phenole angesehen werden, die in Wirklichkeit nur Kreislaufprodukte sind.

Mit Hilfe dieser Methode sollen sobald wie möglich die Produkte eines mit geeigneten Kohlen fahrenden 10 l.-Ofens untersucht werden.

gez. Krönig

Verteiler:

Dir. Dr. Pier	Dr. Becker
Dr. Simon	D. Chen. Lajus
Hrl. Dr. Höring	Dr. Richter
Dr. Schiffmann	Dr. Kurz
Dr. Hirschberger	D. Chem. Jordan
Dr. Kupfer	Dr. Krönig

- *) Diese Verhältnisse werden weit übersichtlicher und einfacher, sobald man auf den Vorschlag von Herrn Dir. Dr. Pier übergeht, den entscheidenden Schnitt nicht bei 200° , sondern bei 250° zu legen; doch da hierüber noch jegliches experimentelle Material fehlt (ein Versuch in 10 l.-Ofen in dieser Richtung ist für die nächste Zukunft vorgesehn), ist die Aufstellung einer Bilanz hierfür bzw. die Berechnung der Phenolgewinnungsmöglichkeiten bei dieser Fahrweise noch unmöglich.

THE RECOVERY OF PHENOLS IN HYDROGENATION

By Dr. Becker, Ludwigshafen, 16 Feb. 1942.

Taking out the lower phenols (to Xylenol) from bituminous coal liquefaction middle oil has the effect of deteriorating the quality of the aviation gasoline, which however, can be compensated for by the proper operating method.

We are at present working on these problems. According to results of experiments to date, removing carbol, cresol and xylenol has the following effect:

- 1.) The 87 octane aviation gasoline from bituminous coal liquefaction middle oil deteriorates by 1/2 to 1 octane number.
- 2.) The same thing is true for phenish brown coal.
- 3.) Experiments with Brück tar are still in progress. The deterioration of the octane number on removal of the phenols appears to be somewhat greater here.
- 4.) Aromatization with catalyst 7019 is practically impossible after dephenolizing because of too low a yield.
- 5.) For the DHD processes, the removal of phenols has the effect of lowering the yield of DHD-gasoline by 0.15% for each percent phenol.
- 6.) The autothermal operation of the prehydrogenation converters is made more difficult by the removal of phenols.

In the final analysis, all these influences are economic questions, except for aromatization, because lowering the octane number of the aviation gasoline can be compensated for by lower cutting off (abschneiden) of the gasoline.

The phenol oil requirement is 150,000 t/ann, of which 100,000 tons are required for plastics and 50,000 tons for fiber board for the aviation industry.

The following production had been planned up to the present time:

Merseburg Phenol Oil,	10,000	t/ann phenol and cresol
Brüx I	12,000	" " " "
DEA Rositz	2,500	" " " "
ASW	12,000	" " " "
Brüx II	12,000	" " " "
Rütgerswerke	8,000	" " " "
From bit. coal tar distill.	23,300	" " " "
I.G. Leverkusen	4,500	" " " "
Synthesis	9,200	" " " "
Blechhammer	5,100	" " " "
From bit. coal L.T.C.	15,000 ¹⁾	" " " "
Total	113,600	t/ann

1.) Old figures. It is proposed to increase this to 50,000 t/ann.

To cover the deficiency of about 50,000 tons, recourse may be had to hydrogenation (Gelsenberg, Scholven, Pölitz, Rheinbraun, Brabeg, enlarged Blechhammer) as well as to brown coal tar distillation (additional production of 30,000 t/ann. possible), or also to bituminous coal low temperature carbonization.

Recovery of Phenols in Scholven & Gelsenberg.

By Dr. Donath, Ludwigshafen, February 1942.

No direct laboratory experiments with dephenolized bituminous coal oils have been made. From experiments in prehydrogenation of bit. coal middle oils, with and without liquid phase gasoline, the following values were obtained for gasolines with an end point of 150°C:

Bit. coal liq. ph. gasoline (Prehydr.)	O.N. 60	-100° abt 50%
Prehydr. gasol. fr bit. coal middle oil,	O.N. 69	-100° 10%
6434 gasolines,	O.N. 76	-100° 60%

By taking out the phenols, equivalent to omitting the prehydrogenation gasolines produced from them, the gasoline production per 100 parts of the removed phenol, cresol or xylene is reduced by 90, 91 or 92 parts, respectively; plus the loss in process of dephenolizing. The octane number of the mixed gasoline is practically unchanged, though it could deteriorate if, of the phenols, only phenol itself and/or cresol were removed. The % of -100°C is increased abt. 25% by the removal of 5% phenols, if benzination is not run differently. The naphthene and aromatics content of

452 L

the gasoline is reduced 2.5% by the removal of each 5% phenols.

In the DHD process the quality is not affected or only very little, but the lower naphthene content of the gasoline might reduce the yield by abt. 0.15%/1% phenol removed.

The removal of phenols reduces the heat of reaction in prehydrogenation, since bit. coal middle oil generates about 350 kcal/kg injection, while phenols generate about 550 kcal/kg in the reduction to naphthenes. By the removal of 10% phenols the heat of reaction is, therefore, reduced from 350 to 330 Kcal. While this reduction is small, the phenol reduction is very fast and is, therefore, important to the incubation (anspringen) of the converter, so that autothermal operation of the prehydrogenation converters is thereby impeded.

CHANGE IN QUANTITY AND QUALITY OF AVIATION GASOLINE FROM BITUMINOUS COAL LIQUEFACTION MIDDLE OIL BY THE REMOVAL OF PHENOLS.

By Dr. Peters, Ludwigshafen, 10 February, 1942.

If the phenols are removed from the bit. coal liquefaction middle oil, the following changes take place in prehydrogenation with catalyst 7846W and succeeding benzination with catalyst 6434:

- 1.) Instead of 1000 kg liquefaction middle oil, only 800 kg dephenolized middle oil are available for prehydrogenation.
- 2.) The quantity of prehydrogenation gasoline is decreased from 125 kg to 45 kg, or 65% (Gasoline to 150°C).
- 3.) Instead of 668 kg, only 597 kg. of prehydrogenation B-middle oil, or 90%, are available for the 6434-stage, for each 1000 kg. liquefaction middle oil.
- 4.) The yield in the 6434-stage is unchanged. However, the total gasification in the prehydrogenation plus the benzination stage rises from 18.3% to 19.8%, because the gasoline constituent from the phenols is produced with very little gasification.
- 5.) The quality of the prehydrogenation and the 6434-gasoline is practically unchanged, as far as can be foreseen. However, the quality of the mixed gasoline changes with the correspondingly changed mixture proportion. The product containing phenols consists of 84 parts 6434-gasoline and 16 parts prehydrogenation gasoline, the dephenolized product of 93 parts 6434-gasoline and 7 parts prehydrogenation gasoline.

452c

6.) Due to the reduced quantity of prehydrogenation gasoline, the aviation gasoline from the dephenolized product contains a little less naphthene and a little more (low-boiling) paraffin. The anti-knock quality of the gasoline is, therefore, improved somewhat.

7.) With 5058/6434 all indicated changes should be less pronounced than with 7646 W/6434.

PHENOL RECOVERY FROM HYDROGENATION, PARTICULARLY BIT. COAL HYDROGENATION
By Drs. Becker, Donath, et al, Ludw. 11 Feb. 1942.

I. Quantities:

According to experimental data, the quantities produced in bituminous coal hydrogenation are:

a) When running middle oil:

7-8% phenols (carbolic acid to and incl. xylenols)
based on practical oil yield.

b) When running fuel oil:

3.5-4% phenols (carbolic acid to and incl. xylenols)
based on practical oil yield.

They consist of: 15-20% carbolic acid
35-40% cresols
40-50% xylenols.

If we assume that these phenols can be recovered with a yield of 80%, we then obtain:

Instead of 100,000 t av. gas, O.N. 87,
93-94,000 t av. gas, O.N. 87
+ 7-8,000 t phenols, or:

Instead of 100,000 t av. gas + fuel oil
(47,500 t - 32,500 t),
44,500 t aviation gasoline,
+ 3,200 t phenols
+ 42,500 t fuel oil, or:

Instead of 100,000 t DHD-gasoline,
91,500-92,500 t DHD gasoline
+ 8,750-10,000 t phenols

452 d

Rate: Coal Liquefaction Middle Oil		Rate: Middle Oil	
> 150°		> 150°	
Spec. Grav.	0.850	Spec. Grav.	0.850
Appl. Point	-10	Appl. Point	-10
Flash Pt.	20°	Flash Pt.	20°
Boil. Range	100 / 325	Boil. Range	100 / 325
Prohydrogenation 70% @ 200°		Prohydrogenation 70% @ 200°	
10 kg Gasification		10 kg Gasification	
30 kg H ₂ O ₂		30 kg H ₂ O ₂	
120 kg Feed. Gasol. to 150°		120 kg Feed. Gasol. to 150°	
135 kg M.O. > 150°		135 kg M.O. > 150°	
Desulfurizer 20%		Desulfurizer 20%	
147 kg Gasification		147 kg Gasification	
650 kg 50% Gasol. to 150°		650 kg 50% Gasol. to 150°	
177 kg Total Gasification		177 kg Total Gasification	
750 kg Total Gasoline		750 kg Total Gasoline	
Calor. Val.	10.5	Calor. Val.	10.5
Boil. Range	100 / 325	Boil. Range	100 / 325
Spec. Grav.	0.850	Spec. Grav.	0.850
Appl. Point	-10	Appl. Point	-10
Flash Pt.	20°	Flash Pt.	20°
Boil. Range	100 / 325	Boil. Range	100 / 325

452.e

Since valuable cyclic compounds are removed with the removal of phenols for the DHD process, the removal of the phenols is accompanied by a loss in yield greater than the quantity of phenols recovered and which equals abt. 0.15% DHD gasoline for each percent phenols.

II. Qualities:

a). Influence of the Removal of Phenols on the Quality of Aviation Gasoline, Octane No. 87.

If all "sour oils" are removed from the gasoline and middle oil from bit. coal liquefaction, practically no change in octane number of the 87-gasoline takes place with the usual prehydrogenation with 5058 or 7846 W. If, as proposed, hydrogenation is weaker, a deterioration up to 1 octane number could occur.

If only phenols, cresols and xylenols are removed, a deterioration in the octane number of the 87-gasoline of $\frac{1}{2}$ to 1 point will take place, when using the present day prehydrogenation catalysts.

What applies to bituminous coal also applies to Rhenish brown coal, since the phenol content to and including the xylenols, based on gasoline, is about the same as for bituminous coal.

Again, what applies to bituminous coal also tentatively applies to the removal of phenols to and including xylenols from the A-middle oil from Brüz tar, according to available data. Removing the phenols from A- and liq. phase-middle oil will probably lower the octane number somewhat more than with bituminous coal.

b). Influence of the Removal of Phenols on the Quality of High Performance Fuels.

The removal of phenols greatly influences aromatization with catalyst 7019. Contrary to former small scale experiments, in which no sharp difference between the processing of middle oils containing phenols and those from which the phenols had been removed had been observed, a new small scale experiment with dephenolized bituminous coal liquefaction middle oil indicated that the yield dropped to about $\frac{2}{3}$, gasification increased considerably and that the aromatics content in the aromatization gasoline dropped by some percent at the same time. Judging from results of experiments to date, dephenolizing middle oil for 7019 aromatization is out of the question. With 700 atm aromatization, dephenolizing may not have such a strong effect.

45-2 f

Dephenolizing the feed in the production of DHD-gasoline also has an unfavorable effect, even though not nearly as much as in aromatization. If we want a DHD gasoline with equal aromatics content, its quality will be essentially the same with bituminous coal, but somewhat inferior with brown coal, than if the phenols were not previously removed. However, the yield in DHD-gasoline is reduced by 0.15% for each percent of phenols removed. There is also danger that too much low boiling constituents are formed because the feed gasoline contains less naphthenes.

III. Heat of Reaction.

In the prehydrogenation of bit. coal liquefaction middle oil, the heat of reaction drops from about 350 to about 330 kcal/kg injection when the phenol is removed, which makes the auto-thermal operation of the prehydrogenation converters more difficult.

UTILIZABLE PHENOLS (CARBOLIC ACID+CRESOLS) IN THE CATCH POT PRODUCT. (LARGE SCALE EXPERIMENT WITH BIT. COAL IN STALL 804).

By Löcker, Ludw. 2 February, 1942.

SUMMARY.

With the 35% fuel oil operating method (Heizölfahrweise), the utilizable phenols in the catch pot product was calculated to be 2.5%. When running 50% fuel oil the phenol content was 2.86% by analysis.

For 136 t/h catch pot product in Upper Silesia (at 8000 working hours per annum), 27,400 t/ann. utilizable phenols may, therefore, be expected with the 35% method and 31,200 t/ann. with the 50% method.

CALCULATION OF THE PERCENT OF UTILIZABLE PHENOLS IN THE C.P. PRODUCT WITH THE 35% FUEL OIL OPERATING METHOD.

Mean yield in C.P.P. - L.T.C. Oil II = 1103 kg/h,
divided by decadic mean into:

119 kg gasol. @ 6.22% phenols = 7.4 kg. util. phen.
551 kg M1-Oil @ 3.8% phenols = 20.4 kg. util. phen.

433 kg L.T.C. oil 27.4 kg = 2.52%
of the catch pot prod.

136 t/h x 8000 oper. hrs. x 2.52% phenols = 27,400 t/ann.

4527

PHENOL RECOVERY IN THE PROCESSING OF UPPER SILESIAN BIT. COAL TO FUEL OIL.

