

- a) mineral oil residues
- b) tar pitch (distillation residues of tars)
- c) direct pitch (direct residue of drydistillation)

III. Chemoasphalts and Chemopitches (asphalt or pitchlike materials obtained chemically either directly, or as a residue of distillation of asphalts, mineral oil residues, tars, etc.)

Products obtained by the hydrogenation of asphalts, pitches, tars, tar oils, etc, are to be put into this third group.

(Die natarlichen and kunstlichen Asphalte und Pech, 1928)

signed: Honkels

III

Nov. 7, 1942

PARALLELS BETWEEN THE THEORIES OF FORMATION OF  
NATURAL BITUMENS AND THE PRODUCTS OBTAINED  
IN PRESSURE HYDROGENATION

The theories of formation of mineral oils, asphalts, resins and coal, based on the effects of high pressures and temperatures during geologic ages upon plant and animal raw materials, are of certain significance in the scientific study of pressure hydrogenation, especially in the liquid phase. Many investigators have assumed a catalytic action of several minerals, among which the bituminous raw materials were dispersed more or less intimately. Occasionally, the action of gaseous hydrogen was also considered in this connection. Certain parallels may therefore be drawn between these processes and what happens in the liquid phase or in processes at elevated temperatures and under pressure. The polymerization of asphaltic-base mineral oils to asphalts under the influence of high pressures at high temperatures, as well as splitting, depolymerization and dehydrogenation, are transformations which occur during pressure hydrogenation and pressure extraction. The presence of hydrogen or of substances giving off hydrogen, possibly with catalysts, change the transformation products originally formed at the high temperatures and pressures. Gaseous, liquid and solid hydrocarbons of greatly different molecular magnitudes such as asphaltides, waxes, etc, exist side by side in natural deposits as they do in the products of pressure hydrogenation. Depending on the chosen conditions and catalysts, pressure hydrogenation permits on the one side the production of the most diversified groups of hydrocarbons from one raw material, as well as preferential production and isolation of certain types present in the raw material. The final products of the liquid phase hydrogenation still permit the recognition of specific properties of the raw materials. The generic differences of the bitumens are at times more pronounced in the final products of the liquid phase than in the original raw material. This in turn permits us to draw conclusions on the origin of the raw materials, so that the development and application of pressure hydrogenation represents a valuable supplement and elaboration of other investigation methods. Thus, a pressure extraction under mildly hydrogenating conditions permits an

8/5 e

almost complete transformation of the infusible organic coal matter into fusible and soluble bitumens, which possess characteristic differences depending on the nature of the coal hydrogenated and are more strongly differentiated than the mineral oil asphalts and asphaltites. The brown coal produced from the more highly organized plants rich in resins and waxes produces a bitumen, which breaks down upon melting into a waxy paraffinic portion and a lower-hydrogen asphaltic portion. Bituminous coals formed principally from lower cryptogams produce more uniform extracts, relatively low in hydrogen and more similar to the asphaltic portion from the brown coal. The older a coal, the lower is the hydrogen content of its extract. The solubility behavior of the coal extracts, especially in mineral oil asphalts, is another difference. The destructive hydrogenation of coal in the liquid phase produces during simultaneous hydrogenation and dehydrogenation some undefined mixtures of resins and asphalts, and also some well defined and well crystallized ring systems, which are particularly resistant under the conditions used because of their constitution. The investigation of such groups of substances and their transformation products may result in valuable conclusion on chemical configuration of the carbonaceous substance and its formation from the plant raw material.

/s/ Rank

## ASPHALTS OF DIFFERENT ORIGIN

	Natural asphalt (Trinidad)	Asphaltite (Bentheim)	Boghead coal (Ruhr)	Bituminous coal extract (Ruhr)	Brown coal extract Central Germany
Softening point	87°	Does not melt undecomposed.		210°	70-100°
Ultimate analysis of the pure sample					
%C	81	87.65	80.08	88.91	82.28
%H	10.5	9.05	8.90	5.53	6.85
%O	0.8	1.73	6.01	3.30	8.01
%N	0.7	1.29	1.71	1.70	0.98
%S	7	0.28	3.30	0.56	1.78
g H/100 C	13.0	10.3	11.1	6.2	8.3
g (O+N+S)/100 g C	10.5	3.8	13.7	6.2	13.1

IV.

Nov. 14, 1942

## LIQUID PHASE ASPHALTS

The liquid phase raw materials are primarily mixtures of different high-

815 f

molecular weight raw materials, such as mineral oil, tar residues, coals, etc. Liquid phase pressure hydrogenation produces from the low and middle-molecular weight substances, such as gasoline and middle oils, as well as heavy oils, heaviest oils and asphalts, which in turn may lead to a continuous transition to the so-called solid organicals. While there is at present no direct use for these high molecular weight compounds, they are freed as thoroughly as possible from ash and solids, and returned to the process as pasting oils for further hydrogenation and splitting. Finally, a small part of these heaviest oils which stays with the ash and the solids is kilned.

An investigation of the high molecular weight products of hydrogenation meets considerable difficulties, of the same nature as the investigation of the naturally occurring high molecular compounds. True solutions, colloidal and coarse dispersions exist side by side, and affect each other during chemical or physical investigations. For this reason the properties of such substances separated from the mixtures by any of the available methods are greatly affected by the impurities present in them. However, the application of the method of decomposition with solvents and adsorbents into separate groups of substances of high molecular weight, used in the mineral oil and tar industries, give valuable information on the high molecular weight compounds obtained in hydrogenation. One may follow in such decomposition of the high molecular group substances the connection between the raw materials and the hydrogenation products obtained from them, as well as the effects of varying hydrogenation conditions upon the same raw material. The high molecular weight substances from the heaviest hydrogenated petroleum oils have a different composition than the corresponding products from coals and tars, and the different mineral oils, tars and coals give different high molecular weight systems. These substances must be considered as the primary splitting and hydrogenation products from the raw materials, and they are therefore of particular interest. The liquid phase hydrogenation attacks the structure of the natural high molecular weight compounds very sparingly in comparison with the crude thermal methods of cracking, low or high temperature coking. Liquid phase hydrogenation converts almost all the combined coal material into liquid and soluble substances, while in the high and low temperature coking only a small part of the material is attacked, namely the so-called bitumens. The principal high molecular weight substances obtained in hydrogenation are therefore preferentially capable of throwing light upon the constitution of the starting material.

A number of interesting facts could as a result be learned about the appearance of highly condensed aromatic ring systems in the hydrogenation asphalts. The different ring systems possess different stability against the splitting, hydrogenation and dehydrogenation reactions which occur simultaneously during the destructive hydrogenation. The continuous return of the high molecular weight substances into the process may especially enrich the most stable ring systems. Highly condensed aromatics and hydroaromatics have been obtained only in very limited amounts from the asphalts, resins or heavy oils from hydrogenation but the structure of these aromatics may never-the-less permit drawing conclusions on the configuration of the hydrogenation asphalts, especially because these aromatics exhibit practically the same reactions with different substances, as do the asphalt systems themselves. The particularly symmetrically constructed coronene has so far been identified in hydrogenation asphalts from different raw materials, as well as pyrene, its homologues and benzopyrenene. There are also indications of transitions from the amorphous asphalts to these crystalline aromatics. The present status of investigations does not, however, permit us to state whether these ring systems are present in the original raw material, or are formed during the destructive hydrogenation from the primary splitting residues.

/s/ Rank

8/59

Ultimate Analysis of Liquid Phase Asphalts from the  
HOLD of Various Hydrogenation Works

	Gelsenberg	Pöhlitz	Ludwigsh.	Scholven	Rheinbraun
% C	88.90	89.79	90.33	92.06	87.
% H	4.83	4.31	4.93	4.39	7.
% O	3.85	3.64	2.99	2.13	3.
% N	2.21	1.74	1.66	1.35	0.
% S	0.21	0.02	0.09	0.07	0.
g H 100 g C	5.42	5.35	.45	4.76	8.
g O+N+S 100 g C	7.05	6.0	5.24	3.85	5.68

Practically Asphalt-Free Heavy Oils (Init. boil. pt. 350°)

	Bitumin. coal	Brown coal	Mineral Oil		Lubricat. oil
			H-poor	H-rich	
sp. gr., 20°C	1.068	0.980	0.964	0.905	0.882
Viscos., °E, 50°C	18.3	8	82	11	17.4
% C	89.2	88.0	86.91	86.83	86.23
% H	8.2	9.7	11.35	12.60	13.36
% O	1.7	0.9	1.30	0.30	0.34
% N	0.86	0.6	0.05	0.01	0
% S	0.04	0.8	0.39	0.26	0.07
g h 100 g C	9.2	11.0	13.1	14.5	15.49
g O+N+S 100 g C	2.9	2.6	2.0	0.65	0.47

/pkl

815 L

8. Juli 1942, Jo/Jo.

7-398

Translated

K o l l o q u i u m

über: *Properties of Materials* #10

Arbeitsweisen zur Kennzeichnung und Zerlegung von Asphalten.

*nach Landa i Mat., Petroleum xxv, 4/5 30 (1939) in Kenntnis über die in den ungenannten Kollid.*

Mangelhafte Kenntnis über Natur und Zusammensetzung der Asphalte. Chem. nachweisbar: saure, verseifbare und andere  $O_2$ -Verbindungen; S-Verbindungen neben Kohlenwasserstoffen, über deren Zusammensetzung keine bestimmten Vorstellungen bestehen. Daher meist phys. Daten (Spez. Gew., Viskosität) zur Kennzeichnung herangezogen. Fraktionierte Auflösung und Ermittlung der Grösse der Fraktionen.

Diese Daten der Kennzeichnung geben kein vollständiges Bild über die Verwendbarkeit der Asphalte. Sie bezeichnen nur einen gegebenen Zustand der Asphalte.

Um Schlüsse auf Veränderung der Asphalte sowie Haltbarkeit ziehen zu können, ist eine Zerlegung nötig.

Auf diesem Gebiete sind von einer grossen Anzahl Forschern sehr viele Versuche und Untersuchungen angestellt worden. Einer der ersten w.

Richardson, der eine Zerlegung in:

- Petrolen - verflüchtigbar
- Malthene - mit  $Et_2$  extrahierbar
- Asphaltene -  $C Cl_4$  "
- Karbene - in  $C S_2$  löslich
- Nichtbitumen

vornahm. Andere nahmen wieder andere Lösungsmittel, und schliesslich kam ein neuer Gedanke herein durch Anwendung von Adsorptionsmitteln. Mercussen und Picard benutzten Aktivkohle und Bleicherde. Suida und Kamptner wandten Bleicherde an, und schliesslich war es Pöll, der eine Reihe von Lösungsmitteln und Bleicherds benutzte. Er unterschied Erdölanteile, Erdölharze, Asphaltharze und Hartasphalte (Karbene und Karbonide). Die Pöllsche Methode fand viel Anklang und wurde in der Literatur als gute und exakte Methode zur Kennzeichnung von Asphalten bezeichnet. Um zu zeigen, wie oft die Meinungen und Ansichten wechseln, sei erwähnt, dass Kamptner eine Zeitlang Adsorptionsmittel wieder ablehnte und später zusammen mit Maas zu ihnen zurückgriff in Form von Aktivkohlen bestimmter Aktivität.

- 1) Karbene:  $CS_2$  lösl.,  $CCl_4$  unlösl.  
Karbonide: in allem Lösungsmitteln unlösl.

-2-

Mollensteyn wendet sich eindeutig gegen die Auffassung, dass es sich bei den schwerlöslichen Anteilen von Asphalten um Kohlenwasserstoffe in gegenseitiger Lösung handelt. Er bezeichnet Asphalt als kolloides System von dispergiertem C in Öl als Dispersionsmittel. Die Erkenntnisse der Zerlegungsmethode vermitteln kaum eine Scheidung der Asphalte in chem. Gruppen. Man kann wohl Asphalte auf ihre Herkunft unterscheiden. Je älter (geologisch genommen) Asphalte sind, um so grösser sind die schwer und schwerst löslichen Bestandteile. Oxydative Veränderungen der Asphalte zeigen sich in der Vermehrung der Hartasphalte, wohingegen oxydativ nicht veränderte natürliche oder *straight run* Asphalte mehr Weichasphalte haben, auf diese Weise kann man geblesenen Asphalt von Destillations-Asphalt gut unterscheiden. Eine klare Linie ergaben all die eingehenden Untersuchungen insofern als zwischen den Ölanteilen der Asphalte und den schwerlöslichen Anteilen bis zum freien C ein lückenloser Übergang besteht.

Die Molekulargewichte nehmen vom Ölanteil bis zum freien C stetig zu. Das System schreitet von echten Lösungen über die kolloidale Verteilung bis zu den grobdispersen Anteilen gleichmässig fort.

*mit Lösung- u. Flockungsmitteln*  
 Sämtliche Zerlegungsmethoden sind in ihrem Ergebnis vom Verhältnis der Lösungsmittelmenge zur Menge des Extrahierten abhängig bzw. der Flockungsmittelmenge zur Menge des Auszuflockenden. Ferner besteht eine Abhängigkeit der Ergebnisse vom Verhältnis des Lösungs- oder Flockungsmittels zum Verteilungsmedium des zu extrahierenden oder zu flockenden Anteils. Werden nun aber Lösungs- und ~~Flockungs~~<sup>Adsorptions</sup>mittel gemeinsam angewandt, besteht die grössere Wahrscheinlichkeit nicht nur reproduzierbarer Werte, sondern auch streng vergleichbarer Werte verschiedener Asphalte. Dann Adsorptionsgleichgewichte sind wohl stark temperaturempfindlich, aber in weiten Grenzen von der Verdünnung unabhängig.

Es muss durch Abwesenheit von O<sub>2</sub> natürlich jede Möglichkeit der Polymerisation ausgeschlossen werden. Es liegt nicht eine exakte Literatur-Angabe vor, nach der Bleicherde oder Aktivkohle bei Abwesenheit von O<sub>2</sub> polymerisierend wirkt.

*Wird bei Aktivkohle-Flockungsmittel*

All bisher gefundenen und ausgearbeiteten Methoden sind wie auch die von Pöll, zeitraubend und sehr mangelhaft bez. Reproduzierbarkeit. Es wurde von Suida und Motz eine Methode ausgearbeitet, die durch weitgehende Automatik subjektive Arbeitsfehler verringert, die Arbeitstechnik vereinfacht und viel Zeit erspart.

Methode Suida Motz.

In einer Extraktionshülse (43 x 123 mm) werden 10 g Bleicherde frisch getrocknet eingewogen. Die Hülse wird in die Apparatur <sup>eingelassen</sup> und nun 200 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zugegeben. Der Rührkopf wird aufgesetzt und durch Ingangsetzen des Rührers die Erde gleichmässig in der Hülse verteilt. Die Temperatur wird auf 20° gehalten.