By Dr. W. Krönig, Schlesien-Benzin 13 Feb 1944

The Reichsamt has requested I.G. to indicate the possible recovery of phenols in the works operating under its license. Schlesien-Benzin has received a similar request for its Blechhammer plant. In order to prevent I.G. from submitting figures differing from ours, the question was discussed with them in Ludwigshafen, 13 February 1943.

The pressure hydrogenation of Upper Silesian coal to gasoline, middle oil and 50% heavy oil excess (fuel oil), experiments with K 1197 (Heinitz coal) in a 10-liter converter, served as a basis for discussion. While the calculation of recoverable phenols is relatively simple when processing coal to gasoline and middle oil, because the quantities of gasoline and middle oil in the catchpot product agree both quantitatively and qualitatively with those in the oil yield, the calculation is much more complicated when running fuel oil, since a considerable portion of the middle oil in the catch pot product, 77% in the case of Upper Silesia, is returned to the liquid phase. Only the phenol in the liquid phase gasoline can, therefore, be considered recoverable without question, since this is not returned to the liquid phase. By comparison, the recoverable phenol in the middle oil can not be accurately determined. It may hardly be assumed that all the phenols in the middle oil of the catchpot product can be recovered, since dephenolized middle oil would then be returned to the liquid stall, which would produce a different phenol proportion (Phenolspiegel). To transpose the phenol content, as found in the catch pot product, to middle oils in the oil yield is only conditionally possible, because, according to analyses available today, it is impossible to say separately, how much phenol is contained in the gasoline and how much in the middle oil. These considerations lead to different methods of calculation.

METHOD I.

The fraction to about 300°C is cut out of the unstabilized catch pot product of the coal stall and the phenols isolated from it. The phenols are then redistilled to the fraction 150-250°C. This phenol fraction is decomposed in the Podbielnisk column into carbonic acid, o-cresol, m + p-cresols, xylenols to 325°C, and higher phenols 225-250°C.

Available analyses indicate the following results:

Phenols 150-250°C = 9% (mean) of the catch pot product,
75% of the phenols 150-250°C boil between
150 and 225°C (so-called utilizable phenols) = 6.75%
of the catch pot product.

The utilizable phenols 150-225°C consist of the following:

	% of C.P. Product	% of Oil Yield
Carbolic Acid, 30%	2.02	4.26
o-Cresol, 8%	0.55	1.12
m + p-Cresols, 32%	2.16	4.50
Xylenols, 30%	2.02	4.26
	2.71	5.62
Total	6.75	Total 14.14

We must assume that these figures are probably too high, because their validity would have to be based on the assumption that phenols C₆ - C₈ are always completely converted into gasoline in the distillation of the catchpot product, i.e., are not recycled with the middle oil. This assumption may still be valid for carbolic acid but its validity for phenols above C₆ is highly questionable.

METHOD II.

In the liquid phase product test the stabilized catchpot product, including light ends (Gasbenzin), is split into gasoline to 200°C and middle oil 200-325°C. The total phenol content of the two fractions is found to be 20% for gasoline and 16% for middle oil.

The gasoline equals 10% and the middle oil 55% of the catch pot product, giving a total of 10.8% phenols in the catchpot product. The proportion of phenols 150-250°C in the total phenol is unfortunately not known. We must, therefore, resort to an estimate. It was assumed that the phenols to 250°C in the constituents to 325°C equal the total oil to 250°C, namely 50%. Most probably, however, the phenol proportion to 250°C is much higher, because experience has shown that there are hardly any more phenols in the oils betw. 250-325°C. The following data then result:

50% of 10.8% = 5.4% of the catch pot product = phenols to 250°C.
75% of this = 4.05% of the catchpot products = utilizable phenols to 225°C, which are divided as follows:

	% of C.P. Prod.	% of Oil Yield
Carbolic Acid	1.21	2.52
o-Cresol,	0.33	0.69
m + p-Cresols,	1.30	2.71
Xylenols,	1.21	2.52
	1.63	3.40
Total	4.05	Total 8.44

452 i

METHOD III

This method is a combination of I & II. According to I, there are 6.75% utilizable phenols in the catch pot product; according to II, there are 2% (based on catch pot product) phenols in the gasoline to 200°C, so that 4.75% (based on c.p. prod.) remain for the middle oil, i.e., 54% of the phenols in the middle oil (200-325°C) are, therefore, utilizable. The oil yield distribution for Blechhammer is:

Gasoline to 200°	=	20.9%
Mi-Oil 200-325°	=	28.1%
Heavy Oil over 325°	=	51.0%

Accordingly:

20.9% gasoline x 20% phenols phenols in the gasoline,	=	4.2%
28.1% Mi-Oil x 16% total phenols x 54% utilizable phenols in the Mi-Oil	=	2.43%
Total		6.63%

Now, if the 6.63% utilizable phenols are normally divided, we get:

	<u>% of Oil Yield</u>	
Carbolic Acid	2.00	
o-Cresol,	0.52	2.53
m - p-Cresols	2.11	
Xylenols,	2.00	
Total	6.63	

METHOD IV.

The distribution of phenols to the various kinds according to III is based on the assumption, which cannot be proved, that the phenols in the oil yield are the same as those in the catchpot product. However, one can also assume that they are different. For example: The phenols in the gasoline consist entirely of carbolic acid, the phenols in the middle oil consist of the rest of the carbolic acid, the cresols and xylenols, according to the normal distribution formula. With this method of calculation, therefore, carbolic acid is strongly favored.

The calculation is as follows:

We start with the phenol distribution in the catchpot product as determined by Method I. From this we deduct the 2.0% phenols

4527

Using the distribution of the oil yield given in Method III, the following data are computed:

	<u>% of Oil Yield</u>
Carbolic Acid,	2.09
Cresols,	2.05
Xylenols,	3.04
Total	7.18

METHOD VII.

For the investigation of the phenols in Leverkusen, catch pot products from the collected quantities of gasoline, middle oil and heavy oil, from the large scale experiment in stall 804 and from a 10 liter converter experiment, were "synthetically" mixed. This "synthetic" catch pot product was then distilled in the fine fractionating column and a fraction 150-197°C cut out. The phenol content of this fraction was then determined. The phenols of this fraction equalled 2.52% of the catch pot product for stall 804 and 3.04% for the 10 liter converter. If we assume that this fraction contains all the carbolic acid and cresols, but no xylenols, we get the following quantities of carbolic acid and cresols:

Stall 804	27,400 t/ann.
10 l converter	33,200 t/ann.

SUMMARY.

The following table shows the distribution of utilizable phenols in percent of the liquid phase oil yield by the various methods and in t/ann, based on conditions at Blechhammer.

Of course, an objective evaluation of the various methods is hardly possible. But it may well be argued that Method I is certainly too high, Method V probably too low. Method III would probably come nearest the truth. Since the deviations of Method VI, on which the Schlesien-Benzin report to the Reichsamt is based, from Method III are slight, it is not necessary that Schlesien-Benzin revise the figures submitted to the Reichsamt.

It is advisable to use Method III for reports to the Reichsamt and to call their attention to the fact that the quantities have been analytically determined, from which, of course, a certain

-12-

Utilizable Phenols in % of Ldg. Ph. Oil Yield and t/ann.

T-253

Method	I		II		III		IV		V		VI		VII	
	%	t/ann.	%	t/ann.	%	t/ann.	%	t/ann.	%	t/ann.	%	t/ann.	%	t/ann.
Carbolic Acid	4.26	21800	2.52	13200	2.00	10500	4.21	22060	1.56	8150	2.09	10950		Carbolic Acid + Cresols abt. 30000
o-Cresol	1.12	5870	0.69	3620	0.52	2720	0.29	1530	0.42	2200	(2.05	10750		
m + p-Cresols	4.50	23600	2.71	14200	2.11	11050	1.10	5770	1.66	8680	3.04	15920		
Xylenols	4.26	21800	2.52	13200	2.00	10500	1.03	5410	1.56	8150				
Total	14.14	73070	6.44	34220	6.63	34770	6.63	34770	5.20	27180	7.15	37620		

452 l

loss in isolation must be deducted. In our report to the Reichsamt we deducted 20% from the computed values as reserve.

RESUME.

The discussion has shown the advisability of improving the methods of determining the phenols. In the future the phenols are to be determined in the following manner:

1). The stabilized total catch pot product will be divided into constituents to 325° and over 325°C. In the constituents to 325° the phenols will be analytically determined and isolated. The isolated phenols will be split up by distillation into phenols to 250° and phenols over 250°. The phenols to 250° will be fractionated into carboic acid, o-cresols, m + p-cresols, xylenols and phenols 225-250°.

2). The gasoline to 200° is cut out of the same catch pot sample by double distillation in the same manner as this is done in the so-called "large test". The phenols in the gasoline will be determined and isolated. The isolated phenols will be fractionated the same as above.

The difference in phenols by 1.) and 2.) equals the phenols in the middle oil. The phenol content of the oil yield is then computed by means of these figures.

3.) To do this, we cannot use the Engler curve to compute a balancing oil yield distribution, as formerly, but it must be done by column splitting, as in 1.) and 2.) and as was also done in the large scale experiment in Stall 804. Of course, this change also applies to the distillation of the catch pot product, i.e., this must no longer be done according to the Engler curve, but by column splitting, as in 1.) and 2.)

This will guarantee that the removal of phenols from the liquid phase recycle oil will agree both quantitatively and qualitatively, with the analytical determination or the computation. The more accurately the cut at 200° (x) both quantitatively and qualitatively, in practical operations agrees with that of the column splitting in the laboratory, the easier it is to prevent such phenols being considered newly formed phenols, which in reality are only recycle products.

x) These conditions will become clearer and simpler as soon as Dr. Pier's suggestion not to take the critical cut at 200°, but at 250°, is adopted. It is impossible to compute the

452 m

possibilities of phenol recovery by this method of operations, because no experimental data of any kind is available.

The Recovery of Phenols from L.T.C. Tars.
Report of Discussion Held At Ludwigshafen on the 5 February, 1943.

By Dr. Rank, Ludw. 8 February 1943.

Leverkusen has developed a process for the recovery of phenols from the various L.T.C. tars produced.

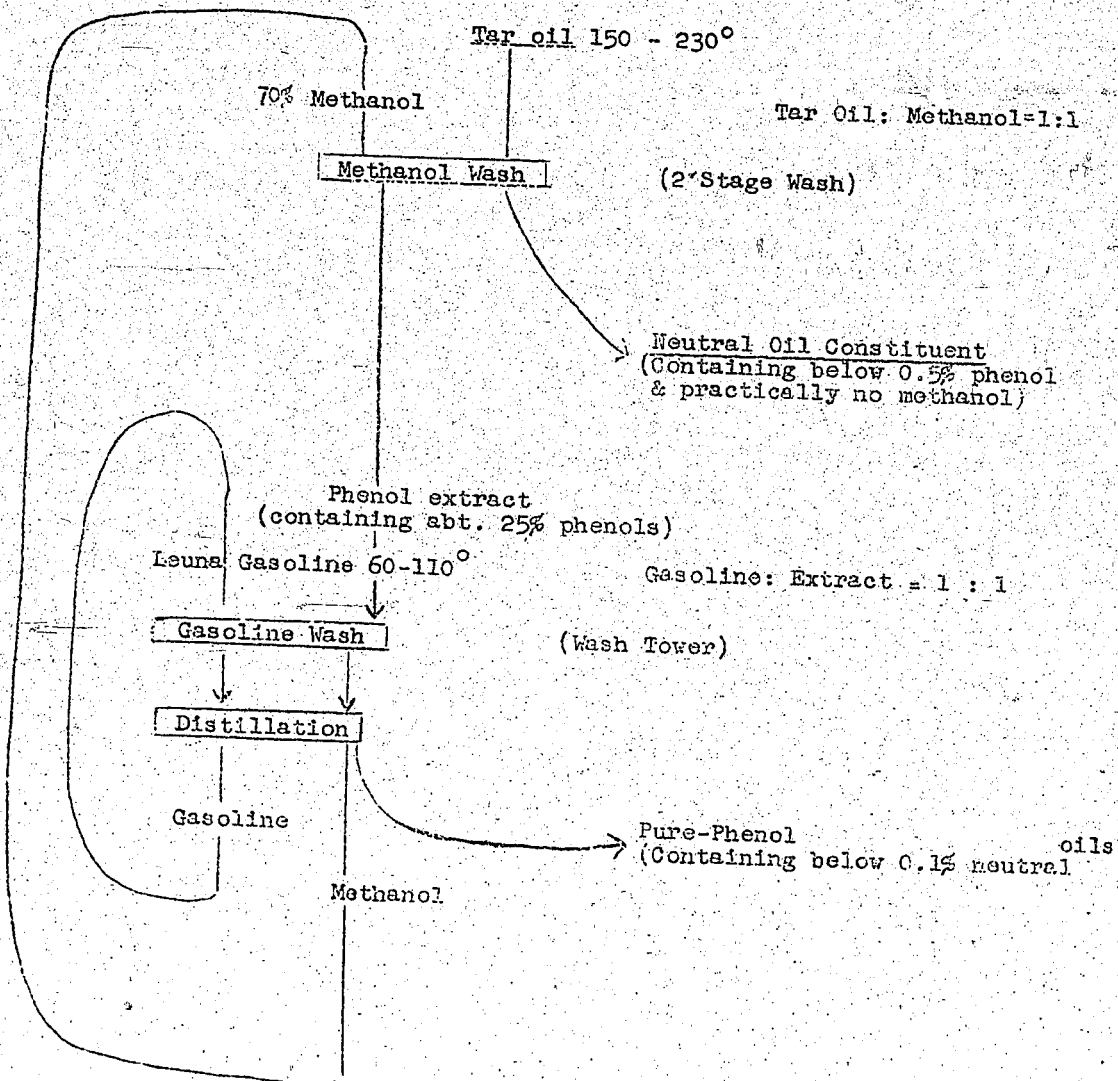
The first run fuel oil (boiling range 150-250°) is taken as the raw material for the recovery of phenols. The L.T.C. fuel oil cut off at about 400° C is adjusted to the proper flash point by the removal of this first run and still meets the required tests after the removal of these light constituents. The proportion of phenols in this fraction is very high at 50-60%, and the processing of this oil, therefore, offers a great incentive from the standpoint of economy of the process. The economy rises with the concentration of phenols in the feed stock. The cost of the phenol oil from L.T.C. is said to be 12 pf. (Compare bit. coal hydro. oil at only abt. 26-28% phenol content abt. 18 Pf.). With the phenol oil from L.T.C. the processing costs are abt. 6-7 Pf; so that the finished phenols will cost abt. 20 Pf, which represents a favorable price position.