Nun wird 1 g der zu untersuchenden Substanz in ein Glaskölbchen eingewogen und in 30 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, die Lösung vorsichtig in den Tropftrichter gebracht und von dort innerhalb 1/2 Stunde in den auf 20° gehaltenen Extraktor eintropfen gelassen. Auf diese Weise erfolgt Adsorption durch die Erde vollständig. Nun wird der Rührkolben und Tropftrichter mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausgespült und der langsame Zulauf zum Extraktor fortgesetzt bis ein Abheben in den Kolben erfolgt. Durch eine Kapillare dieses Kolbens wird N<sub>2</sub> eingeleitet, einerseits um O<sub>2</sub> auszuschliessen und zum Siedeaugleich. Der Kolben befindet sich in einem Wasserbad. So wird die Extraktion fortgesetzt bei 20° bis zur Farblosigkeit <sup>des</sup> aus den Extraktionshülsen laufenden CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Dann wird der Kolbeninhalt in eine Schale gespült. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdampft, es hinterbleibt Gemisch Erdölanteil und Erdölharz.

Es wird nun ein neuer Kolben eingebaut und durch eine Kapillare etwa eine Stunde N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> geleitet, bis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vertrieben ist. Danach werden 300 ccm Pyridin durch den Tropftrichter langsam einlaufen gelassen und die Extraktion bei 20° mit Pyridin vorgenommen. Das Ölbad muss hierbei auf 180°-200° gehalten werden. Nach ca. zwei Stunden Extraktionszeit wird der Hauptanteil Pyridin abdestilliert und der Kolbenrückstand mit schwacher HCl gefällt, das Pyridin mit Wasser gut ausgewaschen und den ausgefällten Asphalt mit Benzol oder CS<sub>2</sub> aufgenommen.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben Asphaltnarze. Nun wird nach Abnehmen eines im Kühler befindlichen Rohres und abemals erfolgter Einfüllung von 300 ccm Pyridin bei 50° extrahiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben; es hinterbleiben Harzasphalte.

Schilderung der für unsere Verhältnisse erweiterten und abgeänderten Apparatur.

- 1) Entfesten mit Pyr.  $CS_2$  1:1 zur Erfassung sämtlicher Asphalte. Ohne Entfesten schlecht oder nicht reproduzierbare Werte durch Nesterbildung an der Fullererde.
- 2) Trennung von Öl und Ölharz in seine Bestandteile auf Grund der Tatsache, dass Ölharz in benzinischer Lösung auf Aktiviererde unlöslich für Benzin adsorbiert wird.

gez. Lemme.



High Pressure Experimental Department,  
Ln 558

W. H. Starbuck  
July 17, 1947

TCM Reel 163, Frame 94 - 100

July 8, 1942

Abstract on  
OPERATIVE PROCEDURES FOR THE CHARACTERIZATION AND  
DECOMPOSITION OF ASPHALTS

By Guich and Hobb, Petroleum vol. 55, No. 20 (1939), with information on the methods used in Lunn.

Our knowledge on the nature and composition of asphalt is limited. Chemically identifiable constituents acid compounds, oxygenizable compounds and other oxygen compounds; 3 compounds present with the hydrocarbons with no information available on their composition. For these reasons, characterization mostly made on the strength of physical data (sp. gr., viscosity). Fractional solution and determination of the size of fractions. These data do not give complete information to judge the practical usefulness of asphalt. They merely characterize a certain condition of the asphalt.

A decomposition is required to draw conclusion on changes in the asphalt, as well as its stability.

A large number of investigators have made many tests and investigations in this field. Richardson was one of the first amongst them, who decomposed the asphalt into:

petrolenes	volatile
maltheenes	soluble in gasoline
asphaltenes	" in $CCl_4$
Carbones	" in $CS_2$
non-bitumens	

Others selected other solvents, and a new idea was finally applied, of using absorption media. Morozzen and Picard used activated charcoal and bleaching earth. Guich and Kemptner used bleaching earth, and Foll, finally, used various solvents with bleaching earth. He has made a distinction between petroleum constituents, petroleum resins, asphalt resins and hard asphalt (carbones and carbonides; carbones soluble in  $CS_2$ ; insoluble in  $CCl_4$ ; Carbonides insoluble in all the solvents). Foll's method was widely acclaimed and has been accepted in literature as a good and exact method for the characterization of asphalt. He may illustrate how frequently and widely opinions differ by saying that Kemptner opposed absorption media for a while, and returned to them later with Hobb used activated charcoal of certain activity.

Hallensteyn took a stand definitely opposing the opinion that the difficultly soluble constituents of the asphalt were hydrocarbons in actual solution. He considered asphalt as colloidal systems of dispersed C in an oil as the dispersion media. Results obtained by decomposition hardly can furnish a basis for the separation of asphalt into chemical groups. Asphalt may well be distinguished by their origin. The older an asphalt (geologically) the larger the proportion of the difficultly soluble and most difficultly soluble constituents. Changes brought about by oxidation are manifested by increased proportion of hard asphalt,

819a

while natural or straight run asphalts not changed by oxidation contain higher proportion of soft asphalts, which permits a ready differentiation of blown asphalts from distillation asphalts. All the more detailed investigations show a clear line of demarcation between the oil constituents of the asphalts and the difficultly soluble asphalts, forming a continuous series up to free C.

The molecular weights increase steadily from the oil constituents to free carbon. The systems change gradually from true solutions, through colloidal dispersions, to the coarse dispersions.

All results obtained by the methods of decomposition by solution and flocculation depend on the proportion of amount of solvent to the amount of extract, and in case of flocculation on the proportion of the flocculant to the amount flocculated. When solution and adsorption methods are used jointly we get not only a greater probability of obtaining reproducible results, but also strictly comparable values for different asphalts. Adsorption equilibria are very sensitive to temperature changes, but independent within wide limits from dilution.

Every possibility of polymerization must naturally be avoided by keeping  $O_2$  absent. There is not a single exact literature reference, according to which either bleaching earth or activated charcoal act as polymerizing agents when no oxygen is present, and the temperatures are low.

All the methods so far developed, including that of Poli, consume much time, and are not sufficiently reproducible. Suida and Kots have developed a method which reduces to a great extent the errors of manipulation by being automatic, simplifies the operating technique and saves much time.

#### Suida-Kots method.

10 g. freshly dried bleaching earth is weighed into an extraction thimble (43 x 123 mm). The thimble is placed in the apparatus, and 200 ml.  $CHCl_3$  added. The mixer head is attached, and by starting the mixer, the earth is uniformly distributed through the thimble. The temperature is maintained at 20°C.

1 g. of the substance to be studied is now weighed into a small glass flask, dissolved in 20 ml.  $CHCl_3$ , the solution carefully transferred to a dropping funnel, and dripped into the extractor maintained at 20° using 50 minutes for the operation. In this way the adsorption upon the bleaching earth is perfect. The mixer flask and the dropping funnel are now rinsed with  $CHCl_3$ , the slow addition to the extractor continued until the solution is siphoned off into the flask.  $H_2$  is led into the flask through a capillary to exclude oxygen as well as to equalize boiling. The flask is set into a water bath. The extraction is continued at 20° until the  $CHCl_3$  running out of the extraction thimble is colorless. The contents of the flask are then rinsed into a dish,  $CHCl_3$  evaporated, and a mixture of petroleum oils and Resins is left behind.

A fresh flask is now substituted,  $H_2$  or  $CO_2$  led in through a capillary tube for about 2 hour, until  $CHCl_3$  has been driven off. 200 ml. pyridin are then slowly added through the dropping funnel, and the extraction carried out at  $20^\circ$  with pyridine. The oil bath temperature is now maintained at  $120 - 230^\circ$  (?) The main portion of pyridine is then distilled off at the end of two hours, the residue in the flask precipitated with dilute  $HCl$ , pyridine and water well washed out, and the precipitated asphalt dissolved in benzol or  $CS_2$ .

Asphalt resins remain after evaporating the solvent. A tube in the cooler is now removed, the flask again filled with 200 ml. pyridine and the extraction repeated at  $50^\circ$ . The extract is worked up as before; the remaining residue consists of hard asphalt.

Changes in equipment to meet the requirements in Louisiana:

1) removal of solids with pyridine and  $CS_2$  must be done to obtain the total asphalt. If solids are not removed, poor or non-reproducible results are obtained because of the formation of pockets in the Fuller's earth.

2) Oil and oil resin are separated into their constituents by taking advantage of the fact, the oil resins are insoluble in benzol solution if precipitated upon Fuller's earth.

/signed/ Lemo

Translated at:

U. S. Bureau of Mines  
Hydrogenation Demonstration Plant Div.  
Louisiana, Missouri

819c

SHOWSHEET  
Suida and Katz method for the decomposition of  
asphalts

10 g sample + 200 ml pyridine/CS<sub>2</sub> 1:1  
(heated, filtered, washed.)

Filtration residue  
(pyr. + CS<sub>2</sub> insol.)

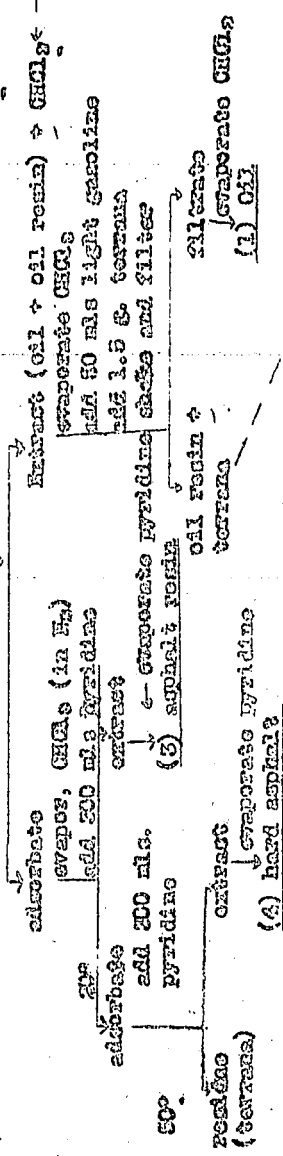
evaporate solvent  
Pyridine soluble

1 g Pyridine soluble

add 50 ml CHCl<sub>3</sub>

transfer to separator

add 24 g. toluene in 200 ml CHCl<sub>3</sub>



(5) losses = 100 - ((1) + (2) + (3) + (4))

819d

DECOMPOSITION OF ASPHALTS BY THE SUIDA AND MOEZ (LANGE)

and Scholven methods

ROAD	Lange (Steel 804) Smoking/100g oil	Politz	Scholven	Solvent
Insolubles in: Pyridine + CCl <sub>4</sub> Pyridine CHCl <sub>3</sub> Benzol CCl <sub>4</sub>	12.0	14.0	16.6	19.3
	17.2	18.4	21.2	18.3
	19.2	18.4	23.6	20.3
	20.4	18.9	23.0	21.5
	25.5	23.6	23.0	23.3
2-asphalt in: Benzol Pyridine	14.4	19.3	20.3	14.0
	17.5	21.1	20.3	14.7
Decomposition (Suida and Metz, Kern)	42.2	40.7	46.6	40.7
	36.5	33.1	30.7	33.1
	14.5	5.8	6.4	9.5
	15.1	23.0	15.2	9.6
	0.7	2.4	1.1	1.2
Decomposition, Scholven	2.0	2.7	7.4	1.2
	1.2	2.5	1.2	0.7
	6.1	4.9	6.0	1.8
	8.3	10.1	19.8	4.4
	4.7	13.2	16.7	10.1
Oil	69.6	71.0	45.3	66.6

A asphalt = CHCl<sub>3</sub> insol. - Pyrid. insol. B asphalt = benzol insol. - CHCl<sub>3</sub> insol.  
 C asphalt = insol. CCl<sub>4</sub> - insol. benzol Oil resin = CCl<sub>4</sub> sol. - neutr. oil.

819e

Safety - 1

T-390

Hochdruckversuche  
Lu 558.

2. Juli 1942. Kai/Se.

Maassnahmen, die sich aus dem Betriebsunfall  
in Pölitz am 26.6.42 ergeben.

I. Betriebsmassnahmen.

- 1) Notentschlammern bei Gasausfall.  
Der Ausfall der Kohlekammern 15/16 zeigte erneut, dass auch bei teilweisem Ausbleiben des Gases die Kammern sehr gefährdet sind. Dies ist besonders der Fall, wenn gleichzeitig auch das Kaltgas ausfällt. Wenn dies eintritt, sollte man die in Frage kommenden Kammern sofort notentschlammern, ohne dass man versucht, den Gasdurchgang zu erzwingen.
- 2) Verlauf des Temperaturanstiegs.  
In etwa 5 Minuten stieg die Temperatur im Ofen 2) von normal 25,0 auf 27,0 MV an. Von hier ab wird in weiteren 3-5 Minuten eine Temperatur von ungefähr 40 MV und mehr erreicht. Eine Notentschlammung muss also durchgeführt werden, dass in etwa 5 Minuten der Inhalt der Ofen von Flüssigkeit weitgehend entleert ist.
- 3) Anschluss von Kaltöl in den obersten Ofenteilen bzw. den Übergangsleitungen; Überbrückung bis zum Anfahren von Pumpen durch einen Ölakkumulator.

II. Techn. Massnahmen.

- 1) Zweckmässig ist für jede Kammer eine getrennte Leitung zum Notentschlammungsturm vorzusehen und ausserdem die Entschlammungsdüsen eines jeden Ofens so zu bemessen, dass jene Zeit (5 Minuten) gut erreicht wird.
- 2) Automatische Temperaturkontrolle, eventuell nur der wichtigsten Elemente.
- 3) Einführung von Vollwandrohren für Steigleitungen auch bei laufenden Kammeranlagen wie für Neuanlagen seit Frühjahr 1941 festgelegt. Die Steigleitungen ev. unisoliert lassen, ev. sogar mit Rippen versehen.
- 4) Verstärkung der Zwischenwände und Erhöhung der Rückwand der Kammer.
- 5) Befestigung der Ofenverbindungsleitungen möglichst an der höchsten Stelle, um Wegschleudern zu vermeiden.
- 6) Mündvorrichtung (elektr.) an der Kammerkrone.
- 7) Schutz der in der Umgegend liegenden und ungeschützten Bauten gegen Stichflammen.
- 8) Um Flüssigkeitssäcke in toten Kreislaufteilen zu vermeiden, ist ein entsprechender Umgang bzw. Druck- und Saugseite vorzusehen.

in  
damit diesen Teilen etwas Strömung herrscht (z.B. 1000 m<sup>3</sup> pro Std.)