No lye is used for the process, only the work involved in distillation must be furnished.

452 n

Flow Diagram

T-253



4520

10% of the oil is recycled. The process works at normal pressure and temperature, and is similar to the Riebeck spray water process. Advantages are the 2-stage wash and the combination with gasoline. (The Byk-Gulden process works with gasoline). The patent situation is not quite clear. The Leuna gasoline used is cut off at 110°, because gasoline cut off at 200° can not be separated from the methanol. With higher phenols the process does not work so well. At present only phenols-230° are further processed chemically, though it is hoped that higher phenols may also be utilized later.

Besides the phenols, a poor diesel oil is produced in the Leverkusener process. The cetane number of this diesel oil is 25 for heating surface tars and 36 for flushing gas tars. It can, therefore, be used only as a mixture component with good diesel oil.

According to Dr. Diericks, Upper Silesian tar contains 1.8% carbolic acid, 4.8% cresols and 12.5% xylenols, compared to 1.5% carbolic acid, 3.5% cresols, 2.2% xylenols and 7.2% higher phenols for bit. coal liquefaction.

In discussing the position of the L.T.C. program in general, it was brought out that the Reichsamt (Dr. Fahr) endeavored to increase the value of the L.T.C. tars by chemical processing, thereby making the L.T.C. process more economical. Because of the better quality of the tars, the heating surface processes were preferred at present, in certain cases without the combination with hydrogenation. Leverkusener was interested to find out Ludwigshafen's opinion on the development of the L.T.C. program, because the chemical work was to be based on a safe raw material. To which Dr. Pier and Dr. Bähr replied that the decisive factor in L.T.C. was and would be coke, because it was the principal product. The chemical processing of tars, because of more valuable products, could never be the determining factor or determine the choice of the process for the problem as a whole. The correct method was a combination of L.T.C. and hydrogenation, in which L.T.C. process with the greatest yield at lowest cost is to be preferred. (Flushing gas process, briquetting).

The flexibility of such a combination guarantees refined tars as well as the maximum yield in acceptable fuel oil. The

recovery of chemically valuable substances in the combination of L.T.C.-hydrogenation could be effected just as well or better and simpler (asphalt-free oils) from the products of hydrogenation. The combination with anhydrated coal makes further production of L.T.C. coke suitable for blast furnace use possible. This problem is of particular importance to Lorraine and Upper Silesia. The production of vehicle coke by L.T.C. is of secondary importance.

The heating surface processes (Heizflächenverfahren) are considerably more expensive than the flushing gas processes. The difference permits the construction of a hydrogenation unit, producing a combination capable of meeting all conditions. By comparison, the heating surface processes are less flexible in respect to raw material, tar yield and quality.

Dr. Bähr offered a flow sheet of an L.T.C.-hydrogenation combination using 90 parts coal in L.T.C. and 10 in hydrogenation.

Leverkusen showed further interest in hydrogenation products, such as purest toluol, purest xylol, (o-m-p) carbazol and 6-ring naphthenes. Unsaturated would cause trouble for xylol, but not hydroaromatics. Carbazol is used as insecticide (Nirosan), in which there is a great scarcity. Anthracene residues are being used as raw material, wherein the anthracene is processed to soot. Annual carbazol requirements are 10,000 tons. (Carbazol could cost 70 Pf). About 0.1% gasoline is produced in bit. coal hydrogenation by distillation of the L.T.C. oil.

The DHD feed gasoline from bit. coal contains about 50-60% naphthene over its entire boiling range, the 80° fraction still contains 40-50% naphthene.

In dephenolizing the waste waters at Gelsenberg by the phenol solvent process, Dr. Dieckhofs found more trouble with this waste water than with the waste waters at Pöhlitz and Leuna. The Gelsenberg water yields poor phenol (pollution with 12-14% neutral oil). The trouble must be caused by a substance (abt. 0.5 g/Ltr) which is soluble in water, can be removed with caustic soda, comes within the boiling range of phenol and possibly polymerizes in isolation (diolefin?). Ludwigshafen will try to identify this substance and explain its presence in Gelsenberg.

Gelsenberg has 4.5 g phenol in the waste water, Pöhlitz more, 6g. The gas generator waste water is added to it here. The economic limit of the phenol solvent process (Phenolsolventverfahren) is at abt. 4.5g phenols per liter waste water.

452 2

T-253

Phenols in Tars and Coal Liquefaction

	Coke Plant Tar		Bit. Coal		Coal Liquefaction	Brown Coal	
		%	L.T.C. Tar	Doubon		L.T.C. Tar	Coal Liquefaction
Total Oil:							
Carbolic Acid	0.3	%	0.1		1.5	0.4	1.0
Cresols	0.6	%	3.7		3.5	1.0	2.9
Xylenols	0.15	%	3.8		2.2	1.2	2.1
Total	1.05	%	7.6		7.2	2.6	6.0
Bit. Coal	0.012	%	0.75		4.3	0.4	3.6
							1.6
							3.1
							3.9
							5.6

452 N

PHENOL RECOVERY IN COAL HYDROGENATION

By v. Hartmann, Ludw. 18 January, 1940.

The following table shows the phenol content of various brown and bituminous coals, based on pure coal and oil yield, as well as the distribution of the phenols.

The table shows that the gasoline and middle oil yield from each coal contains 5-8% low (utilizable) phenols irrespective of C and O content and operating method. This proportion is somewhat higher for bit. coal than for brown coal, due to the fact that the isolation of phenols for some brown coals is much more difficult than for bit. coals, because of the presence of larger quantities of ketones and aldehydes.

The still split-up of the phenols does not give exact values, so that no conclusions can be drawn from differences in composition appearing in the table. (Next page.)

PHENOLS IN HYDROGENATION WASTE WATER.

H. P. Research, Ludwigshafen, 29 May 1941

Phenols contained in 1 liter:

Carbolic Acid,	5.0 g
o-Cresol,	0.5 g
m-Cresol,	0.5 g
p-Cresol,	0.5 g
Sym. Xylenol.	0.7 g

 Total 7.2 g

Propionic Acid,	2.0 g
Sodium Sulfito,	6.0 g
Sodium Thiosulfate,	15.0 g
Ammonium Carbonate,	15.0 g

452.2

Phenol Yield in Coal Hydrogenation

Coal	Brown Coals		Bit. Coals		T-255			
	K 149 East Elbe	K 48 Central German	K 1135 French	K 241 Ruhr		K 1013 Ruhr	K 1152 Saar	K 1090 Ruhr
% in Pure Coal	69.2	72.0	75.0	82.0	82.0	83.0	83.9	86.8
% in Pure Coal	25.0	17.0	12.4	9.7	9.7	9.6	8.0	6.8
Exp. Prod. Press. etc.	Gas. & H. Oil	Gas. & H. Oil	Gas. & H. Oil	Gas. & H. Oil	Gas. & H. Oil	Gas. & H. Oil	Gas. & H. Oil	Gas. & H. Oil
H.P. Oil Yield-% of P.O.	250 65	250 67	250 67	250 69	250 72	250 71	600 72	600 71
Pract. Oil Yield, % of P.O.	58	60	60	64	65	65	66	67
% Phenols in Gas & W. Oil based on P.O.	9.3	10.8	7.5	8.5	9.1	8.6	10.5	4.3
Source of Phenols								
Carbolic Acid	7.5	5.4	17.5	3	8.6	12.5	5.5	12.9
m-Cresol	4.6	6.7	4.9	34	8.0	3.1	9.7	5.1
p & o Cresol	3.3	9.4	13.6	18	8.7	21.4	19.8	16.9
Xylenols	1.6	11.8	12.6	45	15.4	14.4	13.0	15.7
Higher Phenols	75.0	66.6	46.4	15	59.3	43.6	52.0	49.4
Phenol G. G. % of Pract. Oil Yield	5.3	6.0	6.7	7.3	5.6	7.5	7.6	3.2
Carbolic Acid	1.6	1.0	2.2	0.4	1.2	1.7	0.9	0.8
o-Cresol	1.0	1.2	0.6	4.5	1.1	1.1	1.5	0.3
p & o-Cresol	1.7	1.7	2.3	2.4	1.2	2.8	3.1	1.1
Xylenols	1.0	2.1	1.6	2.4	2.1	1.9	2.1	1.0
Converter Date	451 Jan./Feb. 35	455 Jan. 35	455 Feb./Mar. 38	451 May 34	703 Jan. 35	411 May 39	451 Feb. 38	411 May 38

1524

Hochdruckversuche

Lith-91

F 20

K03

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Hydrierwerk Scholven
Aktiengesellschaft,

Geisenkirchen-Buer.

Postfach 151.

HOCHDRUCKVERSUCHE
P/Lu. 558.

13.2.1942. Hg/Lo.

Hydrierung von 300 atm-Abschlamm.

Auf Wunsch Ihres Herrn Dir. Dr. Urban wurden kontinuierliche Kleinversuche zur Erniedrigung des Asphaltspiegels Ihres 300 atm-Abschlammes bei 300 atm Hg-Druck durchgeführt.

Der Abschlamm wurde für sich allein in geradem Durchgang bei Durchsatz 0,7 kg/Ltr. und Std. und 25 mV (476°) mit 1 % Grude-Eisenkontakt gefahren. Hierbei liessen sich Asphalte und Reinkohle noch zu mehr als der Hälfte abbauen, wobei die Schwerölmenge nur wenig zurückging und der Asphaltspiegel im Schweröl von 18,8 auf ca. 8 % absank. Die Heuleistung bis 325° betrug dabei knapp 0,2 bei ungefähr 25 % Vergasung auf Heuleistung + Vergasung. Bei 24 mV (460°) wurde der Asphalt fast ebenso stark (auf 8,5 % im Schweröl) abgebaut, die Mittelleistung war nur etwa 0,1.

Bei Rückführung des bei 325° getropften Schleudersöles (ohne Schwelung des Schleuderrückstandes) und einem Frischproduktumsatz von 0,3 unter sonst gleichen Bedingungen wie oben liessen sich die Asphalte vollständig abbauen, während der Reinkohleabbau, Heuleistung -325° und Vergasung ähnlich waren wie bei geradem Durchgang. Der Asphaltspiegel im Schweröl lag bei etwa 18 %. Die Sumpfbenzinmenge war mit ca. 10 % vom Benzin + Mittelöl geringer als bei Scholvener Sumpfabstreifer. Das Benzin war aromatenreicher als Scholvener Sumpfbenzin (einschliesslich Gasbenzin 45 Gew. % Aromaten). Das Mittelöl war mit nur 1,6 % Phenolen und A.P. - 43 erheblich phenol- und wasserstoffärmer

-2-

453

20 20

Hydrierwerk Scholven A.G.
Gelsenkirchen-Buer.

P/Lu 558. 13.2.42 2

als Scholvener Verflüssigungsmittelöl. Das bei relativ niedriger Abscheidertemperatur (21 mV = 408°) erhaltene Abstreiferschweröl (das zurückgeführt wurde), stellt ein gutes Heisöl von relativ niedriger Viskosität dar.

Bei beiden Fahrweisen wurde die aufzuarbeitende Abschlammmenge durch die 600 atm-Verarbeitung auf wenig mehr als die Hälfte des ursprünglich vorliegenden Abschlammes (bei gleichem Festgehalt) reduziert, da rund 60 % des vorhandenen organischen Festen noch abgebaut werden.

Zur Vermeidung von Störungen in der Aufheizung musste der Schlamm durch Rückführung bzw. Zusatz von Anreiböl verdünnt werden. Bei der gemeinsamen Hydrierung dieses Abschlammes mit größeren Mengen Kohle und 600 atm Anreiböl sind demnach Schwierigkeiten nicht zu erwarten.

Wir hoffen, Ihnen mit diesen Angaben gedient zu haben.

Heil Hitler!

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. I. V. Simon

KCBraun
3/14/47

HYDROGENATION OF LETDOWN

By V. Simon, 13. Feb, 1942

Letter addressed to Scholven, Gelsenkirchen-Buer.

At the request of your Dr. Urban we made some continuous small scale experiments to reduce the asphalt content (Asphaltspiegel) of your 300 atm letdown @ 600 atm H₂ pressure.

The letdown was hydrogenated alone in a straight run with a thruput of 0.7 kg/lit./h @ 25 mV (476°C) with 1% Grude-iron catalyst. Both asphalts and pure coal were still further decomposed more than 50%. At the same time the quantity of heavy oil was reduced very little and the asphalt content in the heavy oil dropped from 18.8 to abt. 8%. The yield of new products to 325°C was barely 0.2 and gasification was 25% of new formation + gasification. At 24 mV (460°C) the asphalt was decomposed almost as much, to 8.5% of the heavy oil, and the middle oil yield was only abt. 0.1.