- 9) Abstreiferflasche an den Enden der Kreisläufe vor den Kammern aufstellen.
- 10) Zwischenentspannung mit mindestens 3 Ventilen zwischen je 2 Absperrventilen von Kreisläufen anbringen.
- 11) Da die Kreisläufe verschieden lang sind und demzufolge ungleichen Durchgang haben, so könnte durch Messung von Druckdifferenzen, z.B. in jedem Kreislauf eine Meßstrecke von 100 m, der Durchgang kontrolliert werden.

- - -

Von den techn. Massnahmen können folgende sofort durchgeführt werden:  
2), 3), 4), 7), 8) und 10), event. 5) und 11).

Steps to be taken as a Result of the  
Explosion at Politz, June 26, 1942  
Ludwigshafen, 2 July 1942  
(See also T-307)

A. - Operation.

1) Emergency letdown at Gas Failure.

The failure of coal stalls 15/16 again showed that the stalls are seriously endangered, even with partial gas failure. This is particularly true if the cold gas also fails at the same time. When this happens, the stalls in question should be emptied immediately (emergency letdown), without trying to force the gas to flow.

2) Course of Temperature Rise.

The temperature in Converter 2 rose from normal 25.0 mV to 27.0 mV in about 5 minutes. From here on the temperature rose to about 40 mV and above in another 5 to 5 minutes. Consequently, emergency expansion must be conducted so that the converters are largely emptied of liquids in about 5 minutes.

3) Cold oil connection to the top of the converters or the connecting lines. Oil reserve in accumulator to bridge over period till pumps can be started.

B. - Design.

1) Each stall should properly have a separate line to the emergency letdown tower. Also, the letdown nozzle (valves) at each converter should be of such a size that the 5 minute period can easily be met.

2) Automatic temperature control, even if only the most important elements.

3) The use of full-wall tubes for all rising lines even for old installations, as specified for new installations since the spring of 1941. The risers should not be insulated or should even be provided with fins.

4) Reinforcing the partition walls and increasing the height of the back wall of the stalls.

5) Fastening the connecting lines between the converters preferably at their highest point to prevent them from being hurled away.

6) Electrical ignition device at the top of the stalls. (To prevent accumulation of explosive gases by immediate ignition on their escape from converters or lines.)

7) Protection against flash flames of unprotected buildings in the vicinity.



8) In order to prevent liquid pockets in dead portions of circulating lines, a suitable by-pass between pressure and suction side should be provided so that there is some flow in these parts, e.g. 1000 m<sup>3</sup>/h.

9) Provide separators at the ends of the circulating lines before the stalls.

10) Provide intermediate expansion with at least 3 valves between each 2 shut-off valves in circulating lines.

11) Since the circulating lines are not of equal length and, consequently, do not have equal flow thru them, the flow could be controlled by measuring the pressure differences, e.g. every 100 m in each circulating line.

/flp

8212

# AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

LEUNA WERKE (KREIS MERSEBURG)

Reichsbetriebs-Nr.

DRAHTWORT

Ammoniakwerk  
Merseburg

FERNRUF Merseburg

Städtgespräche 2221  
Ferngespräche 3031

GESCHÄFTSZEIT 7 1/2 - 10 1/2 Uhr

Sonntags geschlossen  
BESUCHE 9 - 12 Uhr

KONTEN

Reichsbank-Girokonto Merseburg  
Postcheckkonto Berlin 122433

*Translat*

An  
I.G. Farbenindustrie A.G.

Ludwigshtal/Rh.  
Hochdruckversuche Lu 558

Ihre Zeichen  
Be/Pf. 7.7.1942

Ihre Nachricht vom

Unsere Zeichen (bei Antwort anzugeben)

Abt. Hydrierung  
Dr. Schick/Dr. Hhl./Bu.

LEUNA WERKE (Kr. Merseburg)  
den 8. Oktober 1942

Betreff:  
Erfahrungsaustausch Notentspannung

1.) Ansteigen der Temperatur in den Öfen.

Zahl der Messstellen (zugrunde gelegt sind die augenblicklich gebräuchlichen Ofentypen.)

Sumpffase-Ofen (Kohlekammer, 200 Atm.):

1-2 Deckel-, 3 Mantelelemente, 1 El. Ofeneingang, 8 (davon im I. Ofen 2 und im II. Ofen 1 Widerstandselement) Ofen Elemente.

Vorhydrierungs-Ofen (200 Atm, blenden Ofen):

2 x 2 Deckel-, 3 Mantelelemente, 1 El. Ofeneingang, ferner 1 El. im oberen Teil der ersten Kontaktschicht, ausserdem je Kontaktschicht 1 Element und 1 Element darunter. Die Zahl der Ofenelemente hängt demnach von der Zahl der eingebauten Blenden ab. (Bei der im allgemeinen verlassenen Strömung von unten nach oben, liegen die Gasraum-Elemente über der betreffenden Kontaktschicht. Bei Ofen I bisweilen ein Widerstandselement im Ausgang.

Behzinierungs-Ofen (200 Atm. Blenden-Ofen).

Deckel und Mantel w.o. ebenso Elemente im Kontakt und unter den Blenden, zusätzliche Messung im Eingang Ofen I w.o. und im Ausgang O.IV.  
Ein Gasphaseofen mit 4 Blenden hat demnach 9 Messstellen, zeitweise noch eine 10. im Ausgang, ein Ofen mit 6 Blenden hat 14-15 Messstellen.

Registriert werden:

Sumpffase 1(-2) Elemente je Ofen, ausserdem Ofeneingang, an jedem Ofen, ferner Vorheiz- und Regeneration beide Wege Ein- und Ausgänge.

Gasphase w.o. jedoch wird der Ofen-Eingang meist nur beim Ofen I und II registriert.

Ofenfahrer. je Kammer (Sumpf- und Gasphase gleich) 2 Mann bei 6 stündiger Ablösung (12 Stunden-Schicht). 1 Mann fährt die Kammer, der andere verrichtet Schreib- und Abstreifdienste.

Dauer des Durchmessens beim

a.) Sumpffaseofen und

Gasphaseofen ohne Blenden

beim Gasphase-Blenden-Ofen

44 - 1/2 Min.

42 - 3/4 Min.

Wir bitten Sie, sämtliche Schriftstücke mit einem Durchschlag, Rechnungen mit zwei Durchschlägen zu senden.

*Hold for Fritz*

- 2 -  
822

# AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

LEUNA WERKE (KREIS MERSEBURG)

Unsere Zeichen  
Abt. Hydrierung

Tag  
8.10.42

Blatt

23

Dr. Schick/Dr. Ehl/Eu.

## Besondere Bemerkungen

Aus der zum Durchmessen eines Ofens erforderlichen Zeit lassen sich kaum Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit ziehen, mit der eine Störung erkannt wird. Der Zeitpunkt, an dem ein Ofenfahrer eine Inregelmaßigkeit erkennt und die Zeitspanne, die er braucht, um eine Störung in ihrer Ursache zu erfassen hängt viel zu stark von der Aufmerksamkeit und Auffassungsgabe des betreffenden Mannes ab. Dazu kommt, dass im Falle der Störung kaum ein Zeitunterschied bei der Beurteilung eines Ofens des einen oder des anderen Typs auftreten dürfte, da der erfahrene Ofenfahrer im Ernstfall nur seine Richtelemente und im Suspensions-Ofen z.B. nur die Elemente im Kontakt stechen wird.

→

Gasphase	3 Minuten
Sumpphase	

2.) Nach dem Anfahren des Ofens...

... und der damit verbundenen Temperaturanstiege.

... als normales Zeichen um eine T-Prüfung-Kammer, bei der die Temperatur derart ansteigt, dass die Schmelze des Binnspritz-Produktes zum Platzen des Verbindungsstückes zwischen Ofen I und II nur 4 - 5 min. vergehen. Der Temperaturanstieg ist durch die bei der Skizze zu erkennen. (Anl. 1.)

3.) Wie wird entspannt?

Die Notentspannung besteht aus Folgendem:

Wie entspannt: bei 24 MV Binnspritzung sofort auf die Hälfte,  
26 MV " " ganz durch,  
30 MV Öldruckventile (Kreislauf) schliessen und über Ventil 9 (45er) entspannen.

Zum Reduzieren der Temperatur dient Kaltgas, die Normaltemperatur der Gasphase liegt bei 18 - 23 K.

Bei der (schle-) Stoffphase-Kammer ist der Begriff der Notentspannung nur bei Defektwerten der Apparatur bzw. Brand der Kammer bekannt.

Die Normaltemperatur der Kammer liegt bei 24 - 26 MV., sobald ein Temperaturanstieg nicht mehr mit Kaltgas abgefangen werden kann, wird bei 27 MV. im Ofen I die Binnspritzung (23 - 32 cbm/h) um 5 cbm reduziert und kaltes Anreiböl zugefahren. Diese Massnahme hat bisher in allen Fällen genügt, um ein weiteres Anziehen zu unterbinden, wo sie nicht mehr rechtzeitig angewandt werden kann, verkocht die Kammer. Ist anzunehmen, dass die Kammer durch die Temperatursteigerung geschädigt wurde, wird sie völlig auf Anreiböl umgestellt und auf übliche Weise, allerdings meist beschleunigt, entschlärmt.

4.) Wie vollzieht sich die Notentspannung.

Auch hierzu ist zu bemerken, dass die Notentspannung bei Sumpf- und Gasphase nur im Abstellen der Binnspritzung, Schliessen der Öldruckventile (Druck- und Saugseite) und Öffnen der Entspannung (Ventil 9) besteht.

# AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

LEUNA WERKE (KREIS MERSEBURG)

Unser Zeichen  
Abt. Hydrorung

8.10.42

Dr. Schok/Dr. Hhl/Bu

Die bei der Kohlekammer dann sofort einzusetzenden Massnahmen gehen aus den folgenden Antworten auf die Fragen d.S. 3 hervor:

Anlage 2: (Schema der Entschlammungs- und Entspannungs-Leitungen)

Sämtliche Ventile sind handbedient, (nur in der Ofen I Entladung befindet sich ein Schnellschlussventil (Oldruck) wegen der Schluffgefahr in dieser Leitung).

Alle Entschlammungsventile sind 30er Ventile.

Normalerweise geöffnet sind die Ventile an der Grube.

Ein Entspannungsturm ist nicht vorhanden, dagegen eine Grube mit seitlichem Entspannungstopf für 4. (-6) Kohlekammern.

Die Entfernung der Grube von der Kammer beträgt 70 m  
vom Bedienungsstand 60 m

Es sind vorhanden je Kammer:

2 Entschlammungsleitungen mit je 2 30er Ventilen an der Grube, an der Ventilgruppe der Kammer je Ofen 2 30er Ventile, ferner 2 30er Ventile am Reg. II und je 2 am Zwischen-Absch. und am kalten Abstreifer, auch die normale Entschlammung kann mit Hilfe eines Ventils auf die Grube umgestellt werden.

Reihenfolge der Bedienung: Zunächst werden die Grubenventile geschlossen und die Leitungen von der Kammer zur Grube unter 200 Atm  $N_2$  gestellt, dann wird entschlamm in folgender Reihenfolge:

Der Entschlammungs-Abscheider wird auf normalem Wege entleert, dann wird der kalte Abstreifer und der ~~weisse~~ Abscheider nach der Grube entleert, anschliessend erfolgt das Entschlamm der Ofen von Ofen IV - I, zum Schluss wird der Reg. II entschlamm.

Das Entschlammn erfolgt heute erst, nachdem die Kammer gegen den Kreislauf abriegelt ist, Massgebend für die oben angeführte Reihenfolge ist, dass vermieden werden soll, dass z.B. bei Entschlammn von Ofen I die noch in den übrigen Apparaten befindlichen Rückstände zurückgegeben werden und zu unkontrollierbaren Versetzungen führen.

Material der Entschlammungsleitungen N 6 bei 30 mm  $\phi$ . Die Leitungen sind bisher nicht defekt geworden, sie führen im Rohrkanal von der Ventilgruppe der Kammer zwischen den Bedienungsständen hindurch zur Entschlammungsgruppe und Grube, sie haben, w.o. bemerkt, 2 Abschlussventile, die während der Betriebszeit der Kammer offen sind und sind somit drucklos.

Nach beendeter Entschlammung eines Ofens werden die Ventile am Ofen wieder geschlossen.

Sobald die Kammer völlig entschlamm ist, werden die Leitungen mit Stickstoff ausgeblasen und entspannt.

Es ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass zur Verhinderung einer Versetzung die Entschlammungsleitungen während des Betriebes der Kammer während etwas Spülgas durch die Entschlammungs-Öffnungen in die einzelnen Ofen und den Reg. II gefahren wird, (je 50 cbm/h). Ebenso wird etwas Gas auf die Reg. Schlangen (Produktweg) gefahren, sobald die Kammer ohne Einspritzung läuft.

Heil Hitler!

AMMONIAKWERK MERSEBURG

1.) Temperaturanstieg beim Brand Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Ka 2

2.) Schema der Entschlammungsleitungen.





*Translats red lined opinions*

7-307  
K03

Druckversuche  
558

7. Juli 1942 Bb/Eb

Zurück-an

Vorzimmer Dir. Dr. Pfla

Besprechung mit Rheinbraun am 6. Juli 1942.

Es wurden zunächst die 2 Betriebsunfälle, welche am 26. Juni und 28. Juni in Pöhlitz sich ereigneten, besprochen, sowie die Erfahrungen, welche sich daraus ergeben, diskutiert.

cker, Leuna:

Wenn eine Gasphase-Kammer 2 MV höher liegt als normal, muß die Einspritzung abgestellt werden.

<u>Schappert:</u>	Temperatursteigerung	Zeit, in der die Temperatursteigerung erfolgt.
	von 25 auf 26 MV	3 Minuten
	26 " 27 "	1 1/2 "
	27 " 28 "	> 1/2 "
	> 28	exponentiell klein

Notentspannung dauert bei 4 Öfen ca 6 Minuten, um auf 100 - 150 atm zurückzukommen.

Poukert:

Wenn bei irgend einem Element, welches 27 MV zeigt, dies automatisch angezeigt wird und wenn man dann dem Ofenmann es überläßt notzuentschlammern, wird aller Voraussicht nach keine Katastrophe mehr eintreten. Es müßten alle Öfen gleichzeitig entspannt werden.

In Rheinbraun steigt ein Element lokal an bei Kaviarverkokung; deshalb kann man die Regel wohl nur für Steinkohlewerke verwenden.