By recycling the centrifuge oil topped at 325°C, without L.T.C. of the centrifuge residue, and a fresh feed thruput of 0.3 under otherwise equal conditions as above, the asphalts were completely decomposed, while pure coal decomposition, new formation -325°C and gasification were about the same as with a straight run. The asphalt "Spiegel" in the heavy oil was about 10%. The quantity of liquid phase gasoline, at about 10% of gasoline + middle oil, was less than with Scholven liquid phase catchpot product. The gasoline was richer in aromatics than Scholven-liq. ph. gasoline, including light ends 45%/wt. aromatics. The middle oil, with only 1.6% phenols and aniline point -43, was appreciably poorer in phenols and H₂ than Scholven liquefaction middle oil. The catchpot heavy oil (recycled), obtained at a relatively low catchpot temperature (21 mV = 408°C), furnishes a good fuel oil with relatively low viscosity.

With both operating methods the quantity of letdown to be processed was reduced to little more than half of the original letdown (at equal solids content) by the 600 atm processing, because roughly 50% of the organic solids present are further decomposed.

To avoid trouble in preheating, the letdown had to be thinned by recycling or the addition of pasting oil. When hydrogenating this letdown together with considerable quantities of coal and 600 atm pasting oil no difficulties need, therefore, be expected.

454a

L1111-92

T-258

17. Januar 1942. Scha/Le.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

H₂-Verbrauch in Nordstern.

Schappert

Aus der Aktennotiz Nordstern betr. H₂-Verbrauch der
700 at-Anlage Nordstern ist folgendes bemerkenswert:

- 1.) Es wird darin ausgeführt, dass die höhere Löslichkeit bei
700 at den Mehrbedarf von 200 m³/l to Benzin bedinge, evtl.
auch ein reines mech. Überreissen. Aus diesem Grunde habe
man bereits für die siebente Kohlenkammer einen grösseren
Abstreifer (1000 Ø statt 600 Ø) vorgesehen.
Wie aber aus Tabelle 2 zu ersehen ist, beträgt der Mehranfall
an H₂ aber nur rd. 30 m³/l to Benzin, also nur etwa 1/10 des
Fehlers, den man sucht.
- 2.) Beim Wascher stimmen zwar die projektierten und tatsächlichen
Zahlen am besten überein. Trotzdem ist hier rein zahlenmässig
die Möglichkeit an ersten gegeben, dass H₂ mitgerissen wird.
Die Abstreifer sind über 2 Ventile mit dem 100 at Gefäss
verbunden. Sind diese Ventile undicht, ist ein dauernder
Kurzschluss vorhanden, sodass Gas unkontrolliert zum Armgas
abströmt, das natürlich zusammen mit dem über die Entspannungs-
maschinen gehenden gemessen wird.
Die Tatsache, dass einerseits die projektierte und
tatsächliche Wascherabgasmenge übereinstimmen, andererseits
die Vergasung niedriger angegeben wird als projektiert, lässt
den Schluss zu, dass bei der Waschung ein unkontrolliertes
Überströmen stattfindet. Die H₂-Analysen würden Aufklärung
bringen.
- 3.) Ein kleiner Teil (etwa 40 m³/l to Benzin) des Mehrbetrages
könnte auch auf den Abscheider entfallen.
- 4.) Es soll hier auch darauf hingewiesen werden, dass die Schwo-
leroi bisher ausser Betracht gelassen wurde. Der Projektie-
rung wurde eine Ausbeute von 80 % zugrundegelegt, die aber
meines Wissens in Nordstern nicht erreicht wird; sie beträgt
in Scholven im Mittel 74 %.

Eine Schwelausbeute nun, die um 6% geringer ist als
projektiert, macht bei einem Schlenderrückstand von 19,2 to/ h
einen Ölverlust aus von 0,72
Zur Neu-Erzeugung dieser Ölmenge (nur Sumpfphase!)
sind aber 0,72 x 2,000 $\approx 1.400 \text{ m}^3 \text{ H}_2$
erforderlich oder aber
bei einer Stundenerzeugung von 34,2 Benzol : $41 \text{ m}^3/\text{l to Bz.}$

Zusammenfassung:

In dem Bericht wird ausgeführt, dass die Lös-
lichkeit einschl. mech. Überreissen: $200 \text{ m}^3/\text{l to Bz}$
grösser ist als projektiert war.
Davon können auf Abstreifer und Heissabscheider
je etwa $20 - 40 \text{ m}^3$
entfallen.

Da im Wascher ein 2 m hoher Sumpf steht, ist ein mechani-
sches Überreissen schwer denkbar. Dagegen ist ein Kurzschluss-
möglichkeit über einen kleinen Probeabscheider vorhanden.

Eine etwa 6% schlechtere Ausbeute in der Schwelerei be-
dingt einen H_2 -Mehrverbrauch von etwa $40 \text{ m}^3/\text{l to Benzol}$.

gez. Schappert

T-258

Ludwigshafen, den 17. Januar 1942, 10.

Table I.
Consumption
H₂-Verbrauch in Hordstern.

Ausbaustufe	30	
Aviat. Gasoli. Production I-Benzolherstellung	34,2 t/h	
Total C.P. Product	93,2 "	
3. Abstreifer gesamt		
	Triple Stall	Quadruple Stall
	3 fach-Kammer	4 fach-Kammer
C.P. Product / Stall		
" pro Kammer	13,8	17,7 t/h
Feed Gas / Stall		
Ausgangsgas / Kammer	abt. ca. 40 000	50 000 m ³ /h
Abstreifer-Ø		1 000 mm
" " -länge		8 m
Residence time		
Verweilzeit (1/3 gefüllt)	131	105 Sek.
II. Wash oil		225 m ³ /h
Waschöl		
Total Gas		264 000 "
Gesamtgas		
Number of washers		4
Wascher-Anzahl		
Wash oil / Washer		56 m ³ /h
Waschöl / Wascher		
Gas / Washer		66 000 "
Wascher-Ø		1 000 mm
Wascher-Höhe		15 m
" Sump		2 m
III. Abschläm		48,5 t/h
Solids		30 %
Festos		
oil free of solids		34 t/h
feststofflos Öl		
IV. Centrifuge Residue		19,2 t/h
Schleuderrückstand		
Solids		38,0 %
Festos		
oil free of solids		11,9 t/h
feststofflos Öl		
oil loss		20 %
Verlust		
" " "		3,8 t/h

Table 2.
Anlage 2

		Estimated Projektierte	Actual tatsächliche
<i>Werte</i>			
I. Kammern			
✓ 5 Stk 11)			
poor Gas	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.	78	
Arm Gas	" " "		
Rich Gas	" " "	50	
Summe	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.	128	205
H ₂ Content	" " "	40	40
Gehalt an H ₂	" " "	50	80
H ₂	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.		
II. Wäscher			
poor Gas	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.	402	
Arm Gas	" " "		
Rich Gas	" " "	170	
Summe	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.	572	590
H ₂ Content	" " "	45	45
Gehalt an H ₂	" " "	260	270
H ₂	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.		
III. Loddern (Abschlamm)			
poor Gas	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.	62	118
Arm Gas	" " "		
Rich Gas	" " "	70	70
Summe	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.	132	188
H ₂ Content	" " "	42	35
Gehalt an H ₂	" " "		
H ₂	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.		
IV. Schwelerei			
poor Gas	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.	34	
Arm Gas	" " "		
Rich Gas	" " "	60	
Summe	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.	94	
H ₂ Content	" " "	20	
Gehalt an H ₂	" " "		
H ₂	$\frac{3}{1}$ to $\frac{1}{1}$ gasol.		

Hochdruckversuche
 Im 558

13. 2. 1943. No/Pf. ①

Heat of Reaction and H₂-Consumption

By Dr. Donath, Ludw. 13. Feb. 1943.

Wärmetönung und H₂-Verbrauch.

Zurück an
 Vorzimmer Dir. Dr. Fier

A) Mengen je Einheit

1) Liquid Phase
Sumpphase

A) Quantities per Unit

	Wärmetönung, kcal / kg <i>Heat of Reaction</i>	H ₂ -Verbrauch <i>Consumption</i> m ³ /t	
Steinkohle - Bit. Coal <i>(Brown Coal - Leuna)</i>	200 / Brei-Paste	650 / M'öl	1 850 / M'öl
Braunkohle Me <i>Bit. Coal Grude Tar Residue</i>	120 / Brei	550 / "	1 450 / "
St.K. Urteer-Rückstand <i>Br. Coal Tar Residue - Leuna</i>	140 / Einspritzung	400 / "	1 050 / "
Teer Me	50 / "	150 / "	450 / "
Erölrückstand H-arm <i>Patrol. Residue</i>	(100 / ")	270 / "	700 / "
" H-reich	(50 / ")	150 / "	480 / "
2) <u>Vapor Phase</u> <u>Sumpphase</u>			
a) <u>Vorhydrierung</u>			
Steinkohlemittelöl <i>Bit. Coal Mi-oil</i>	350 / "	—	650 / <i>Inject.</i>
Braunkohlemittelöl Me <i>Br. Coal Mi-oil - Leuna</i>	300 / "	—	550 / "
b) <u>6434-Autobenzin</u>			
St.K. Vorhydr. M'öl <i>Bit. Coal. Prehydr. Mi-oil</i>	140 / "	250 / <i>Gasol.</i> Benzin	375 / <i>Gasol.</i> Benzin
Erölrückstand M'öl AP. 40 <i>Br. Coal " "</i>	140 / "	220 / "	370 / "
" " AP. 70 <i>Patrol. Mi-oil</i>	—	300 / "	600 / "
" " AP. 70	—	150 / "	300 / "

B) Quantities per Still
 Mengen je Kammer

	obm Kat. <i>(m³ Cat.)</i>	t Endprod./h <i>Stae</i>	Verbrauch <i>Consumption</i> m ³ H ₂ /Stae	Wärmetönung <i>Heat-Reaction</i> kcal/h
Ammoniak-Kammer <i>Stall</i>	2,2	1,5 - 2	3500 - 4600	1,1-1,5 × 10 ⁶
Methanol-Kammer <i>Stall</i>	3,5	5	14 000 ①	3,5 × 10 ⁶
St.K. Sumpphase <i>Bit. Coal Liq. Phase</i>	54	10	18 500	6 × 10 ⁶
4' Gen, 300 atm <i>Conv.</i>				
Yieldleistung 0,8 t/m ³ /h				
St.K. Vorhydrierung <i>Bit. Coal. Prehydr.</i>	32	22	14 500	8 × 10 ⁶
4' Gen, 300 atm <i>Conv.</i>				
Input 0,7 t/m ³ /h				
St.K. 6434-Benzini- <i>Bit. Coal - Benzination</i>	32	19	7 000	4,5 × 10 ⁶
4' Gen, 300 atm <i>Conv.</i>				
Yieldleistung 0,6 t/m ³ /h				

1) CO + H₂

-ges. Donath-

1007i

T-258
①
62

H₂-Verbrauch
bei Steinkohle-Verflüssigung.

Im Mittel beträgt der H₂-Verbrauch je to Autobenzin in Scholven, also bei 300 atm-Sampfphase:

<u>S-Phase:</u>		<u>Gas-Phase:</u>	
chem.geb.	1750 m ³ ×	chem.geb.	790 m ³
gelöst	220 "	gelöst	45 "
Verlust	50 "	Verlust	30 "
	<u>2020 m³</u>		<u>865 m³</u>

Insgesamt also: chem.geb. 2540 m³
 gelöst 265 "
 Verlust 80 "
2885 m³, 15°C, 735 mm
 oder 2660 m³, 0°C, 760 mm

Beim Grossversuch in Kammer 304, bei dem oberrechtl. Kohle auf Bi + Mi bei 700 atm verflüssigt wurde, ergibt sich (auf Grund der Elementaranalyse des Ölgewinns und der gefundenen Hygase, wenn man die Verluste der Rückstandsaufarbeitung auf das in den Hydrierwerken auftretende Mass reduziert,) je to Autobenzin ein H₂-Verbr. von:

<u>S-Phase:</u>		<u>Gas-Phase:</u>	
chem.geb.	1540 m ³	chem.geb.	670 m ³ (berechn.)
gelöst	490 "	gelöst	45 "
Verlust	100 " (gesch. m. 1% Kohlengas)	Verlust	30 "
	<u>2130 m³</u>		<u>745 m³</u>

Insgesamt also: chem.geb. 2210 m³
 gelöst 535 "
 Verlust 120 "
2875 m³, 15°C, 735 mm
 oder 2640 m³, 0°C, 760 mm.

Der grössere H₂-Verbrauch bei 700 atm durch Lösung wird also durch den geringeren Verbrauch an chem.gebundenem H₂ bei 700 atm infolge niedrigerer Vergasung ~~maximal~~ wettgemacht.

19512

T-258

Hochdruckversuche Lu
Lu 558

10.11.1941. Wch. 4

consumption
H₂ - Verbrauch
in Bit. Coal Liquefaction to Auto Gasoline
bei Steinkohle-Verflüssigung Gelsen-
bergkohl auf Autobenzin.
at Gelsenberg.
Ludw. 10. Nov. 1941

Grundlage: Abbau 96% (Vergasung 22,5% / verf. Ölgew. + Verg.)
(H₂ gelöst, in S^o phase, 62,7% v. verg. KW (Brief
vom 28.1.41) 86% C) 11 H disp. des Ölgewinns.
m.C der S-Phase Verg. 1,9.
1,8% C als CO und 1,2% C als CO₂.