Gleichzeitig mit der Entschlammung muss beim Notentschlammern die Gasentspannung über Dach geöffnet werden. Rheinbraun macht das immer, wenn Gefahr vorliegt. Die Gasentspannung sprüht immer etwas. Nachteilig ist, daß dadurch der Inhalt eines Ofens in den andern herüber gezogen werden kann. Die Entschlammungsleitung sollte wegen der Gefahr des Platzens einer solchen Leitung möglichst nicht am Bedienungsgang vorbeiführen.

II. Dr. v. Blumencron schildert die derzeitige Situation der Hydrierung.

Der Betrieb mit estn. Schieferöl hat gezeigt, daß man damit auf gute Produktion in einer Kammer kommt. Der Ölgewinn bestand anfangs zu 40 % aus estn. Schieferöl und 60 % aus Kohle. Dabei betrug die Leistung 0,25, die Anlage war aber wegen H<sub>2</sub> Mangel nicht ausgefahren. Je Kammer können 1 500 moto Mehr-Produktion erreicht werden. Vielleicht sogar 2 000 moto. Das wären in 3 Kammern 4 500 moto. Dabei würde mit dünner Kohlekonzentration gefahren werden. August-Produktion: 93 000 moto voraussichtlich bei Kohle allein. Juni-Produktion: effektiv 5 600 moto. Seit Juni sind 3 Kammern fertig.

Diskussion über die Fremdböle: Pintsch Hildebrand Generatorteer und Wölfersheimerteer und Steinkohlenteer und Pech, sowie Strassenpech. Es soll in Ludwigshafen die gemeinsame Verarbeitungsmöglichkeit geprüft werden.

*20426*

Pier: Die wasserstoffreicheren Öle sollte man solange noch Schwierigkeiten bei der Kohleverflüssigung bestehen möglichst nicht verwenden

v. Hartmann: Über die Fahrweise für Rheinbraun, wie sie sich auf Grund der Kleinversuche ergibt. Vgl. Aktenvermerk von Dr. v. Hartmann.

v. Blumencron: Die Braunkohle hat 62 % H<sub>2</sub>O und verträgt kein H<sub>2</sub>O mehr ohne zu zerfließen. Vortrocknung ist nur mit dem Kleinkorn möglich. Deshalb stößt die Neutralisation der rhein. Braunkohle auf Schwierigkeiten.

Mecker, Leuna: Kaviarbildung ist durch Entsandung zu vermeiden. Schalenbildung in den Leitungen zwischen den Öfen kann wohl nur durch Neutralisation der Kohle vermieden werden.

Döllein: Durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Neutralisation ist die Verkrustung der Schlange auf 48% zurückgegangen. Durch S-Zusatz ist die Verkrustung der Schlange auf 50% zurückgegangen, ausserdem fehlte Eisen in der Verkrustung. Durch Temperatur-Erniedrigung des Bleibades und Schwefelzusatz konnte die Verkrustung bis auf 25% der ursprünglichen Menge gemindert werden.

Pier: Brücker Teer springt bei 21 MV = 408°C an.

v. Hartmann: Nach Kleinversuchen nicht bei 21 MV sondern bei 22 MV = 426°C an.

v. Blumencron: Für reine Teerverarbeitung fehlen in Rheinbraun Kontaktschichtanlage, Silo, getrennte Destillation. Deshalb geht nur das gemeinsame Fahren mit der Kohle in verdünnter Kohlenkonzentration.

Um L-Benzin zu erzeugen mußten die 6434 Kammern angefahren werden, dafür werden Regeneratoren gebraucht, die z. Zt. in der S-Phase eingesetzt sind.

Haver soll Strassenteer nach Lu schicken, damit die gemeinsame Verarbeitung mit der rheinischen Braunkohle untersucht werden kann.



EMERGENCY EXPANSION - DECOMPRESSION  
(NOTENTSPANNUNG) OF HYDROGENATION STALLS

Leunawerke, 8 October 1942

1. Rise of Temperature in the Converters.

Number of Measuring Points, (based on the type of converters in use at present):

Liquid Phase Converter, (coal stall, 200 atm):

1 - 2 in cover, 3 jacket elements, 1 element in converter inlet, 8 converter elements, of which 2 in converter I and 1 in converter II are resistance elements.

Prehydrogenation Converter, (200 atm, tray converter):

2 x 2 in cover, 3 jacket elements, 1 element in converter inlet, 1 element in the upper part of the first catalyst layer, as well as 1 element in each catalyst layer and 1 element below. The number of elements is, therefore, dependent upon the number of catalyst trays. With the generally abandoned flow from bottom to top the gas space elements are above the corresponding catalyst layer. At times, there is a resistance element in the outlet of converter I.

Benignation Converter, (200 atm, tray converter):

Cover and jacket as above, also elements in the catalyst and below the trays. Additional element in converter I inlet as above and in converter IV outlet. A vapor phase converter with 4 trays, therefore, has 9 elements, at times a 10th in the outlet. A converter with 6 trays has 14 to 15 elements.

Recorded are:

Liquid Phase: 1 - 2 elements each converter, converter inlet on each converter, also preheater and heat exchangers both passes inlets and outlets.

Vapor Phase: As above, except that the converter inlet is usually recorded only for converters I and II.

Converter Operators:

Each stall (liquid and vapor phase alike) has 2 men, relieved every 6 hours (12 hour shift). One man runs the stall, the other does the clerical and catchpot work.

Time required to record all elements:

- a) - Liq. Ph. & Vap. Ph. Conv. without trays, 1/4 to 1/2 min.
- b) - Vapor Phase Converter with trays, 1/2 to 3/4 min.

Special Remarks:

No conclusion can be drawn of the speed with which any trouble can be recognized from the time required to record all the elements of a converter. The moment in which an operator notices an irregularity and the period of time required to recognize the cause of any trouble depends too much upon the attention and intelligence of the man in question. To this must be added, that, in case of trouble, there should be no difference in the time required to judge the condition of this or that type of converter, because in an emergency the experienced operator will read only his major control elements and, in the vapor phase tray converter, e. g. only the elements in the catalyst.

Time required for a stall to run away:

- a) - Liquid Phase, 4 min.
- b) - Vapor " , 3 " .

2. Observations on the progressive temperature rise.

Fire in stall 2 due to sudden change of injected feed and subsequent rise in temperature.

The stall in question was a B-product stall in which the temperature rose so fast that the connecting pipe between converters I and II burst within 4 - 5 min. after the rise was first noticed. Fig. 1 shows the temperature rise in converter I.

3. When to expand in an emergency.

Instructions for emergency expansion are available only for the vapor phase:

- @ 24 mV cut injection immediately to half.
- @ 26 mV cut out injection entirely immediately.
- @ 30 mV shut oil pressure valve in circulating line and expand over 45 mm valve 9.

The normal temperature of the vapor phase is 18 to 23 mV. Cold gas is used to depress the temperature.

Liquid phase coal stalls are expanded only in case of defective equipment or fire in the stall.

The normal temperature of the coal stall is between 24 and 26 mV. As soon as a rise in temperature can no longer be controlled by cold gas, the injection into converter I

*828h*

(28 to 32 m<sup>3</sup>/h) is reduced by 5 m<sup>3</sup> at 27 mV and pasting oil is injected. This procedure has so far been enough to prevent a further rise in all cases. If it can't be applied in time the stall will coke up. If there is reason to believe that the stall has been damaged by the rise in temperature, it is changed over entirely to pasting oil and de-sludged in the usual way, although generally faster.

4. How to expand in an emergency.

Emergency expansion in both liquid and vapor phase consists merely in shutting off injection, shutting the oil pressure valves (pressure and suction side) and opening expansion valve 9. The procedure then immediately followed for the coal stall is described below:

Fig. 2: (Arrangement of expansion and letdown lines)

All valves are hand operated, except that in the de-sanding line from converter I there is a quick-closing valve (oil pressure), because of the danger of erosion in this line.

All letdown valves are 30 mm. The valves at the pit are normally open. No expansion tower is available, but one pit with auxiliary expansion pot for 4 to 6 coal stalls.

The distance of the pit from the stall is 70 m, from the operating stand 60 m.

For each stall are available: 2 letdown lines, each with 2 - 30 mm valves at the pit, 2 - 30 mm valves for each converter in the stall valve group, as well as 2 - 30 mm valves at H. E. II, and 2 each on the intermediate catchpot and the cold catchpot. The normal letdown can also be diverted to the pit by a valve.

Sequence of Operations.

First, the pit valves are closed and the lines from the stall to the pit are compressed with N<sub>2</sub> @ 200 atm. The stall is then de-sludged in the following sequence:

The hot catchpot is emptied in the normal way. Then the cold catchpot and the intermediate catchpot are emptied into the pit (or normally, if possible), followed by de-sludging the converters from IV to I and heat exchanger II last.

The sludge is let down at present only after the stall has been cut off the circulating line. The above mentioned sequence is based on the necessity of avoiding, e.g. that in de-sludging converter I, the residues still contained in the other vessels flow back and cause uncontrollable mixtures. 828c

The letdown lines are of N6 material and 30 mm dia. No defect has, so far, been detected in them. They run in the pipe trench from the stall valve group between the operating stands to the letdown group and pit. As mentioned above, they have 2 shut-off valves, which are open when the stall is operating and are, therefore, without pressure.

When a converter is completely de-sludged the valves at the converter are closed again.

As soon as a stall is completely de-sludged, the lines are blown out with N<sub>2</sub> and decompressed.

Finally, attention should be called to the necessity of avoiding mixtures by continuously injecting a little flushing gas into the individual converters and heat exchanger II (about 50 m<sup>3</sup>/h each) thru the letdown openings by way of the letdown lines. A little gas must also be run thru the heat exchanger coils as soon as the stall is run without injection.

Discussion with Rheinbraun, 6 July 1942

Becker, Leuna:

When the temperature in a vapor phase stall is 2 mV higher than normal injection must be cut off.

Schappert:

Temperature Rise	Time in which temp. rises
From 25 to 26 mV	3 min.
" 26 " 27 "	1 1/2 min.
" 27 " 28 "	1/2 min.
Above 28 mV	seconds

Emergency expansion to 100 to 150 atm requires abt. 6 min. with 4 converters.

Peukert:

If it is left to the judgment of the operator to de-sludge after an element, liquid phase converter, has automatically indicated 27 mV, there will, in all probability, be no trouble. All converters should be decompressed at the same time.

In Rheinbraun an element will rise locally due to caviar coking. The general rule can, therefore, be applied only to bituminous coal stalls. 828L

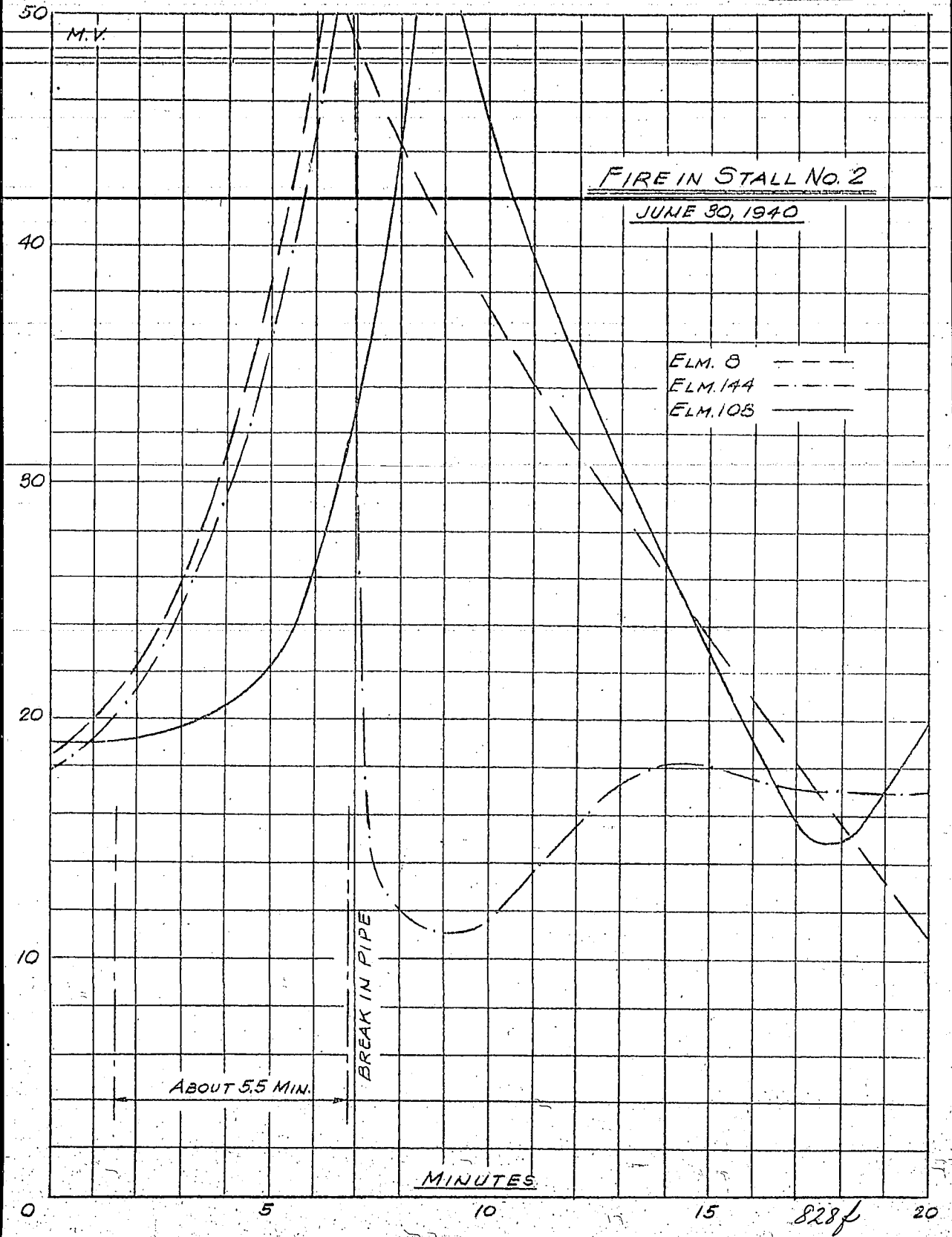
In an emergency letdown the gas must be released to the atmosphere at the same time. This is always done in Rheinbraun when there is danger. The gas always spits some when released under pressure. The disadvantage in ~~this is that the contents of one converter may be drawn~~ over into an other converter. The letdown line should not pass the operating stand, because of the danger of bursting of such a line.

/mc

828e

FIG. 1

T-307



Arrangement of Letdown Lines

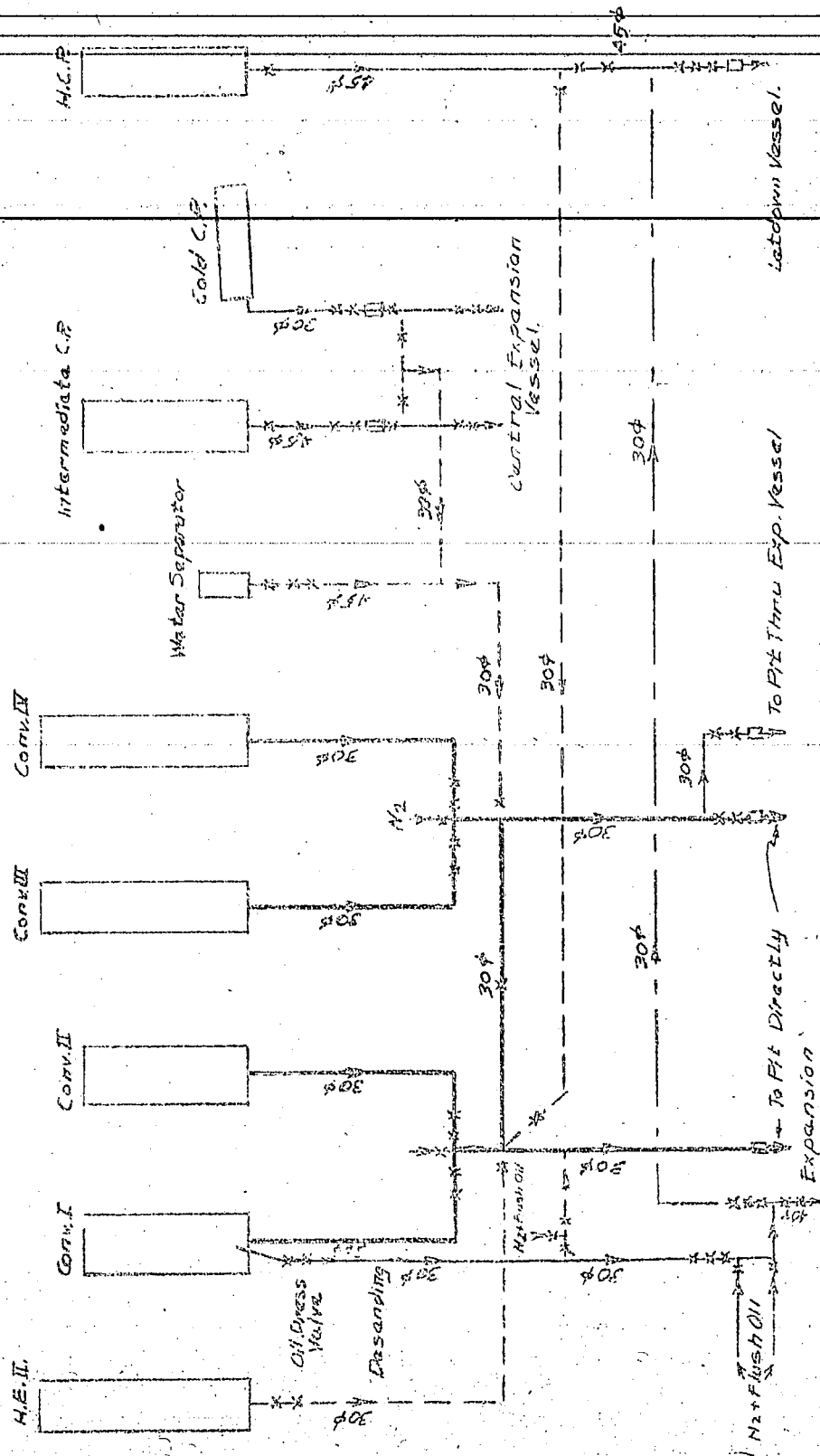


FIG. 2

Safety - 3

T-239

K13

Hochdruckversuche  
Nr. 598.

27. August 1942. Nr./No.

Berechnungsbericht über

(den Erfahrungsaustausch in Pöhlitz vom 17.8. - 5.9.1942.)

Anwesend: Obermeister Wahl I.G. Ludwigshafen  
Obermeister Nasselet Pöhlitz  
Obermeister Tyroff Louisa.

Verhalten bei Hochgehen der Temperatur von Kohleöfen.

Maßnahmen in Ludwigshafen: 700 ata

Normale Maximaltemperatur der Öfen 25,2 mV (40°)

A) Anreise: Gasdurchgang normal. Zeigt sich Hochgehen der Öfen, wird zunächst mit Kaltgas gedreht und zwar bis zur Maximaltemperatur von 25,5 mV, gleichzeitig wird der Gasvorheizer zurückgenommen. (Bei Abnagern der Temperatur über 25,5 mV wird mit Kaltöl (Anreibeöl) vor dem betreffenden Ofen gedreht und die Presse zugleich auf Anreibeöl umgestellt. Das Kaltöl wird mit einer Brei-Pressen gewürzt, die etwa 2 m<sup>3</sup> füllt (Kammervolumen 1,5 m<sup>3</sup>). Gehärtungswasser reicht eine Menge von ca. 100 ltr. (Betriebszeit der Kampe 2 - 5 Min. je nach Ofentemperatur) Anreibeöl aus, um den Ofen zu retten. Erfolgt die Ofentemperatur jedoch 26 mV und mehr, muss die Notentschlammung erfolgen. Diese geschieht folgendermaßen:

- 1) Die Erwärmer des Gasvorheizers werden gelüftet, das Ausgasbläs läuft weiter.
- 2) Kammer wird vom Kreislauf abgetrennt (elektrische Ventile, Kreislauf Ein- und Ausgang).
- 3) Die Öfen werden in der Reihenfolge 1 → 2 entleert (handbetätigte Ventile), unabhängig davon, ob Ofen 1 oder 2 hochgegangen war. Abscheider wird auf normalen Wege durch die Düse so lange entleert, bis Gas kommt. Die Entleerung der Öfen wird umso schneller durchgeführt, je höher die erreichte Ofentemperatur war.
- 4) Durch die Regeneration und den Vorheizer wird Anreibeöl weiter gefahren, um Verblockungen zu vermeiden.
- 5) Da in Ludwigshafen nach Anwendung der Notentschlammung unmittelbar das Hochgehen von Kohleöfen normalerweise die Entschlammungsventile anläßt werden, kann die Kammer nicht ohne Weiteres wieder angefahren werden. Nach Entleerung der Öfen wird deshalb die Kammer abgestellt und zwar so, dass nach Abstellen der Anreibeölpumpe Stickstoff über Regeneratoren und Vorheizer gegeben wird und zugleich die Regeneratoren entschlammt werden. Sobald die Regeneratoren leer sind, werden die Ventile wieder geschlossen und die Kammer weiter mit Stickstoff gespült und die Spülung durch Gasanalysen kontrolliert.

Copy sketches

829



6) ~~Anschließen der Ofenentschlammungsventile.~~

- 7) Mehrmaliges kurzes Spülen mit Stickstoff und zur Neubetriebnahme mit 100 atm Wasserstoff aufgefüllt und Gasdurchgang gegeben (ca. 2 000 m<sup>3</sup>)
- 8) Nach Feststellung des Funktionierens des Gaswagens wird sofort mit Anreibebelnspritzung begonnen.
- 9) Ist Stand im Abscheider erreicht und funktioniert die Standmessung, wird der Druck auf Reaktionsdruck gebracht (stündliche Erhöhung 50 atm) und der Ofen wie üblich wieder auf Einspritztemperatur gebracht.

B. Annahme Gasdurchgang fällt weg.

- 1) Z.B. durch Verstopfung in Regeneration oder Vorheizung. Brenner werden gelüftet, Ofen vom Kreislauf abgehängt und notentschlamm wie unter A). Die Ofen werden unter Einsatz der Kaltölpumpe auf den Zugang zwischen Vorheizer und Ofen I mit Anreibebel über Abscheider drucklos kaltgeföhren. Je nachdem, wo die Verstopfung im Vorheizsystem liegt wird durch den offenen Teilweg Anreibebel geföhren.
- 2) Z.B. durch Verstopfung im Luftkühler, Produktkühler oder Regeneratorkühlerweg. Brenner werden gelüftet, auf Anreibebel umgestellt. Ofen vom Kreislauf abgehängt und notentschlamm wie unter A). Es wird mit Anreibebel über Regeneration und Vorheizung durch Abscheider kaltgeföhren.
- 3) Z.B. durch Verstopfung im Gaseingangs Brenner werden gelüftet, auf Anreibebel umgestellt. Ofen vom Kreislauf abgehängt und notentschlamm wie unter A). Wenn Eingangsgas anhält und Kaltgas weiterfunktionieren, wird ebenso gehandelt.

0) Annahme Aufreissen des Vorheizers:

Brenner werden gelüftet, Gasumwälzung abgestellt, Kammern vom Kreislauf abgehängt und versucht, die Ofen zu entleeren, mit Stickstoff auszuräumen, auf dem schnellsten Wege zwischen Vorheizer und Ofen eine Blindlinse zu stecken und Ofensystem durch Kaltölpumpe über Abscheider kaltzuföhren.

Maßnahmen in Leuna 200 atm.

Normale Maximaltemperatur der Ofen 25,9 mV (40°C) je nach Produktionsleistung.

A) Annahme normaler Gasdurchgang.

Bei 26,1 mV wird auf Anreibebel umgestellt. Eine Menge von 1 - 3 m<sup>3</sup> Anreibebel auf 30 m<sup>2</sup> Kohlebedeckung hält in etwa 6 - 7 Minuten die Temperatur aller Ofen herunter (20 % Füllungsgrad bei 15 mV). Entschlammung bei hoher Temperatur kann in Leuna nicht durchgeführt werden wegen S-Baterial in Entspannungstellung.

B) Annahme: Aufreißen des Vorheizers.

Kammer wird vom Kreislauf abgehängt und entspannt.

C) Annahme: Undichtigkeiten im System.

Der Vorheizer wird vom Kreislauf abgehängt, auf Antriebsdruck umgestellt und entspannt.

Entschlammung der Öfen ist nur bei niedriger Temperatur und langsam durch handbetätigte Ventile möglich.

Massnahmen in Pflitz: 700 ata.

Normale Maximaltemperatur 25,2 mV (40°C)

Annahme: normaler Gasdurchgang: Die Temperatur von 25,5 mV kommt öfters vor. Bis zum Temperaturbereich von 26,0 mV konnten die Ofentemperaturen schon öfters mit Kaltgas heruntergedrückt werden. Bei 26,0 mV wird auf Antriebsdruck umgestellt, bei 26,5 mV wird Notentschlammung. Die Notentschlammung geht folgendermassen vor sich: Elektrische Ventile von Druck- und Saugseite werden geschlossen, Öffnen von Ofen I, Eckventil, Turbiventil, Öfen 2 + 4 Abscheider über normalen Düsenschwanz. Das Betätigen der E-Ventile dauert 20 - 30 Sekunden. Wenn Kammer nicht brennt (Aufreißen), wird versucht, zwischen 150 und 160 ata die Entschlammung zu stoppen und normal weiter zu entschlammern, gleichzeitig werden die Regeneratoren entleert.

Zum Freihalten des Vorheizers und der Regeneratoren wird während dieser Massnahmen Antriebsdruck gefahren. Während der Notentschlammung (sofern die Kammer nicht undicht ist durch Aufreißen) werden sämtliche Eingangs-Kaltgas-, Kreisgas-, Kühlgas- usw. Ventile geschlossen und anschliessend vom Kreislauf druckseitig her das E-Ventil nochmals geöffnet und die einzelnen Gaswege nacheinander durch kurzes Öffnen gespült (nach Gehör). Vorheizer wird wie in B) kaltgefahren. Je nach Sachlage kann die Entschlammung bei Mittelldruck abgebrochen werden und die Kammer wieder hochgefahren werden. Während des Wiederauffüllens werden die einzelnen Notentschlammungsleitungen mit N<sub>2</sub> gespült.

Anfahren der Kolkammer.

Indwighafen: Die gepresste und durchkontrollierte Kammer wird zunächst mit N<sub>2</sub> in der normalen Stromrichtung durchgespült bis zur Entspannung, kurz vor Saugseite. Es wird eine Gasanalyse genommen. Bei Sauerstofffreiheit wird die Kammer mit geöffnetem Kammergang mit Frischwasserstoff (240 ata) aufgefüllt. Das Auffülltempo muss wegen der starken Belastung der Wasserstoffreinigung (Überlastung der Wascher) sehr langsam vorgenommen werden (Zeit 5 - 8 Stunden, Ofenvolumen 1,6 m<sup>3</sup>). Der Kreislauf wird gleichzeitig

1) Das Spülen und Auffüllen des Ofens geschieht auch über die Kaltgasleitungen.

mitaufgefüllt. Wenn Kreislauf und Kammer auf dem Oppauer Netzdruck (240 atm) sind, wird der Kammerzugang geschlossen. Es wird dann die Umlaufpumpe angefahren und die Kammer bei 240 atm Gasdurchgang gegeben (2000 m<sup>3</sup>). Wenn alles in Ordnung (Gaswaagen, Manometer usw.) wird der Vorheizer gezündet. Zu diesem Zweck werden die Blindscheiben der Kraftgasleitung und der Leuchtgasleitung für die Zündbrenner gezogen, welche jedesmal nach Abstellen der Kammer gesteckt werden. Vorher wird der Gasvorheizer mit Luft durchgespült, indem man das Valsegebläse anfährt, Unterdruck im Vorheizer herstellt und dann Frischluft durch die Zündflammenlöcher ein-saugt und auf der Druckseite über Dach führt. Die Absperrklappen an den Brennern sind geschlossen. Nach 1 Stunde werden die Leuchtflammen gezündet. Es wird hierauf von jeder Brennergruppe (2 Gruppen u. je 3 Brenner) der mittlere Brenner gezündet und die Temperatur des Ofens pro Stunde (bis 12 mV) um 1 mV gesteigert. Ab 12 mV 0,5-0,7 mV Steigerung. Bei einem neuen Ofen wird bei 6 mV mit Mittelöl oder Abstreifer-Schwerölsinspritzung (1000-1200 ltr.) begonnen. Bei einem alten Ofen wird sofort nach Vorholzergründen mit Einspritzung begonnen, um ein Austrocknen und anschließendes Abblättern und Zusammenschieben von Krusten in Leitungen zu verhindern. Sobald die Standmessung des Abscheiders angelegt und funktioniert, wird mit dem Entspannen über Abschlammsgruppe begonnen. Wenn auch hier alles in Ordnung, wird langsam der Druck (pro Stunde um 50 atm) auf 700 atm gesteigert. Bei 12-14 mV wird auf Anreibeöl umgestellt. Nach Erreichen von 700 atm wird mit Anreibeöl diejenige Einspritzmenge eingestellt, welche später gefahren werden soll. Bei 21,5 mV wird auf Kohlebrei umgestellt, nachdem noch vorher die Kaltgase geprüft wurden. Die Umstellung erfolgt praktisch gleichzeitig über Dünnbrei und Dickbreiweg. Zuerst wird Kohlebrei + Anreibeöl 1 : 1 gefahren (2 Std.) (Mischung im Ansaugbehälter). Dann wird durch Zufahren von Anreibeöl in die Dünnbreileitung in der Regenexzitation langsam die gewünschte Festkonzentration hergestellt und über 75 : 25 Dickbrei + Anreibeöl (2 h) auf volle Dickbreikonzentration umgestellt. Die Ofen stehen langsam auf ca. 23,5 mV. Bei dieser Temperatur lässt man den Ofen bernigen und stellt die richtige Gasmenge ein. Gasengen werden pro Stunde um 50 m<sup>3</sup> vor- oder zurück-(nach Strich) gefahren. Der Ofen wird durch Weiterschieben auf Reaktionstemperatur (25,1 - 25,2 mV) gebracht. Tempo je nach Aktivität der Ofen. Von 23,5 mV - 24,2 mV wird je 2 Stunden um 1/10 mV vorgefahren und hinterher jedesmal der Ofen etwas beruhigen gelassen. Von 24,2 mV aufwärts wird je-weils nach Angabe noch vorsichtiger vorgefahren.