Der H₂-Verbrauch beträgt dann je t Autobenzin:

Sumpk-Phase: 700 Atm.

Gas-Phase: 100 Atm.

chem. geb. 1420 m³
gelöst 470 "
Verlust 75 "

1965 m³

chem. geb. 730 m³
gelöst 55 "
Verlust 35 "

820 m³

Insgesamt:

chem. geb. 2150 m³
gelöst 525 "
Verlust 110 "

2785 m³ @ 15°C, 735 mm

795241

4618

Hochdruckversuchs Ln
Ln 558

7-258
①
2.12.1941. Vsh.

not translated.
See T-258 (later data)

Wasserstoff-Verbrauch,
in Scholven und Gelsenberg.

(Rote Werte für I-Bi)

Bilanz vom:	Scholven: 300 Atm.			Gelsenberg:
	9.5.35 Ungünstiger Fall	9.5.35 Günstiger Fall	1.12.41 nach Angaben Scholven ¹⁾	19.12.38
<u>S-Phase:</u>				
Abbau	94	95	92,4	96
Vergasung	24	24	23	24
Gasphase	nur 5058	nur 5058	5058/6434	5058/6434
Endprodukt	Autob1	Autob2	Autob1	Autob2
<u>H₂-Verbrauch:</u>				
S-Ph. m ³ /h RK	1035	1020	1055 ²⁾	1145
G-Ph. m ³ /h RK	350	430	420	499
Ges. H ₂ -Verbr. m ³ /h RK	1425	1500	1475	1634
S-Ph. m ³ /h Benzol	1990	2760	2950	2955
G-Ph. m ³ /h Benzol	750	740	80	835
Ges. H ₂ -Verbr. m ³ /h Benzol	2740	2695	2740	2990

1) Abbau 92,4
Vorg 25%
S-Ph Verlust auf HD Ölgew. 12,9%
2) Angabe Scholven 1055-1110 m³ H₂

462

Tabelle 1

Tabelle 1

Luftleitkosten 700 stm K.Fh. (Hsch Bericht v. 11.3. und 21.5.37)
Zahlen Gelsenberg (Meyl 4.5.40)

	Kohlenstreifer			Wäsche	
	Abschlamm	700-50	50-1	700-50	50-1
H ₂	0,091 0,06	0,04 0,08	0,03 0,38	0,06 0,097	0,1 0,11
CO	0,08 0,103	0,043 0,085	0,09 0,205	0,097 0,107	0,16 0,18
H ₂	0,73 0,55	0,13 0,6	3,45 2,7	0,058 1,3	0,66 14,7
H ₂	0,16 0,182	0,25 0,16	0,43 0,47	0,23 0,305	0,5 0,49
CH ₄	0,30 0,197	0,35 0,35	2,23 1,22	0,6 0,701	3,2 3,03
C ₂ H ₆	0,32 0,114	0,63 0,72	4,56 6,36	1,2 1,78	12,9 11,5
C ₄ H ₁₀	0,28 0,474	2,0 2,24	35,0 3,45	3,5 1,72	30,0 -

463

Tabelle 2

S.Fh. Abgang f. Gelsenberg. Ber. in vom 21.5.1937 (I.G.G.Bh)

Zabelle 2

S.Fh. Abgabe f. Galandern. Per. In von 21.2.1937 (I.O.ohn)

geändert 8.3.40

	Abschlaes Gas		Arbeits- Abstr. Gas		Wanohor- Gas XI	Abstr. Gas II	Reichgas Wanohor- Gas XII		Wanohor- Gas XV	Preisabgabe	Erlaag/ Ausgang
	I	II	I	II			III	IV			
Druck	605 → 1 700 → 1	660 → 1 700 → 50	657 → 40 700 → 50	40 → 40 50 → 10	40 → 40 50 → 10	40 → 1 50 → 1	10 → 1 10 → 1	10 → 1 10 → 1	1 → 0,1 1 → 0,1	1070	4750/3376 6700
chw/s Reinkoble	39 0,94	30,6 1,15 1,26	138,2 4,3 3,1	31,1 1,3 3,1	31,1 1,3 3,1	15,9 1,15 1,26	28,0 1,15 1,26	28,0 1,15 1,26	28,0 1,15 1,1		
Gas Vol. f.	61,9 59,1 5,0 11,0 5,5 1,5 1,1	74,6 69,1 20,1 24,0 3,6 7,0 0,5	20,0 59,0 10,6 20,5 6,2 1,6 0,4	24,3 1,2 32,7 28,3 4,5 1,6	24,3 1,2 32,7 28,3 4,5 1,6	20,7 2,9 18,9 22,0 22,0 11,9 6,3	1,3 0,7 9,4 36,6 31,0 11,2 3,0	6,5 1,3 0,4 0,4 12,6 39,1 36,0 0,1	0,1 0,1 0,4 12,6 39,1 36,0 0,1	21,4 21,4 0,2	21,4 21,4 0,2
chw/s Reinkoble H2	24 4 2 1 0,4	45 7,4 4,1 0,5 0,1	24,6 20,3 0,3 2,2 0,3	7,6 20,3 7,2 2,4 0,5	7,6 20,3 7,2 2,4 0,5	1,7 3,0 3,5 3,5 3,9	0,6 4,4 27,2 33,0 5,2	4,9 6,4 2,5 2,7 9,7	0,1 0,1 3,5 10,9 9,7	357,5 54,4 42,7 39,0 28,3	200,4 8,6 50,7 34,4 14,4 481,3
chw/s Reinkoble C1											
chw/s Reinkoble C2											
chw/s Reinkoble C3											
chw/s Reinkoble C4											
chw/s Reinkoble C5											

Tabelle 3

Nach Tabelle 1 erhält man folgende Zahlen für die Hyabgase:

	<u>Rechnung Lu</u>	<u>Gelsenk. 22.</u>
Je 1 Reinkohle	<i>Je 1 t Anthrazit f = 1,07</i>	<i>f = 1,17</i>
ohne H ₂ gelöst	137,5 <i>230</i>	300,4 <i>570</i>
Hg C als C ₁	27,2	41,3
C ₂	42,7	50,7
C ₃	52,5	51,3
C ₄	76,6	26,8
Summe	159,0 <i>265</i>	170,2 <i>291</i>
% C im Gas/C in Reinkohle (83% C)	19%	20,5%
berechnete Hg-Löslichkeit l/kg Waschöl n.stm	0,055	0,097

not translated

Hochdruckversuche Lu Ser T-258 28.11.1941. Wch. 4
Lu 558

H₂-Verbrauch in Scholven.

Von Herrn Dipl.-Ing. Schlüter, Scholven, wurden uns Ende November 1941 fernmündlich die in beiliegender Rechnung in () aufgeführten Angaben gemacht, auf Grund deren der theoretische H₂-Verbrauch der S-Phase berechnet wurde.

Die Rechnung ergibt einen H₂-Verbrauch in der S-Phase je to RK von 937 m³; der tatsächliche Verbrauch beträgt dagegen 1055-1110 m³ H₂.

Somit beträgt der ungeklärte H₂-Verbrauch 118-173 m³ H₂ je to RK. Nimmt man für die Weiterverarbeitung auf Autobenzin die normalen Daten der G-Phase wie 3% Vergasung in Vorhydrierung und 8% Vergasung in Benzinierungsstufe, sowie Benzinkonzentration in Vorhydrierungs-Abstreifer 40% an, so ergibt sich ein Gesamt-H₂-Verbrauch je to Autobenzin von 2652 m³ H₂.

Ein Vergleich mit Gelsenberg¹⁾ ergibt:

je to Autobenzin

<u>Gelsenberg</u>		<u>Scholven</u>	
<u>S-Phase:</u>			
chem. geb.	1420 m ³ H ₂	1370 m ³ H ₂	
gelöst	470 " "	310 " "	hiervon 80 m ³
Verlust 1%	75 " "	40 " "	d. Entap. vor-
	1965 m ³ H ₂	1720 m ³ H ₂	loren.
		0,5%	
<u>G-Phase:</u>			
chem. geb.	730 m ³ H ₂	842 m ³ H ₂	
gelöst	55 " "	55 " "	
Verlust	35 " "	35 " "	
	820 m ³ H ₂	932 m ³ H ₂	
<u>Summe:</u>			
chem. geb.	2150 m ³ H ₂	2212 m ³ H ₂	
gelöst	525 " "	365 " "	
Verlust	110 " "	75 " "	
	2785 m ³ H ₂	2652 m ³ H ₂	

Bilanz für Schmelzen II

nach Telef. Angaben v. D'ing. Schlüter ()
vom November 1941.

Analyse der Kohle:

79,2% C
5,3% H₂
1,24% N₂
0,85% S
0,64% Cl₂
8,65% O₂
4,1% Asche
99,98%

1000 kg RK 82,5% C, 4,9 H disp.

762 kg C abgebaut (Abbau 92,4%)
175 kg verg. C² (m. C ca. 1,8; 168 kg Cals KW;
2-3 kg C als CO+CO₂)
= 2,6% Verg./Bi+Mi+Verg.

676 kg HD-Ölgevin (86% C; Verteilung 19,4% -155°;
67,8% -340°; 12,8% >340°)
(639 kg HD-Ölgevin je to TK_{1,3}
mit 4,1% Asche)

131 kg Bi -155°
(83,5% C; 13,8 H
disp.)

458 kg Mittelöl -340° =
(86,4% C; 8,65 H disp.)

589 kg verf. Öl-
gew.

87 kg S²öl (Zur Deckung d. Ru²standaufarb'verluste)
(91,5% C; 6,74 H disp.)

H₂-Verbrauch:

chem. 746 m³ H₂/t RK
gel. 169 " " "
Verl. 22 " " "

oder

1370 m³ H₂/t Autobl (S-Phase)
310 " " " "
40 " " " "

957 m³ H₂/t RK

1720 m³ H₂/t Autobenzin

1055 = 1110 m³ H₂ je t RK

Bei Annahme von 3% Vergasung/Bi+Mi+Verg. i. Vorhydr. u. 8% Verg./Bi+Verg.
in Benz. u. 40% Konz. S. Vorhydr. errechnet sich eine Ausbeute von 543
kg Autobenzin je to RK und ein H₂-Verbrauch von:

Vorhydr.: chem. 338 m³ H₂/t RK = 620 m³ je to Autobl
gel. 12 " " " = 22 " " "
Verl. 14 " " " = 25 " " "
364 m³ H₂/t RK = 667 m³ je t Autobl

Benz.: chem. 121 m³ H₂/t RK = 222 m³ je t Autobl
gel. 18 " " " = 85 " " "
Verl. 5 " " " = 10 " " "
144 m³ H₂/t RK = 265 m³ je t Autobl

Gesamt: chem. 2212 m³ H₂/t Autobl
gel. 365 " " " "
Verl. 78 " " " "
2652 m³ H₂/to Autobl

Fussnoten zu S.1:

- 1) Bei nur 168 kg C als KW + 3 kg C als CO und CO₂ ergibt sich ein zu hoher Ölgewinn. Die Vergasung wurde daher mit 175 kg C als KW, CO und CO₂ angenommen. Diese Vergasung entspr. 23% auf abgeb. C oder 25,6% auf verf. Ölgewinn (Bf + Mf + Verg.). Daraus ergibt sich der geforderte HD-Ölgewinn von 639 kg/* TK_{1,3} mit 4,1% Asche, oder 676 kg/* RK.
- 2) Geldst. 1,25 m³, Rest H₂-Verlust dch. Entspannung (Gasmengen und H₂-Gehalt wurden genannt).
- 3) 0,5% von 4500 m³ Kreislaufgas.

192

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

H₂-Bedarf Gelsenberg.

H₂-Verluste durch Lösung.

Smith

Zur Aufklärung des Einflusses der Löslichkeitswerte, die jetzt in Gelsenberg gefunden werden (Ber.Dr.Regel v.4.5.40) gegenüber den von Lu (Rechnung vom 21.5.1937, No.35 231) eingesetzten Werten, wurde ein Gasschema für die Bilanz von Lu auch mit den Löslichkeitswerten von Gelsenberg überschlägig berechnet (vgl. Anlage 1). Das Ergebnis der Rechnung und den Vergleich enthält das abgekürzte Fließschema Anlage 2. Kurz ist es folgendes:

(15° -735 mm cbm)	H ₂ -Gehalt Abstreifer Ausgang	cbm H ₂ gelöst		gegen 1.) H ₂ -Mehr- verbr. je t L-Bi dch. Lö- sung in S-Phase
		je t Reinkohle	je t L-Bi	
1) Projektierung Lu 21.5.37	78,1%	149	285	≡ 0
2) Dto., aber Löslichkeiten Gelsenberg v.8.3.40	≡ 78,1%	199	380	95
3) Dto. nur H ₂ -Löslichkeit f. Waschl 0,085 gemäss Angabe Gelsenberg v.17.9.40	≡ 78,1%	176	335	50
4) Gelsenberg effektiv 8.3.40=Ber.Regel v.4.5.40	81,9%	300	570	285

Der Mehrverbrauch durch Lösung in S'phase von 2 bzw. 3 gegen 1 von 50-100 cbm/t ^{L-Bi} ist durch die von Lu zu niedrig angenommene Wasserstofflöslichkeit bedingt. Der Mehrverbrauch für Lösung von 4 gegen 2 in Höhe von 570-380 = 190 cbm/t L-Bi beruht auf:

192351

no

Hochdruckversuche Lu
Lu 558

18.1.1942. Wch. 2

T-258

(2)

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

H₂-Bedarf Gelsenberg.