Frischgas:

Ludwigshafen: Frischgasleitung Oppau-Ludwigshafen (Lu 35) ist isoliert, mit Heizung versehen, wird aber seit Jahren nicht mehr geheizt. Früher waren im Winter Schwierigkeiten infolge von Auftreten von Wasser (Einfrieren). Seit in Oppau Entwässerung eingebaut ist, wurden keine Schwierigkeiten mehr beobachtet. Bei der Ankunftsetelle in Ludwigshafen (Bau 35) sind 2 hintereinandergeschaltete Wasserabstreifer angebracht, welche etwa alle 8 Tage abgestreift werden. Die Isolierung und Heizvorrichtung reicht bis etwa 100 m hinter diese Flaschen. Von da ab bis Eingang Kammer ist weder geheizt, noch isoliert. Schwierigkeiten infolge NH<sub>3</sub> traten bisher noch nicht auf. Abnorme CO-Mengen wurden durch Fernan zeige angezeigt.

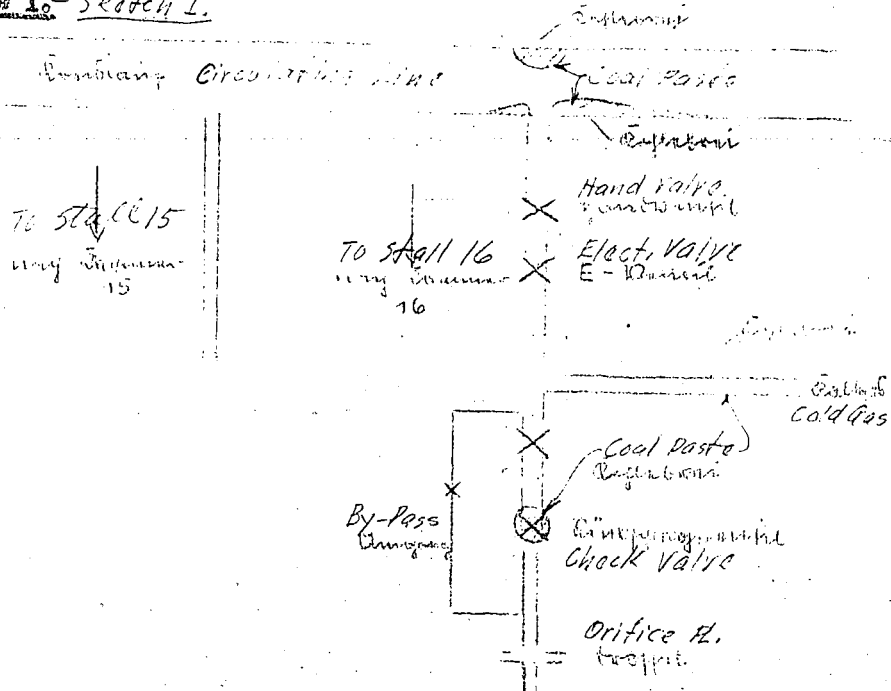
Leuna: Frischgasleitung geht bis Eingang Kreislauf. Mit Rücksicht auf Kat 6434 wird das Frischgas für den Benzinkreislauf bis auf 0,1 mg NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> mit Wasser gewaschen. Zur Gewährleistung einer einwandfreien NH<sub>3</sub>-Analyse wird die Probenahme über eine gut geheizte Sonda (3 mm), die über eine 5er Linse in die Mitte der Leitung führt, vorgenommen.

Pöhlitz: Frischgasleitung war früher nur bis zur Verteilergruppe geheizt. Es traten Schwierigkeiten durch NH<sub>3</sub> auf, insbesondere bei Kammer Ia (T 52 mit Frischgas betrieben). Es sind hier verhältnismässig weite Leitungen mit geringem Durchfluss vorhanden. Ebenso traten in den Frischgasleitungen der Betriebskontrolle (Spülgas für Standmessungen usw.) Verstopfungen auf. Alle diese Leitungen wurden beheizt. Ausserdem wurde bei Kammer Ia eine Wasserwäsche angebracht, welche den Ammoniakgehalt von 5-8 mg in Frischgas auf etwa 25 % davon vermindert.

Zum Betriebsunfall am 26.6.1942.

Die Öffnung des Kreislaufes III ergab, dass das Rückschlagventil in Kammer 16 mit Kohlebrei verschmutzt war, ebenso wurde, siehe Skizze, an der Abgangsstelle für Kammer 16 vom Kreislauf Kohlebrei gefunden. Analyse: 61 % Festes, 3-10 % Asche.

Skizze I. - Sketch I.



Das Zurücksteigen des Kohlebreies wird auf den Stromausfall vom 27.5.1942 zurückgeführt. Ob damals der Umgang um das Rückschlagventil offen war, ist nicht bekannt. Beim Unfall am 26.6.42

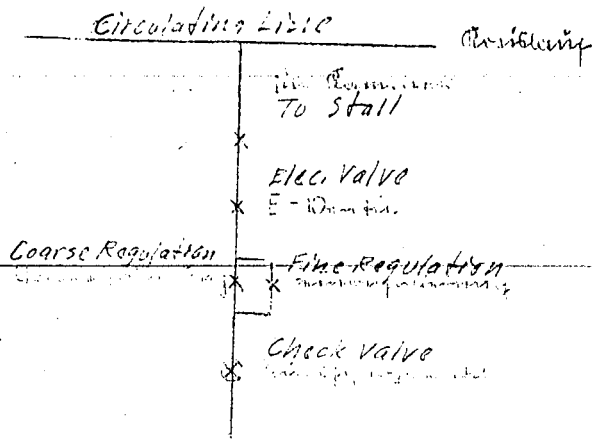
wurde durch den teilweise geöffneten Umgang gefahren und im Um-  
gangsventil reguliert. Nach dem Unfall wurde im Umgang frischer  
Binnbrei gefunden.

Louisa hat am Gaseingang zu den Kammern keine Rückschlagven-  
tile; Störungen durch Zurücksteigen von Kohlebrei in den  
lauf traten bisher nicht auf.

Ludwigshafen hat Rückschlagventile ohne Umgang.

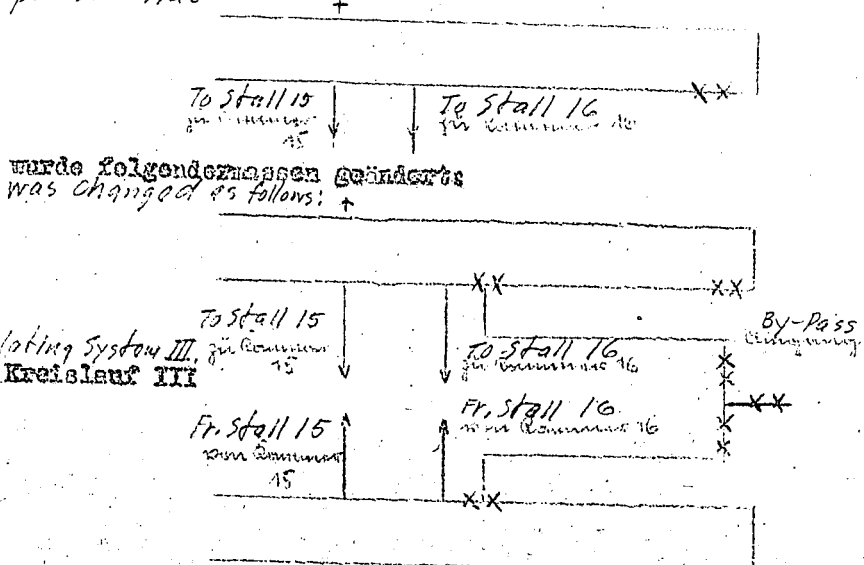
Schema für Ludwigshafen

Skizze II  
Sketch II.



Pöhlitz hat an 3 Kohlekammern die ursprüngliche Anordnung (Skizze I)  
nach dem Unfall geändert. Die neue Anordnung entspricht Skizze II  
Ludwigshafen.

Changes in Circulating System at Pöhlitz: The long pocket in Recirc. Syst. III,  
Änderungen am Kreislauf in Pöhlitz: Der lange Sack am Kreislauf III  
Druckseite  
pressure side



wurde folgendermassen geändert:  
was changed as follows:

Circulating System III,  
Kreislauf III

Sketch II

Dadurch kann der Kreislauf III unmittelbar hinter dem Zugang zur Kammer 16 abgeriegelt werden. Ausserdem erlaubt der neu angebrachte Umgang vor Hineinhängen des Kreislaufs III durch vorsichtiges Öffnen Strömung in den bis dahin noch nicht in Betrieb befindlichen Teilen zu erzeugen. Nach Warmfahren des Kreislaufes erfolgt das Hineinhängen durch Öffnen der letzten Ventile gegen Kreislauf II und Schliessen des Umgangs.

Zur Zeit ist der Kreislauf II abgehängt (Lieferstrom des Kreislaufkühlers). Auch bei diesem Kreislauf wurde der geschlossene Umgang bereits angebracht.

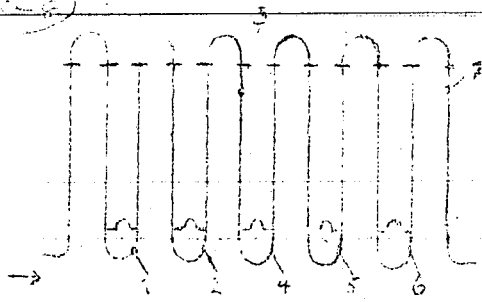
In den Rückschlagventilen werden 5 mm Stahlfedern verwendet, da die 8 mm-Federn öfters gebrochen sind (Federn sind zu stramm).



Elektrischer Vorheizler in Vorhydrierkammera Fölits.

Die Elemente waren bisher mit Ausnahme von 2 Elementen an unteren Heiznadelbogen ausserhalb der Stromzuführung angebracht.

S.B. Kammer 8:



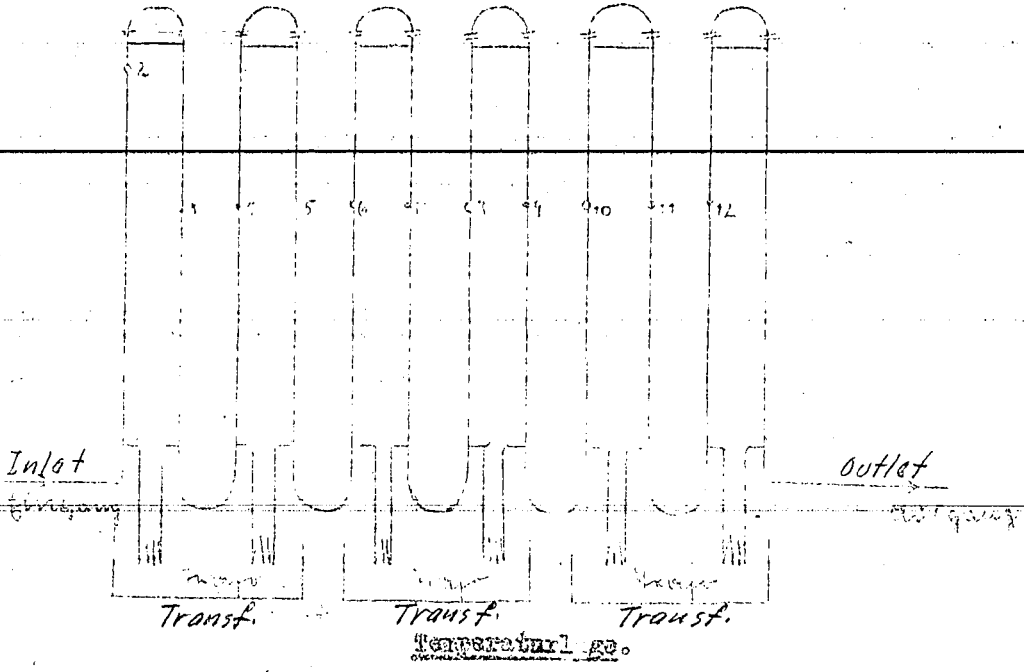
Temperaturlage dieser Kammer am 25.7.1942.

Element	1	2	3	4	5	6	7	Belastung
kW	19,5	21,0	21,5	21,5	21,0	21,7	23,9	Summe 1560 kW.

Durch Messungen an einer beheizten Probeheiznadel wurde festgestellt, dass etwa in der Mitte der Heiznadellänge die höchsten Temperaturen auftreten.

Bei der in Betrieb befindlichen Kammer 6 wurden bereits, bevor man dies wusste, eine Reihe von Zusatzelementen in der Mitte angebracht.

Stelle



26.9.42, 13<sup>H</sup>

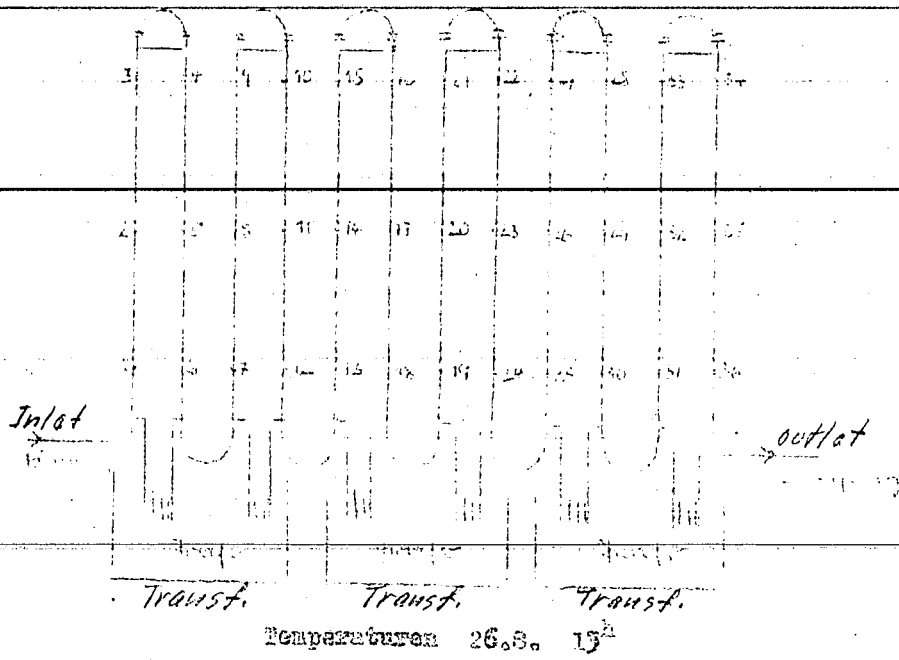
Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
mV	19,6	20,6	21,4	21,7	22,4	19,6	26,0	24,0	20,4		20,2	25,8	21,8

Belastung 520 + 220 + 320 = 1060 kW    11.144 18 mV

Bei diesen Vorheizern sind die Heizstäbe mit Steinen isoliert zwecks besseren Wirkungsgrades.

Bei Neuinbau des durch Platzen eines Rohres ausgefallenen Elektrovorheizers Kammer 7 wurde folgende Elementanordnung getroffen:

9  
*stuck 7*



26° Klemme:

Element	mV	Element	mV
1	18.8	19	19.0
2	19.0	20	19.0
3	19.0	21	19.1
4	19.2	22	19.0
5	19.2	23	19.2
6	19.0	24	19.2
7	19.0	25	19.0
8	19.2	26	19.1
9	19.2	27	19.2
10	19.0	28	19.1
11	19.1	29	19.2
12	19.0	30	19.2
13	19.3	31	19.0
14	19.1	32	19.2
15	19.1	33	19.3
16	19.1	34	19.3
17	19.0	35	19.2
18	19.0	36	19.3

30ev



#### Anordnung an Elektrovorheizern Ludwigshafens

Die Elemente sitzen alle innerhalb der Stromdurchflusszone. An mehreren Stellen sind Reserveelemente angebracht, die bei Ausfall der normalen Elemente auf den Tasterkasten angeschlossen werden können.

#### Spülen der Kammer nach Abstellen oder Ausfall.

Leuna: Es wird bei etwa 6 mV im Vorheizger gespült. Die Spülung erfolgt auch durch die Kaltgasrohre. Zur Kontrolle der Spülung werden die Elemente (Anspringen der Temperaturen) verfolgt, sodass der Stromverlauf festgestellt werden kann, was insbesondere bei Regeneratorkurzschlüssen von Wichtigkeit ist.

#### Ofenentschlammungsleitungen.

Leuna: Die Ofenentschlammungsleitungen werden durch den aufsteigenden Sand ausgeschliffen. Leuna führt deshalb von Zeit zu Zeit Kontrollen der Leitungen durch Herausnahme von Krümmern durch. Jede Kammer in Leuna hat zwei Entschlammungsleitungen. Es ist besonders darauf zu achten, dass Material, das bereits in Entschlammungsleitungen eingebaut war, an keiner anderen Stelle mehr verwendet wird.

Pöhlitz: Da in Pöhlitz mehrere Kammern an einer Entschlammungsleitung zum Turm hängen, kann hier eine solche Kontrolle nur durchgeführt werden, wenn alle diese Kammern abgestellt sind. Bei einer solchen Gelegenheit ist jedoch eine Kontrolle vorgesehen. Es wurde bisher nur Schluff im Gehäuse des Turmventils beobachtet. Die Entschlammungsleitung in Pöhlitz steht ca. 200 atm über 700 atm Überdruck. Gegen den Turm hier wird durch 4 eingebaute Hochspannungen der Druck auf etwa 500 atm gesenkt.

#### Kaltgas- > Anschluss von Hochdruckventilen.

Leuna: Leuna hat keine Kaltgaszuführung zwischen den Öfen. Die Hauptmenge Kaltgas wird möglichst tief im Ofen zugegeben. Diese Kaltgasmenge bleibt möglichst konstant, reguliert wird mit den geringen Kaltgasmenigen im oberen Ofenteil. Der Ofen wird so gefahren, dass der Ofeneingang (Vorheizerausgang) konstant gehalten wird und der Ofenausgang beobachtet wird. Leuna hat auch schon nach Ausfallen der Innenelemente allein nach Ausgangselementen gefahren. Sobald keine erhöhte Ausgangstemperatur wahrgenommen wird, ist auch keine Gefahr für Ofen innen zu befürchten.

Pöhlitz und Ludwigshafens: Bei Steinkohle kann ohne ständige Beobachtung der Innenelemente nicht gefahren werden.

#### Wasserspritzung in Gasphasenkammern.

Leuna: Leuna gibt Wasser oben auf den kalten Regenerator und vor Produktkühler. Früher wurde das Wasser unten in die Steigleitung

eingewirkt. Dabei wurde starke Korrosion (Salzsäurebildung) an diesen Stellen beobachtet.

Pölitze: Die Wasserspülung erfolgt an die Steigleitung unten vor dem kalten Regenerator und vor Produktkühler. Korrosion wurde nicht beobachtet.

Pölitze verwendet zur besseren Verteilung des Wassers Lechner-Düsen.

Indwigshafen: Wasserspülung wie Leuna.

### Stromausfall.

Leuna: Die Umlaufpumpen sind Dampfmaschinen, weiter sind 4 mit Gasmaschinen angetriebene Pumpen vorhanden. Bei Dampfausfall (starke Undichtigkeit) laufen die Umlaufpumpen mit verminderter Leistung weiter.

Pölitze: Pölitze hat zur Zeit nur elektrisch betriebene Umlaufpumpen, will aber noch 4 Dampfmaschinen einstellen. Es sind zwei Stromnetze vorhanden, wovon jedes Netz noch 2 mal unterteilt ist, so dass jeweils bei Ausfall des einen Netzes nur 1/2 der Umlaufpumpen ausfallen.

Es jetzt sind wie in Golßenberg nur ein Teil der Umlaufpumpen auf das andere Netz umschaltbar. Zur Zeit wird daran gearbeitet, alle Pumpen automatisch auf das andere Netz umschaltbar zu machen. Bei Strommangel werden vom Elektrobetrieb zunächst Kompressoren abgehängt, damit die Umlaufpumpen mehr Strom erhalten. Dabei wird eine Verminderung der Gasmenge und Druckabfall in Kauf genommen, jedoch bleibt die Su-Phase von jeder Reduzierung verschont, da die Gasphase in erster Linie zurückgenommen wird.

Indwigshafen: Die Umlaufpumpen sind elektrisch angetrieben. Es sind 2 Netze vorhanden, welche aber nicht automatisch umschaltbar sind.

### Umstellen bzw. Hereinhängen von Kreisläufen.

Leuna: Je nachdem, ob es längere oder kürzere Teile sind, welche hereinhängt werden, wird verschieden vorgefahren. Es kommt auch darauf an, wie die Temperatur der hereinzuhängenden Teile ist. Leuna hat keine Kompensationsbögen und muss deshalb vorsichtig vorgefahren, um Undichtigkeiten zu vermeiden. Es kam in Leuna vor, dass sich an kalten Kreislaufteilen (Druckseite) Wasser kondensiert hatte. Die Umstellung erfolgt grundsätzlich nur bei Tag und zwar vormittags. Das Öffnen des letzten Schiebers wird über 1 - 2 Stunden verteilt.

Pölitze: Stumpfphase: Neue Massnahmen:

- 1.) Bei Umstellungen am Kreislauf werden die Kohlekammern vom Durchsatz zurückgenommen und die Temperatur um 0,5 - 0,7 mV erniedrigt, um beim eventuellen Hochgehen durch Gasausfall größeren Spielraum zu haben.
- 2.) Bei Kreislauf III wurde der 50 m lange Saack durch Verarbeiten der Schieber an den Abgang Kammer 16 dicht heran, veranlassen.
- 3.) An den Absperrungen wurden Umgänge (30 mm) zwischen Druck- und Saugseite angebracht (Abgänge zwischen dem 2. Abschlussventil).

Das Hineinhängen eines Kreislaufs geschieht so, dass Druck- und Saugseite bei geschlossenen Absperrschiebern und geschlossenem Umgang durch provisorische Gasleitungen von der Druck- bzw. Saugseite aufgefüllt werden. Dabei ist die Kreislaufdifferenz ca. hineinzuhängenden Teiles geschlossen. Dauer des Auffüllens ca. 20 Stunden. Dann werden die Ventile an der Trennstelle langsam geöffnet und durch den Umgang 12 Stunden lang vorsichtig Gasdurchgang gegeben (ca. 20 000 m<sup>3</sup>) bis der neue Kreislaufteil gut durchwärmbar ist. Als Trennstelle ist dasjenige Ende des neuen Kreislaufs aufzufassen, von wo aus aufgefüllt wurde (auf der Druckseite von der Seite der Pumpen her, auf der Saugseite von der Seite des Wäschereis her). Vor Umgangöffnen werden die Bedienung der Kreislaufdifferenzhaltung des anderen Kreislaufes und die Leute an den Gaseingängen und an den Öfen derjenigen Kammern verständigt, welche in diesem Kreislauf hängen. Dann wird zur Öffnung der Schieber zur Kammerseite des Kreislaufs hin geschritten. Die volle Öffnung dieses Schieber dauert etwa 1 Stunde. Hinterher wird der Umgang langsam geschlossen. Bis 3 Stunden nach dem Hineinhängen eines neuen Kreislaufs wird keine Änderung an der Kammer vorgenommen.

Die Druckseite des Kreislaufs ist nicht isoliert, die Temperatur (Kompressionswärme) der Rohre beträgt ca. 60-70°. Die Saugseite ist vollständig geheizt und isoliert und hat eine Temperatur von 85°. Die Temperaturen werden gemessen durch runde aufgebundene Thermometer und durch Rundgänge kontrolliert und notiert.

#### Abhängen eines Kreislaufteiles.

Der abzuhängende Kreislauf wird nach Schließen der Druckdifferenzhaltung zuerst druckseitig durch langsames Schließen des kammerseitigen Absperrventils strömungslos unterbrochen (Dauer 1 Stunde). Zeigt sich keinerlei Störung, wird der Kreislaufteil, soweit er herausgehängt werden soll, auch pumpenseitig abgeriegelt. Analog die Saugseite.

gez. Rank

gez. Hahl.

KCE:amh  
2/11/47

EXPERIENCES WITH RUNAWAY CONVERTERS, ETC.  
(Discussion held at POLITE)

Ludwigshafen, 17 Aug. 1942.

BEHAVIOR OF COAL STALLS AT EXCESSIVE TEMPERATURES.

MEASURES TAKEN IN LUDWIGSHAFFEN: - 700 ATM.

Normal maximum temperature in converters = 25,2 mV (40°C).

A. Assumption: - Gas flow normal.

When the temperature rises excessively, cold gas is first injected to a max. temperature of 25.5 mV, at the same time cutting down the gas preheater. If the temperature rises above 25.5 mV, cold pasting oil is injected ahead of the converter in question and the presses are switched over to pasting oil at the same time. The cold oil is conveyed by a paste press, which conveys about 2 m<sup>3</sup> (volume of stall = 1.6 m<sup>3</sup>); an estimated 100 liters of pasting oil is enough to save the converter. (Operating time of pump is from 3 to 5 minutes, according to the converter temperature). If the converter temperature reaches 26 or more, emergency let-down must be resorted to. This is done in the following way:

- 1.) The gas preheater burners are turned off, the circulating blower keeps on running.
- 2.) The stall is disconnected from the circulating system (electric valves, circulating system inlet and outlet).
- 3.) The converters are emptied in the order 1-2 (hand operated valves), irrespective of whether converters 1 or 2 ran away. The catch pot is emptied thru the nozzle in the normal manner until gas appears. The higher the converter temperature the quicker the converters are emptied.
- 4.) Pasting oil is continued to run thru the heat exchangers and the preheater to prevent coking up.
- 5.) In Ludwigshafen the letdown valves usually leak after an emergency expansion due to the runaway of a converter and the stall can not be restarted immediately. Therefore, after the converters are emptied, the stall is shut down in such a way that nitrogen is injected into the heat exchangers and the preheater after the pasting oil pumps have been shut down and the heat exchangers are desludged at the same time. As soon as the

840a

heat exchangers are empty the valves are again closed and the stall is further flushed with nitrogen, the flushing is controlled by gas analyses.

6.) Change converter letdown valve.

7.) Again flush with nitrogen, then fill with 100 atm hydrogen for starting up anew; let about 2000 m<sup>3</sup> gas flow thru.

8.) After checking the gas meters for correct functioning pasting oil injection is immediately started.

9.) When the catch pot level has been reached and the level gage functions properly the pressure is brought up to reaction pressure (hourly increase 50 atm) and the converter is again brought up to the injection temperature in the usual manner.

B.) Assumption: - No gas flow.

1.) For example, due to clogging of heat exchangers or preheater: Burner is turned off. Converter is cut off the circulating system and emergency letdown is made just as in A.) Using the cold oil pump, pasting oil is injected in the inlet between the preheater and Converter I and the converters are run cold to the catchpot at atmospheric pressure. According to where the preheat system is clogged, pasting oil is run thru the free portion of the passage.

2.) For example, due to clogging of air cooler, product cooler or heat exchanger return passage: Shut off burners, switch to pasting oil, cut converters off the circulating system and make an emergency letdown just as in A). The converters are run cold with pasting oil thru heat exchangers and preheater to the catch pot.

3.) For example, due to clogging of the gas inlet: Turn off burner and switch to pasting oil, put the converters off the circulating system and make emergency letdown as in A). When the inlet gas fails but the cold gas continues to function proceed likewise.

C.) Assumption: Break in Preheater.

Turn off burners, shut off gas circulating system. Disconnect the stall from the circulating system and try to empty the converters. Flush with nitrogen, as quickly as possible insert a blind disk between preheater and converters and run the converter system cold with the cold oil pump to the catch pot.

840 d

Measures taken in Leuna: 200 atm.

Normal maximum temperature of the converters is 25.9 mV (40°C), depending upon paste throughput.