H₂-Verluste durch Lösung.

sonst

Zur Aufklärung des Einflusses der Löslichkeitswerte, die jetzt in Gelsenberg gefunden werden (Ber. Dr. Regel v. 4.5.40) gegenüber den von Lu (Rechnung vom 21.5.1937, No. 35 231) eingesetzten Werten, wurde ein Gasschema für die Bilanz von Lu auch mit den Löslichkeitswerten von Gelsenberg überschlägig berechnet (vgl. Anlage 1). Das Ergebnis der Rechnung und den Vergleich enthält das abgekürzte Fließschema Anlage 2. Kurz ist es folgendes:

	H ₂ -Gehalt Abstreifer Ausgang	cbm H ₂ gelöst		gegen 1.) H ₂ -Mehr- verbr. je t L-Bi dch. Lö- sung in S-Phase
		je t Reinkohle	je t L-Bi	
(15° - 735 mm cbm)				
1) Projektierung Lu 21.5.37	78,1%	149	285	≡ 0
2) Dto., aber Löslichkeiten Gelsenberg v. 8.3.40	≡ 78,1%	199	380	95
3) Dto. nur H ₂ -Löslichkeit f. Waschl. 0,085 gemäss Angabe Gelsenberg v. 17.9.40	≡ 78,1%	176	335	50
4) Gelsenberg effektiv 8.3.40 = Ber. Regel v. 4.5.40	81,9%	300	570	285

Der Mehrverbrauch durch Lösung in S-Phase von 2 bzw. 3 gegen 1 von 50-100 cbm/t ist durch die von Lu zu niedrig angenommene Wasserstofflöslichkeit bedingt. Der Mehrverbrauch für Lösung von 4 gegen 2 in Höhe von 570-380 = 190 cbm/t L-Bi beruht auf:

79235

469

- 1) höherem Methangehalt der Sumpfphase-Vergasung (entsprechend ca.60 cbm)
- 2) höherem H₂-Gehalt des Kreislaufgases mit demgemäss höherem Waschölverbrauch, (entsprechend ca.115 cbm)
- 3) niedrigerem Wasserstoffgehalt des Frischgases (97,4 gegen 97,7% entsprechend ca.15 cbm).

In der Aktennotiz-6592 vom 6.1.42 von Gelsenberg sind S.1 demgegenüber je t L-Benzin Lösungsverluste von 333 ^{cbm}¹⁾ nach Projektierung Lu angegeben. Die effektiven Lösungsverluste sind nach S.3 unten um 50% höher. 50% von 333 cbm sind 167 cbm, während als Mehrverbrauch S.3 unten 200 cbm genannt werden. Die Lösungsverluste in der Sumpfphase sind demnach effektiv 500-533 cbm/t, liegen also unter dem Wert von Gelsenberg von 8.3.40 (s.oben unter 4)). Eine Unterteilung dieser Verluste ist mangels jeder Einzelangabe nicht möglich.-

Quart.

Anlagen.

1) Diese Zahl stammt anscheinend aus einer mir nicht bekannten späteren Rechnung für 24 statt 21,5% S-Phase-Vergasung.

*Note - Put in 22d. Sheet
TABLE 3.
(in Balance)*

Note - Put in Std. Sheet

Table 1

TABLE 3.

(on Balance)
Gas Balance based on Ludw. Estimation and Gelsenberg Gas Solubilities of 8. March, 1940
Gasbilanz nach Bilanz aus Projektierung Lu und Gaslöslichkeiten von
Geisenberg vom 8.3.1940.

	Dissolved in 0.54 t Letdamm oil		Dissolved in 1.26 t C.P. Prod.		im Kreislaufgas in 2.6 m ³ nach Abstreifer after catch pot		Washed in 2.6 m ³ Wash oil		Total dis- solved based on Lu balance.	
	lösli. in Abschl. öl Solubility C.P. Prod. Ltr/kg atm	lösli. in Abschl. öl Solubility C.P. Prod. Ltr/kg atm	in 1.26 t Abstr. gelöst cbm m ³	in 2.6 t Kreislaufgas Abstreifer after catch pot cbm m ³	im Kreislaufgas in 2.6 m ³ nach Abstreifer after catch pot atm	Washed in 1.2, 6 m ³ Wash- öl gelöst Solubility Wash oil Ltr/kg atm	Washed in 1.2, 6 m ³ Wash- öl gelöst Solubility Wash oil Ltr/kg atm	Insges. i. Abschl. u. nach Bilanz Lu cbm m ³	Insges. i. Abschl. u. nach Bilanz Lu cbm m ³	Total dissolved based on Lu balance.
H ₂	0,06	0,08	52	3105	516	0,097	130	199	149	
CO+H ₂	0,18	0,10	18	370	611	0,11	17	31	25	84
C ₁	0,182	0,16	10	290	48	0,305	38	53	59	
C ₂	0,197	0,35	7	120	20	0,701	37	46	46	
C ₃	0,114	0,72	9	68	11	1,18	34	43	38	104
C ₄	0,474	2,31	12	24	4	1,72	18	31	20	
Total			98	3977	660		274	403	337	
50 H ₂ in H ₂ based gas balance on gas to 188 m ³ Lettete inerts.								51%	44%	

T-258

T-258
②

Anlage 2

Table 4.
Gelsenberg Gas Diagram.
Gasschema Gelsenberg.

Nach Projektierung Lu v. 21.5.37, dto. umgerechnet
mit Löslichkeiten Gelsenberg v. 8.3.40 und Angabe
Gelsenberg v. 8.3.40

Products from Converter
Produkte vom
Ofen

Lu Estimate
of 21 May 1937
Projektierung
Lu
21.5.37

Lu Estimate
recalculated with
Gelsenberg solubilities
dto. umgerech-
net m. Lösli-
Gelsenberg

Gelsenberg
actual
of 8. March 1940
Gelsenberg
effektiv
vom 8.3.40

<p>Latdown Gas Abschlaggas</p>	$\frac{m^3}{cbm}$ 38	31	40
	$\frac{m^3}{cbm}$ H ₂ 26	17	25
	% H ₂ 69	55	63
<p>Catch-Pod Gas Abstreifergas</p>	$\frac{m^3}{cbm}$ 50	98	80
	$\frac{m^3}{cbm}$ H ₂ 25	52	51
	% H ₂ 50	53	64
<p>Washer Gas Waschergas</p>	$\frac{m^3}{cbm}$ 262	274	400
	$\frac{m^3}{cbm}$ H ₂ 98	130	225
	% H ₂ 37,5	47,5	56,5
<p>Circulating Gas Kreislaufgas</p>	% H ₂ 78,1	78,1	81,9

Hochdruckversuche Lu
Lu 558

7-258
(2)
11.11.1941. Web. 2

Material contained in Dr. Donath's report of
18.11.1942

H₂-Verluste durch Lösung bei Gelsenberg.

Anl. Tabelle 1 enthält die für die Gasrechnungen für Gelsenberg vom 11.3. und 21.5.37 zu Grunde gelegten Zahlen und von Dr. Regel von Gelsenberg am 4.5.40 mitgebrachte Zahlen. Die Löslichkeiten stimmen gut überein bis auf die Diskrepanz für die H₂-Löslichkeit in Waschöl, die 1937 auf Grund von statischen Versuchen zu niedrig eingesetzt wurde.

Tabelle 2 enthält die Hygasungen und Analysen nach Vorausrechnung und effektivem Stand Gelsenberg vom 8.3.40. Nach letzteren Daten ist die H₂-Löslichkeit in Waschöl in Übereinstimmung mit der Angabe Gelsenberg vom 4.5.40 0,097, während von Lu 1937 mit 0,06 ltr./kg n.stm gerechnet wurde.

Mit den Löslichkeiten von 0,055 bzw. 0,097 errechnen sich für 3,1 t Waschöl H₂-Verluste durch Lösung darin von 90,8 bzw. 160 cbm je t Reinkohle. Der falsche Löslichkeitswert bedingt also Mehrverluste von 69 cbm/t Reinkohle = 115 cbm/t Autobenzin. Die Verluste durch Lösung in Waschöl in Gelsenberg betragen 224,7 cbm/t Reinkohle, liegen also um 64 cbm je t Reinkohle = 105 cbm/t Autobenzin höher. Diese Mehrverluste haben wahrscheinlich als Ursache (vgl. auch Tabelle 3) den höheren Waschölverbrauch, der bedingt ist durch

- a) höhere Vergasung,
- b) mehr Ethan im Gas,
- c) höheren H₂-Gehalt im Kreislaufgas (81,9% statt 78,1% in der Rechnung)
- d) niedrigeren H₂-Gehalt des Frischgases (97,4% statt 97,7% in der Rechnung)

473

79/2/41

% H₂ of total dissolved
in wash oil contained in

Tolle 5.

T-258

Solubility in Liquid Phase Wash Oil
Löslichkeit in Sumpphase-Waschöl

Solubilities by H₂-content

8 March 20. LV Estimate

Löslichkeiten nach at catchpot outlet	Gelsenberg (85,40)		Projekt. Lu.
H ₂ -Gehalt Abstr. Ausgang	78,1 %	81,9 %	78,1 %
cm ³ Washöl / t ^{Pure Gas} Rein Gas	2,6	4,3	3,1
In 1 cbm Washöl gelöst Dissolved in 1 m ³ Wash oil			
cm ³ Gas	101,4	81,5	81,0
cm ³ H ₂	50,0	52,2	31,6
Liberated in expansion from 700 Rein Entspannen von 700 auf 300 atm entsprechen to 300 atm.			
cm ³ Gas	24	26,8	10,4
cm ³ H ₂	20	22	8,2
% H ₂ vom insgesamt im Wasch- öl gelösten in 300 atm Ent- spannungsgas	40	43	26
300 atm ^{Expansion Gas} Entspannungs-gas - % H ₂	62,7	63,8	78,5
% N ₂ + CO	7,0	5,9	10,4
% CH ₄	3,4	9,0	9,4
Static gas solubility Stat. Gaslöslichkeit 1/l atm			
H ₂	0,12		0,1
N ₂ + CO	0,18		0,16
CH ₄	0,49		0,5
C ₂ H ₆	3,03		3,2
C ₃ H ₈	11,5		12,9
C ₄ H ₁₀	50		50

% H₂ of total dissolved
in wash oil contained in
300 atm. expansion gas.

Hochdruckversuche
Su 558.

23. Januar 1942. Do/Le.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pfler

H₂-Rückgewinnung durch Entspannung
von 700 auf 300 atm.

Mit den Löslichkeitswerten von Gelsenberg und der Projektierung Lu wurde die Menge H₂ berechnet, die beim Entspannen des Waschöls von 700 auf 300 atm. frei wird. Die Zahlen enthält die Anlage. Unter überschlägiger Berechnung des im Abstreifer gelöststen Gases ergeben sich mit den Löslichkeitswerten von Gelsenberg je 1 t I-Benzin folgende Zahlen.

% H ₂ in Kreislaufgas Abstr. Anagg.	78,1 %	81,9 %
cbm H ₂ gelöst in Sumpffphase je t I-Benzin	350	510
Beim Entspannen von 700 auf 300 atm werden frei		
cbm Gas	160	250
Darin cbm H ₂	130	210
% H ₂	82,7	83,8
% H ₂ + CO	7,0	5,9
% CH ₄	8,4	9,0

Die bei 300 atm freiwerdende H₂-Menge ist demnach mit 130 - 210 cbm/t I-Benzin beträchtlich, jedoch ist für eine Verwendung als Frischgas der Wasserstoffgehalt mit 83 % niedrig.

Die Entspannung auf 50 atm und die Gewinnung aus dem Anlagengas nach Lindas dürfte demnach vorteilhafter sein.

gez. Donath.

425

K. C. BRAUN
3/7/47

HYDROGEN CONSUMPTION,
LOSS IN SOLUTION AND RECOVERY IN EXPANSION
(SEE ALSO T-260 and T-261)

H₂-Consumption at Nordstern.

By D. I. Schappert, Ludwigshafen, 17, Jan., 1942.

Nordstern records on H₂ consumption of the 700 atm. plant disclose the following interesting information:

1.) They indicate that the greater solubility of 700 atm. causes an additional requirement of 200 m³/t of gasoline, or possibly a purely mechanical overflow. For this reason they have already provided a larger catchpot, 1000mm ϕ instead of 600mm ϕ , for the seventh coal stall. But, as shown in Table 2, the additional H₂ given off is only about 30 m³/t gasoline, or only 1/10 of the deficiency sought.

2.) To be sure, the estimated best agree with the actual figures in washing. Nevertheless, these figures indicate the possibility of H₂ being carried over. The catchpots are connected to the 100 atm. vessel by 2 valves. If these valves leak, there is a constant short circuit, so that gas flows uncontrolled to the poor gas, which of course, is measured together with that drawn off by the expansion machines.

The fact that the estimated agrees with the actual washer off-gas, on the one hand, and the indicated gasification is lower than the estimated, on the other, leads to the conclusion that gas is carried over uncontrolled in washing. The H₂-analysis would show that.

3.) A small part of the excess, about 40 m³/t gasoline, could also originate in the catchpot.

4.) It should also be pointed out here, that the L.T.C. (Schwelerei) has so far been disregarded. The estimate was based on a yield (Ausbeute) of 80%, which, however is not obtained in Nordstern, to my knowledge. The average yield in Schölyen is 74%.

Now, an L.T.C. yield 6% below the estimated means an oil loss of 0.72 t/h with a centrifuge residue of 19.2 t/h. But to reproduce this quantity of oil, in the liquid phase only, requires 0.72 x 2000 = about 1400 m³ H₂, or 41 m³/t gasoline with an hourly production of 34.2 t of gasoline.

Summary:

It is reported that the solubility, including mechanical carryover, is greater by 200 m³/t of gasoline than estimated. Of this amount, about 20-40 m³ each may originate in the catchpot product and the hot catchpot.

475a

Since there is a sump 2 m deep in the washer, a mechanical carry-over is hard to conceive. However, the possibility of a short circuit over a small sampling catchpot exists.

An L.T.C. yield of 6% less requires an added H_2 -consumption of about 40 m³/t of gasoline.

475 L

I.

II.

III

IV.

H₂ CONSUMPTION IN NORDSTERN

Aviation Gasoline Production	34.2 t/h	
I. Total C.P. Product	93.2 t/h	
	<u>Triple Stall</u>	<u>Quadruple Stall</u>
C.P. Product/Stall	15.3	17.7 t/h
Feed Gas/Stall	abt. 40 000	50 000 m ³ /h
Catch Pot Ø		1 000 mm
Catch Pot Length		6 m
Residence time (1/3 full)	131	105 Sec.
II. Wash Oil		225 m ³ /h
Total Gas		264 000 m ³ /h
Number of Washers		4
Wash Oil/Washer		56 m ³ /h
Gas/Washer		66 000 m ³ /h
Washer-Ø		1 000 mm
Washer Height		15 m
Washer Sump		2 m
III. Letdown		48.5 t/h
Solids		50 %
Oil free of solids		34 t/h
IV. Centrifuge Residue		19.2 t/h
Solids		38.0 %
Oil free of solids		11.9 t/h
Oil loss		20 %
Oil loss		3.8 t/h

475 c

TABLE 2

			<u>Estimated</u>	<u>Actual</u>
I. Stall				
Poor Gas	m ³ /t gasoline		78	
Rich Gas	m ³ /t gasoline		50	
Total	m ³ /t gasoline		128	205
H ₂ Content	%		40	40
H ₂	m ³ /t gasoline		50	80
II. Washer				
Poor Gas	m ³ /t gasoline		402	
Rich Gas	m ³ /t gasoline		170	
Total	m ³ /t gasoline		572	590
H ₂ Content	%		45	45
H ₂	m ³ /t gasoline		260	270
III. Letdown (Abschlamm)				
Total Gas	m ³ /t gasoline		62	118
H ₂ Content	%		70	70
H ₂	m ³ /t gasoline		42	85
IV. L.T.C. (Schwefelerei)				
Total Gas	m ³ /t gasoline		34	
H ₂ Content	%		60	
H ₂	m ³ /t gasoline		20	

475 d

H₂-CONSUMPTION IN BIT. COAL LIQUEFACTION TOAUTO GASOLINE AT GELSENBERG

Ludwigshafen, 10 Nov. 1941

Basis: Conversion (Abbau) 96%,
 gasification 22.5%, based on oil recovery + gasification
 H₂ dissolved in liquid phase 62.7% of gasified hydrocarbon,
 86% C, 11 H available/100 C in oil recovery,
 mean C of liquid phase gasification 1.9, 1.8% C as CO and
 1.2% as CO₂.

Then the H₂-consumption/t auto gasoline=

Liquid Phase: 700 atm.

Chemically bound, 1420 m³
 Dissolved, 470 m³
 Loss, 75 m³

Total 1965 m³

Vapor Phase: 300 atm.

Chemically bound 750 m³
 Dissolved, 55 m³
 Loss, 35 m³

Total 820 m³

Total

Chemically bound, 2150 m³
 Dissolved, 525 m³
 Loss, 110 m³

Total 2785 m³ @ 15° C & 735 mm

475e

H₂-CONSUMPTION IN BIT. COAL LIQUEFACTION TO
AUTO GASOLINE IN SCHOLVEN.

Ludwigshafen, 10 November, 1941

<u>Liquid Phase: 300 Atm.</u>		<u>Vapor Phase: 300 atm.</u>	
Chemically bound,	1750 m ³	Chemically bound,	790 m ³
Dissolved,	220 m ³	Dissolved,	45 m ³
Loss,	50 m ³	Loss,	30 m ³
Total	<u>2020 m³</u>	Total	<u>865 m³</u>

<u>TOTAL</u>	
Chemically bound,	2540 m ³
Dissolved,	265 m ³
Loss,	80 m ³
Total	<u>2885 m³ @ 15°C & 735 mm.</u>
	or 2660 m ³ @ 0°C & 760 mm

In large scale experiments in Stall 804, in which Upper Silesian coal was liquified to gasoline + middle oil @ 700 atm, the following quantities of H₂ per ton of auto gasoline were consumed, based on the elementary analysis of the oil recovery and the bygases obtained, if the losses in residues processing are reduced to the same scale used in the hydrogenation works:

<u>Liquid Phase:</u>		<u>Vapor Phase:</u>	
Chemically bound,	1540 m ³	Chemically bound,	670 m ³ (Calcu!)
Dissolved,	490 m ³	Dissolved,	45 m ³ "
Loss, gas, (estim. 1% of circ.)	100 m ³	Loss,	30 m ³ "
Total	<u>2130 m³</u>	Total	<u>745 m³</u>

475 f

TOTAL

Chemically bound,	2210 m ³
Dissolved,	535 m ³
Loss,	130 m ³
Total	2875 m ³ @ 15°C & 735 mm
	or 2640 Nm ³ @ 0°C & 760 mm.

The larger H₂ consumption by dissolution @ 700 atm is, therefore, counter balanced by the smaller consumption of chemically bound H₂ @ 700 atm, because of lower gasification.

HEAT OF REACTION AND H₂-CONSUMPTION

By Dr. Donath, Ludwigshafen, 13 Feb. 1943

A) Quantities per Unit

	Heat of Reaction kcal / kg		H ₂ -Consumption m ³ /t
1) <u>Liquid Phase</u>			
Bituminous Coal	200/Paste	650/M-Oil	1 850/M-Oil
Brown Coal-Leuna	120/Paste	550/M-Oil	1 450/M-Oil
Bit. Coal Crude Tar Residue	140/Injection	400/M-Oil	1 050/M-Oil
Brown Coal Tar Residue-Leuna	50/Injection	150/M-Oil	450/M-Oil
Petrol. Residue, H-poor	(100/Injection	270/M-Oil	700/M-Oil
Petrol. Residue, H-rich	(50/Injection	150/M-Oil	480/M-Oil
2) <u>Vapor Phase</u>			
a) <u>Prehydrogenation</u>			
Bit. Coal Mi-Oil	350/Injection	--	650/Injection
Br. Coal Mi-Oil-Leuna	300/Injection	--	550/Injection
b) <u>6434 Auto-Gasol.</u>			
Bit. Coal Prehydr. Mi-Oil	140/Injection	230/Gasoline	375/Gasoline
Br. Coal Prehydro. Mi-Oil	140/Injection	220/Gasoline	370/Gasoline
Petrol Mi-Oil, AP. 40	--	300/Gasoline	600/Gasoline
Petrol Mi-Oil, AP. 70	--	450/Gasoline	300/Gasoline

475 h

B) Quantities per Stall

	m ³ Cat.	t Endprod./h	Consumption m ³ H ₂ /h	Heat-Reaction kcal/h
Ammonia Stall	2.2	1.5 - 2	3500-4600	1.1-1.5 10 ⁶
Methanol Stall	3.5	5	14 000 (1)	3.5 10 ⁶
Bit. Coal Liq. Phase 4 Conv. 300 atm. Yield 0.18 t/m ³ /h	54	10	18 500	6 10 ⁶
Bit. Coal Prehydr. 4 Conv. 300 atm Input 0.7 t/m ³ /h	32	22	14 500	8 10 ⁶
Bit. Coal 6434 Benzina- tion 4 Conv. 300 atm Yield 0.5 t/m ³ /h	32	19	7 000	4.5 10 ⁶

(1) CO + H₂

H₂-REQUIREMENT IN GELSENBERG
AND H₂-LOSS IN SOLUTION

By Dr. Donath, Ludwigshafen, 18 Jan. 1942

In order to clarify the influence of the solubility values presently found in Gelsenberg compared to those used by Ludwigshafen, a gas balance was also calculated with Gelsenberg solubility values, see Table 3. The results of the calculation and the comparison are given in the condensed flow diagram, Table 4. In short, it is as follows:

	H ₂ Content Catch Pot Outlet	m ³ H ₂ Dissolved		Addit. H ₂ pr. t aviat. gasol. by solu- in liq. phase compared to 1)
		Pr. ton Pure Coal	Pr. ton Aviat. Gasol.	
(15 ⁰ -735 mm/m ³)				
1) In Estimate 21 May 1, 1937	78.1%	149	285	0
2) Ditto with Gelsenberg Solu- bilities, Mar. 8, 1940	78.1%	199	380	95
3) Ditto with H ₂ solubility for Wash Oil 0.085 from Gelsenberg Report, Sept 17, 1940	78.1%	176	335	50
4) Gelsenberg act- ual of Mar. 8, 1940	81.9%	300	570	285

The additional consumption by solution in the liquid phase of 2) or 3) compared to 1) of 50-100 m³/t aviation gasoline is due to the too low H₂-solubility assumed by Ludwigshafen. The additional consumption by solution of 4) against 2) of 570-380 = 190 m³/t aviation gasoline is based on:

475 7

- 1) higher methane-content of liquid phase gasification (equal to about 60 m³),
- 2) higher H₂-content of circulating gas (81.9 against 78.1), with correspondingly higher wash oil consumption (equal to about 115 m³),
- 3) lower H₂-content of make-up gas, (97.7% against 97.7%, equal to about 15 m³).

Gelsenberg Report 6592 of the 6, Jan. 1942, page 1, by comparison, shows solution losses of 333 m³/t aviation gasoline, based on EU estimate. The actual solution losses are 50% higher, bottom page 3. 50% of 333 m³ is 167 m³, compared to added consumption of 200 m³ shown on bottom of page 3. The solution losses in the liquid phase accordingly are actually 500-533 m³/t, and, therefore, below the Gelsenberg value of the 8, March, 1940, top page 4. A subdivision of these losses is impossible, because no details are available.

475-12

TABLE 3
GAS BALANCE BASED ON BALANCE FROM LUDW. ESTIMATE AND GELSENBERG GAS SOLUBILITIES OF 8 MARCH, 1940

	Solubility in Letdown Oil	Dissolved in 0.54 t Letdown Oil	Solubility in C.P. Prod.	Dissolved in 1.26 t C.P. Prod.	In circulating gas after catch pot.	Solubility in Wash Oil	Dissolved in 2.6 m ³ wash oil	Total dissolved in let-down, C.P. Prod. & Wash Oil	Total dissolved based on In bal.
	Ltr/kg atm.	m ³	Ltr/kg atm.	m ³	m ³ atm	Ltr/Ltr atm	m ³	m ³	m ³
H ₂	0.06	17	0.08	52	3105	0.097	130	199	149
CO + N ₂	0.18	6	0.10	8	370	0.11	17	31	25
C ₁	0.162	5	0.16	10	290	0.305	38	53	84
C ₂	0.197	2	0.35	7	120	0.701	37	46	59
C ₃	0.114	0	0.72	9	68	1.18	34	43	46
C ₄	0.474	1	2.31	12	24	1.72	18	31	38
Total		31		98	3977		274	403	337
% H ₂ in H ₂ gas based on 188 m ³ Inerts.									

475 L

TABLE 4

GELSENBERG GAS DIAGRAM

Products from Converter	Lu Estimate of 21, May, 1937	Lu Estimate recalculated with Gelsenberg solubilities	Gelsenberg actual of 8, March, 1940
Laidown Gas	m ³ 38	31	40
	m ³ H ₂ 26	17	25
	% H ₂ 69	55	63
Catch Pot Gas	m ³ 50	38	50
	m ³ H ₂ 25	32	51
	% H ₂ 50	53	64
Washer Gas	m ³ 262	274	400
	m ³ H ₂ 98	130	225
	% H ₂ 37.5	47.5	56.5
Circulating Gas	% H ₂ 78.1	78.1	81.9

475 m

H₂-RECOVERY BY EXPANSION FROM 700 TO 300 ATM.

By Dr. Donath, Ludwigshafen, 23 Jan. 1942

The quantity of H₂ liberated in the expansion of the wash oil from 700 to 300 atm. was calculated from the Gelsenberg solubility values and the Ludwigshafen estimate. Table 5 shows the figures. A rough calculation of the gases dissolved in the catch pot product from the Gelsenberg solubility values results in the following values pr. ton of aviation gasoline:

% H ₂ in Circul. gas, catch pot outlet.	78.1%	81.9%
m ³ H ₂ /t aviation gas dissolved in liq. phase	350	510
m ³ gas liberated in expansion from 700 to		
300 atm.	160	250
of which m ³ H ₂	130	210
% H ₂	82.7	83.8
% N ₂ + CO	7.0	5.9
% CH ₄	8.4	9.0

The quantity of H₂ liberated at 300 atm., equal to 130-210 m³/t aviation gasoline, is considerable, though its H₂-content of 83% is low for use as make-up gas. Expansion to 50 atm. and recovery from the poor gas in the Linde process might be more advantageous.

475 m

TABLE 5
SOLUBILITY IN LIQUID PHASE WASH OIL.

Solubilities by H ₂ -Content at catch pot outlet	Gelsenberg 8, March 1940		Lu Estimate
	78.1%	81.9%	78.1%
m ³ Wash Oil/t Pure Coal	2.6	4.3	3.1
Dissolved in 1. m ³ Wash Oil			
m ³ Gas	101.4	91.5	81.0
m ³ H ₂	50.0	52.2	31.6
Liberated in expansion from 700 to 300 atm.			
m ³ Gas	24	26.8	10.4
m ³ H ₂	20	22	8.2
% H ₂ of total dissolved in wash oil contained in 300 atm. expansion gas.	40	43	26
300 atm. Expansion Gas % H ₂	82.7	83.8	78.5
% N ₂ - CO	7.0	5.9	10.4
% CH ₄	8.4	9.0	9.4
Static Gas Solubility 1/1 atm			
H ₂	0.12		0.1
N ₂ + CO	0.18		0.16
CH ₄	0.49		0.5
C ₂ H ₆	3.03		3.2
C ₃ H ₈	11.5		12.9
C ₄ H ₁₀	50		50

475

Index to Microfilm of Dr. Pier's Files

TOM 256 A and B

	T-Nos.	Frames	Translation Frame
<u>III Analysis</u>			
Characteristics of Coal Ash	266	1-3	3a-3b
Determination of Paste Concentration with the Brabend Plastograph	216	4-11	11a-11g
<u>IV Asphalt and Wax Separation</u>			
Bettering wax production in Zeitz Asphalt Chemistry	379 397	12-14 15-23	14a-14c 23a-23h
<u>V Coke and Carbonization</u>			
Production of Electrode coke by pressure carbonization	339	24-26	26a-26c
Characteristic of bituminous coal low temperature carbonization	318	27-30	30a-30c
Increase in L.T.C. yield	303	31-43	43a-43j
<u>VI Corrosion and Metallurgy</u>			
The nitrification of chrome steels in hydrogenation	315	44-47	47a-47b
Heat treatment and delivery specifications for NiO material	263	48-51	51a-51b
Light oil corrosion	373	52-54	54a
Intercrystalline corrosion of pipe lines	327	55	55a-55b
<u>VII Cracking</u>			
Today's situation in pressure distillation research	375	56	56a
<u>VIII D.H.D. Toluol, Hydroforming etc.</u>			
Processing DHD residue	396	57-58	58a-58b
Large apparatus and DHD plants	395	59-60	60a-60i
Quality and Yield of DHD gasoline from stall 801	394	61-66	66a-66d
<u>IX Diesel Oil</u>			
Diesel Oil production in hydro plants	273	67-72	72a-72e
<u>X Economics</u>			
Cost of Silesian Coal aviation gasoline in Politz complete breakdown	430	73-85	85a-85l
Comparison of costs for DHD feed gasoline of different endpoints	440	86-91	91a-91g
DHD gasoline cost breakdown	441	92-93	93a-93b
Comparison of plant cost, quality of products and iron requirements of coal tar	442	94-96	96a-96c
Iron for repairs in hydro plants	447	97-99	99a-99d
DHD gasoline from Rumanian gasoline	455	100-101	101a-101c
Economy of bituminous coal hydrogenation	448	102-103	103a-103c
Economic data for hydrogenation	446	104-115	115a-115e
Specification and cost of DHD gasoline	456	116-120	120a-120d
Consumption data for 100,000 te/annum auto gasoline 1944	249	121-122	122a-122c

Cost Ev
Compari
and
fuel
Cost ca
Cost es

Importe
Fisc
Operati
(fo
Synthes
Gas cir
Compara
Synthes
Settlin
wall
CO - H
Status
Gas cir

Proposa
stan
Physico
Use of
Compari
petr
Compari
compone
fuel
Discuss
proc

Electro

Hydroge
Problem
Utiliza
dome

Thermoc
High pr

	<u>T- Nos.</u>	<u>Frames</u>	<u>Translation Frames</u>
<u>X Economics</u>			
Cost Evaluation. Gasoline from bituminous coal	250	123-149	149aa-149bb
Comparison of straight hydrogenation with carbonization and hydrogenation producing aviation gasoline and fuel oil	372	150-	150a-150b
Cost calculation for CV ₂ b	380	151-156	156a-156e
Cost estimation for Politz DHD	443	157-167	167a-167e
<u>XI Fischer-Tropsch</u>			
Important data for the foam method of conducting the Fischer Tropsch reaction	431	168-169	169a-169b
Operational troubles with the Schaumfahrweise (foam method)	432	170-173	173a-173g
Synthesis in the liquid phase	433	174-179	179a-179g
Gas circulation of foam process	434	180-183	183a-183e
Comparative product properties of gas and foam processes	436	184-195	195a-195m
Synthesis with iron catalysts	437	196-198	198a-198d
Settling of finely divided catalyst on the converter wall in the foam process	438	199-207	207a-207o
CO - H ₂ synthesis	417	208-221	221a-221m
Status of synthetic oil experiment	439	222-227	227a-227f
Gas circulation of foam process for synol	435	228-229	229a-229c
<u>XII Fuel Evaluation</u>			
Proposal for the use of synthetic fuel mixtures as standards in the overload motor testing	385	230-251	251a-251i
Physico-chemical conception of the overload curve	393	252-262	262a-262e
Use of high load aromatic fuels to replace B ₄	377	263-265	265a-265b
Comparison of hydrogenation and cracked gasoline from petroleum middle oils	374	266-275	275a-275j
Comparison of isopropyl benzol with other blending components, particularly triptane, for high test fuel mixtures.	378	276-277	277a-277b
Discussions of the knock limit curves (DVL injection process) with divided injection	376	278-280	280a-280b
<u>XIII Gas Production</u>			
Electrolytic hydrogen production	262	281	281a
<u>XIV General</u>			
Hydrogenation and carbonization quality of Ruhr coals	383	282-283	283a-283b
Problems of the Macromolecular Chemistry	390	284-286	286a-286b
Utilization of coal in the use of production and domestic motor fuels	312	287-294	294a-294f
<u>XV Instrumentation</u>			
Thermocouple measurements in high pressure converters	240	295-301	301a-301e
High pressure viscosimeter	311	302-307	307a-307b

	T-Nos. Frame		Translation Frame
<u>XVI Liquid Phase - Hydrogenation</u>			
Data on H.O.L.D.	427	308-309	309a-309b
Experience with paste exchange	426	310-312	312a-312d
Filtration speed of bituminous hydrogenation products	425	313-316	316a-316f
Production of slightly hydrogenated coal	428	317-323	323a-323i
Comparison of liquid phase operations Politz, Gelsenberg	352	324-328	328a-328e
Comparison between acid and alkaline HOLD, and influence of paste thruput on conversion	351	329-337	337a-337h
Regeneration of coal paste (heat exchange) by dilution with middle oil	349	338-342	342a-342d
Pretreatment of bituminous coal for hydrogenation	348	343-344	344a-
The limits of solids and asphalts with low H ₂ supply in the liquid phase	346	345-348	348a-348d
Substituting cooling oil for cooling gas	343	349-350	350a
Deashing experiments with Brux tar	337	351-352	352a
Operating experience at Politz	331	353-354	354a-354b
Binders and their composition	330	355-362	362a-362g
Filtration of letdown	329	363-369	369a-369f
Hy-gas yields in liquid phase	320	370-371	371a-371b
Calculation of pressure drop in liquid and vapor phase	319	372-374	374a-374c
Calorific efficiency of bituminous coal hydrogenation to gasoline and fuel oil	309	375-379	379a-379b
Filtration of coal extract at Welheim	301	380-385	385a-385d
Coal refining process	278	386-390	390a-390f
Experience with cold paste injection	275	391-404	404a-404k
Coal balances after February 1944	272	405-409	409a-409e
Filtration of letdown	271	410-413	413a-413c
Liquid phase catalysts	265	414-425	425a-425h
Recovery of phenols in hydrogenation	253	426-452	452a-452t
Hydrogenation of HOLD	269	453-454	454a
H ₂ consumption, loss and recovery in Nordstern	258	455-475	475a-475o
Incubation temperature	257	476-477	477a-477b
Solubility of 700 atm gas in liquid phase	260	478-485	485a-485e
Liquid phase operations at Politz	252	486-490	490a-490e
Caviar formation theory	255	491-495	495a-495d
Letdown heat exchange	226	496-523	523a-523o
Centrifuging of Tars, liquid phase letdowns	241	524-528	528a-528d
Experiences with preheaters	210	529-530	530a-530e
Velocities in high pressure converters	358	531-535	535a-535c
Sulfur situation in hydro plants	357	536-562	562a-562m
Bituminous coal hydrogenation to aviation gasoline with hydrogenation of tar obtained	387	563-578	578a-578m
Gas hydrates	386	579-592	592a-592g
Saving Mo in liquid phase	354	593-595	595a-595b
Results of hydrogenation of upper Silesian coal in rotating autoclaves	381	596-598	598a-598b
Topping of HOLD and Centrifuge Residue	360	599-610	610a-610e
Production of briquettes using HOLD residue as binder	361	611-621	621a-621l
Liquid phase operation discussion	365	622-625	625a-625c
Comparison of pitches and asphalts	366	626	626a
Equilibria for reduction of NH ₄ HSO ₄ and CaSO ₄ in the liquid phase converter	389	627-628	628a-628b
Preheater outlet temperatures	362	629-630	630a-630b
Temperature - contact time diagram	234	631-636	636a-636d

	<u>T-Nos.</u>	<u>Frames</u>	<u>Translation Frame</u>
<u>XVI Liquid Phase - Hydrogenation</u>			
Temperature changes in coal stall	238	637-642	642a-642f
Temperature measurement in preheater outlets	242	643-646	646a-646d
Accuracy of material balance in 10 liter converter runs	294	647-653	653a-653e
Experimental mixing of paste	300	654-673	673a
Three papers on gas hydrates	313	674-712	712a-712r
<u>XIX Mechanical Data</u>			
Bellows lenses	326	713-714	714a
Turbo-compressors in hydro plants	325	715-729	729a-729m
Recoil of high pressure line due to a break	304	730-732	732a-732c
Inner insulation of high pressure converters	230	733-737	737a-737c
Wear - resisting return bends	233	738-742	742a-742d
Temperature of bolts and flanges in relation to product temperature	229	743-744	744a-744b
Test of 120 mm flange at 325 atm	228	745-748	748a-748d
Experiences with bellows lenses	245	749-750	750a-750c
C heck-valves with drop-shaped disk	244	751-752	752a-752b
Report on using smaller number of plates in the laval centrifuge	382	753-755	755a-755c
Three papers on hardened plungers and piston rods	232	756-760	760a-760d
Leaky paste pump valves	237	761-769	769a-769i
Hot tightening up of a stall	243	770-771	771a-771b
Flow resistance in tubular converter	290	772-775	775a-775d
<u>XXI Physical Data and Phenomena, Etc.</u>			
Aromatics - naphthene equilibria	370	776-779	779a-779d
Isomeric aromatic hydrocarbons	267	780-784	784a-784d
Theory of formation of higher hydrocarbons from CH ₄ in presence of sulfur and sulfur compounds	391	785-790	790a-790e
<u>XXII Properties of Materials</u>			
Quality of hydrogenation coal	344	791-795	795a-795d
Q quality data of auto gasoline from various raw materials	388	796-801	801a-801d
Vapor pressure and C ₅ content for mixtures of light and aromatic gasoline	368	802-804	804a-804c
Properties of hydro products from different raw material	324	805-815	815a-815h
Properties and breaking down of asphalts	398	816-819	819a-819e
<u>XXIII Safety</u>			
Steps taken as a result of the accidents at Politz	340	820-821	821a-821b
Emergency expansion in hydrogenation stalls	307	822-828	828a-828g
Experiences with runaway converters	239	829-840	840a-840n
Safety in construction of hydrogenation stalls	235	841-851	851a-851d
Precautions against explosions in air separation plants	268	852-863	863a-863k
<u>XXVI Vapor Phase Hydrogenation</u>			
Gasification in aromatization	338	864-866	866a-866c
Influence of size and density of 5058 tablets on splitting and saturation	322	867-878	878a-878k
Butane and isobutane content of the gasification in splitting and aromatization over fullers' earth catalysts	308	879-880	880a-880b

Prep
Wash
Use
Usin
Arom
t
Spli
700
Lite
A nu
c
WS₂
Effe
T

Phen
Labo

	<u>T-Nos.</u>	<u>Frames</u>	<u>Translation Frames</u>
<u>XXVI Vapor Phase Hydrogenation</u>			
Preparation of tungsten sulfide catalysts	236	881-882	882a-882b
Washing gasoline, hy-gas, and LPG and flushing in liquid phase	246	883-885	885a-
Use of Mo and W catalysts for high pressure hydrogenation chronology	359	886-893	893a-893f
Using 700 atm vapor phase for Blechhammer extension II	355	894-899	899a-899d
Aromatization of bituminous coal hydrogenation middle oil the acid constituents therefrom, and residual oil over alumina-fullers' earth catalyst of the 8688 type	363	904-908	908a-908c
Splitting of B products	384	900-903	
700 vs 300 atm		909-915	915a-915k
Literature on WS ₂ catalyst	367	916-919	919a-919d
A numerical expression for splitting activity of catalysts	369	920-921	921a-921b
WS ₂ free splitting catalysts	345	922-925	925a-925d
Effect of nitrogen content on splitting properties. Two papers	347	926-933	933a-933f
	353-1	934-936	936a-936d
	353-2	937-947	947a-947j
<u>XXVII Various Organic Processes</u>			
Phenol recovery with liquid NH ₃	342	948-949	949a
Laboratory experiments on coronen	314	950-955	955a-955e

END

T.O.M. 256

BM 41

56 A

1