A.) Assumption: Normal gas flow.

At 26.1 mV switch to pasting oil. From 1 to 3 m<sup>3</sup> pasting oil to 30 m<sup>3</sup> coal paste will bring down the temperature in all converters in 6 to 7 minutes (20% full (Füllungsgrad) at 15 mV). Letdown at high temperature cannot be done at Leuna because of the S2 material in the expansion line.

B.) Assumption: Break in Preheater.

Stall is taken off the circulating system and decompressed.

C.) Assumption: Leaks in the system.

The stall is taken off the circulating system, switched to pasting oil and decompressed.

Letdown (Entschlammung) of the converters is possible only at low temperature and slowly thru hand operated valves.

Measures taken at Pölititz: 700 atm.

Normal maximum temperature 25.2 mV (40°C).

Assumption: Normal gas flow.

The temperature rises to 25.5 mV quite often. It has been repeatedly possible to bring down the temperature with cold gas from the temperature range of up to 26 mV. Make emergency letdown at 26.5 mV in the following manner:

Close electric valves on pressure and suction side. Open converter 1, angle valve, tower valve, converters 2 to 4 and catch pot in the normal manner thru nozzle. It takes 20-30 seconds to operate the electric valves. If the stall doesn't burn (break open), try to stop the letdown between 150 and 160 atm and to continue the letdown normally. The heat exchangers are emptied at the same time.

In order to keep the preheater and heat exchangers open, pasting oil is run while these measures are being taken. During the emergency letdown, provided the stall does not leak due to a break, all inlet-cold gas, paste gas, cooling gas, etc, valves are closed and then the electric valve on the pressure side of the circulating system is again opened and the individual gas passages are flushed by sound one after another by a quick opening and closing. The preheater is run cold, just as in Ludwigshafen. Depending upon conditions, the letdown may be 840c

broken off at intermediate pressures and the stall restarted (hochgefahren). During the refilling, the individual emergency letdown lines are flushed with oil.

#### Starting up a Coal Stall

Ludwigshafen: The compressed and thoroughly checked stall is first flushed with nitrogen in the normal direction of flow to the expansion valve just ahead of the suction side. (Flushing and refilling of the converter is also done thru the cool gas lines). A gas analysis is taken. When no oxygen is present, the stall is filled with make-up hydrogen (240 atm), with the stall by-pass open. Filling must be done very slowly, due to overloading the K<sub>2</sub>-washer (time 5 to 8 hrs, converter volume 1.0 m<sup>3</sup>). The circulating system is filled at the same time. When the circulating system and the stall have been compressed to 240 atm (the Oppau plant pressure), the stall by-pass is closed. The circulating pump is then started and the stall is given gas at 240 atm (2000 m<sup>3</sup>). When everything is in order, gas meters, monometers, etc, the preheater is fired. The blind disks in the fuel gas and illuminating gas lines are pulled out for this purpose; they are inserted every time the stall is shut down. Before this, the gas preheater is flushed out with air by starting the circulating blower, producing a negative pressure in the preheater, then sucking fresh air thru the pilot flame holes and exhausting to atmosphere on the pressure side. The shutoff dampers to the burners are closed. After an hour the pilot flames are ignited. Then the middle burner of each burner group (2 groups of 3 burners each) is ignited and the converter temperature is increased 1 mV/hr to 12 mV. From 12 mV on the increase is 0.5-0.7 mV/hr. With a new converter middle oil or catch pot heavy oil injection is started at 6 mV (1000-1200 ltr). With an old converter injection is started immediately after igniting the preheater, in order to prevent drying out and subsequent scaling and accumulation of scale in the lines. As soon as the level indicator in the catch pot registers and functions decompression is started over the letdown group. When everything is in order here, too, the pressure is slowly increased to 700 atm at the rate of 50 atm/hr. At 14-12 mV the feed is switched to pasting oil. After 700 atm. is reached pasting oil is injected at the rate later intended. At 21.5 mV the feed is switched to coal paste, after first checking the cold gases. The switch-over is made practically simultaneously to thin and thick paste. First coal paste and pasting oil is run in the proportion of 1:1 for 2 hours. (They are mixed in the suction vessel). Then, by injecting pasting oil into the thin paste line in the heat exchanger, the desired concentration of solids is slowly obtained and the switchover to full thick paste concentration is made by means of 75:25 thick paste plus pasting oil for 2 hrs. The converters slowly reach about 23.5 mV.

840d

broken off at intermediate pressures and the stall restarted (hochgefahren). During the refilling, the individual emergency letdown lines are flushed with oil.

#### Starting up a Coal Stall

Ludwigshafen: The compressed and thoroughly checked stall is first flushed with nitrogen in the normal direction of flow to the expansion valve just ahead of the suction side. (Flushing and refilling of the converter is also done thru the cool gas lines). A gas analysis is taken. When no oxygen is present, the stall is filled with make-up hydrogen (240 atm), with the stall by-pass open. Filling must be done very slowly, due to overloading the H<sub>2</sub>-washer (time 5 to 8 hrs, converter volume 1.6 m<sup>3</sup>). The circulating system is filled at the same time. When the circulating system and the stall have been compressed to 240 atm (the Oppau plant pressure), the stall by-pass is closed. The circulating pump is then started and the stall is given gas at 240 atm (2000 m<sup>3</sup>). When everything is in order, gas meters, monometers, etc, the preheater is fired. The blind disks in the fuel gas and illuminating gas lines are pulled out for this purpose; they are inserted every time the stall is shut down. Before this, the gas preheater is flushed out with air by starting the circulating blower, producing a negative pressure in the preheater, then sucking fresh air thru the pilot flame holes and exhausting to atmosphere on the pressure side. The shutoff dampers to the burners are closed. After an hour the pilot flames are ignited. Then the middle burner of each burner group (2 groups of 3 burners each) is ignited and the converter temperature is increased 1 mV/hr to 12 mV. From 12 mV on the increase is 0.5-0.7 mV/hr. With a new converter middle oil or catch pot heavy oil injection is started at 6 mV (1000-1200 Ltr). With an old converter injection is started immediately after igniting the preheater, in order to prevent drying out and subsequent scaling and accumulation of scale in the lines. As soon as the level indicator in the catch pot registers and functions decompression is started over the letdown group. When everything is in order here, too, the pressure is slowly increased to 700 atm at the rate of 50 atm/hr. At 14-12 mV the feed is switched to pasting oil. After 700 atm. is reached pasting oil is injected at the rate later intended. At 21.5 mV the feed is switched to coal paste, after first checking the cold gases. The switch-over is made practically simultaneously to thin and thick paste. First coal paste and pasting oil is run in the proportion of 1:1 for 2 hours. (They are mixed in the suction vessel). Then, by injecting pasting oil into the thin paste line in the heat exchanger, the desired concentration of solids is slowly obtained and the switchover to full thick paste concentration is made by means of 75:25 thick paste plus pasting oil for 2 hrs. The converters slowly reach about 23.5 mV.

840d



At this temperature the converter is left to rest and the correct gas quantity is adjusted. The quantity of gas is uniformly increased or decreased at the rate of 50 m<sup>3</sup>/h. The converter is pulled up to reaction temperature (25.1 - 25.2 mV), at a rate depending upon the activity of the converters. Between 23.5 and 24.2 mV the temperature is increased 1/10 mV every 2 hours and the converter then left to rest a little every time. From 24.2 mV upwards, as the case may be, the operation may proceed even more carefully.

#### Make-up Gas.

Ludwigshafen: The make-up gas line Oppau-Ludwigshafen (Lu 35) is insulated and provided with a heating tracer, but has not been heated for years. Formerly, trouble was encountered due to water (freezing). But since drainage was installed at Oppau no more trouble was had. At the point of entry at Ludwigshafen, 2 water separators have been installed in the line, in series, which are drained every week. The line is insulated and heated to about 100 m behind these separators. From there on to the inlet to the stall it is neither insulated nor heated. No difficulties have, as yet occurred due to NH<sub>3</sub>. Abnormal quantities of CO have been indicated by remote recorder.

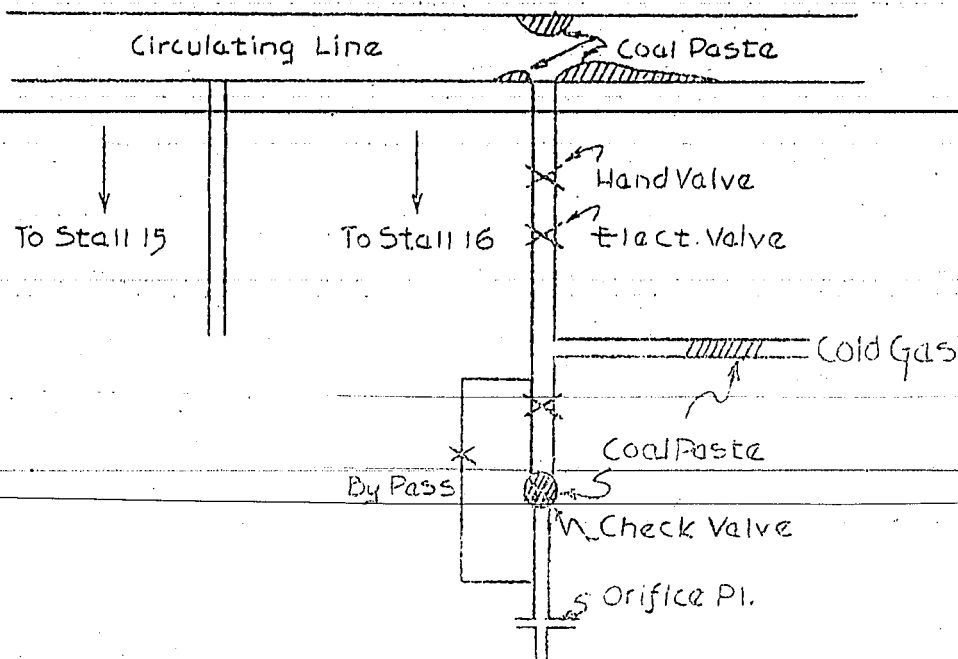
Leuna: Make-up gas line heated to inlet to circulating line. Because of catalyst 6434, the make-up gas for the gasoline circulating system is washed with water to 0.1 mg NH<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. To assure a satisfactory NH<sub>3</sub> analysis the sample is taken thru a well heated sampling tube (3 mm), extending into the middle of the line.

Pölitz: The make-up gas line was formerly heated only to the distributing group (manifold?). Difficulties due to NH<sub>3</sub> were encountered, particularly in Stall 1a (T-52 operated with make-up gas). There are comparatively large lines here with small flow. Clogging also occurred in the make-up gas lines of the operating control system (flushing gas for level indicators, etc). All these lines were heated. A water wash was also installed near Stall 1a, which reduced the ammonia content of 5-8 mg in the make-up gas to about 25% thereof.

#### The Accident on the 26 June, 1942.

On opening the circulating line it was found that the check valve to Stall 16 was smeared with coal paste. Coal paste was also found at the branch line connection to Stall 16 in the circulating line, see Sketch I; analysis: 61% solids and 3-10% ash.

840 a

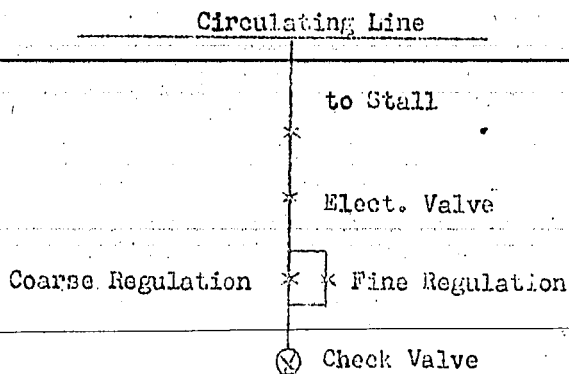


The coal paste must have found its way behind the check valve during the power failure of the 27 May, 1942. It is not known if the by-pass around the check valve was open at that time. At the time of the accident on the 26 June, 1942, the stall was operated thru the partially open by-pass and regulated by the by-pass valve. After the accident fresh thin paste was found in the by-pass line.

Leuna has no check valves on the gas inlet to the stalls. No disturbances due to a back flow of coal paste to the circulating line have so far occurred.

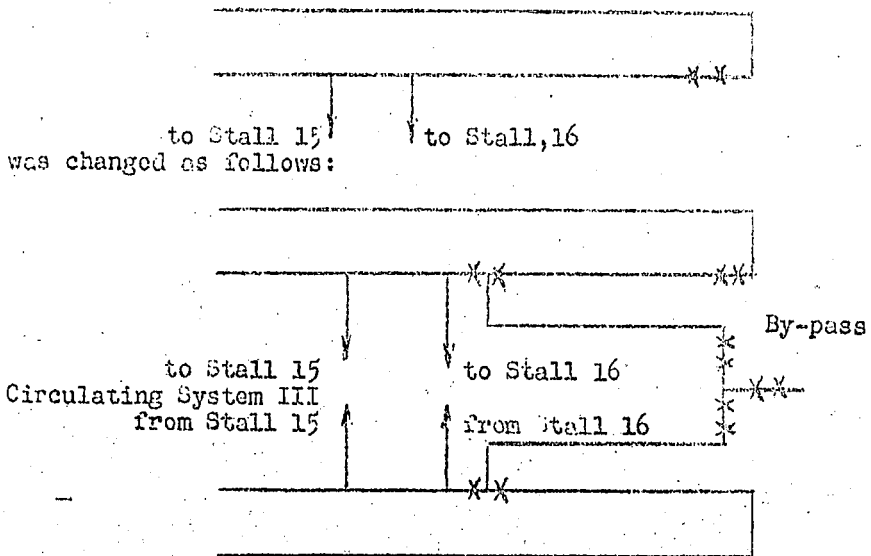
Ludwigshafen has check valves without by-pass. See Sketch II.

840f



Pölitz has changed the original arrangement, Sketch I, after the accident. The new arrangement corresponds to Sketch II.

Changes in circulating system at Pölitz: The long pocket in recirculating System III, pressure side.



870g

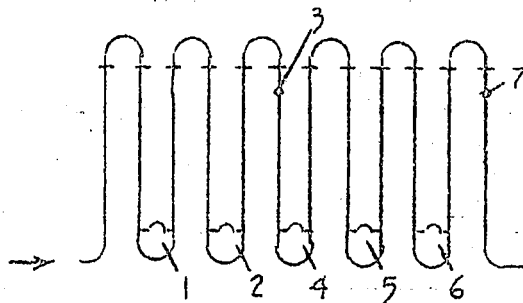
Due to this change, Circulating System III can be blocked off immediately behind the junction to Stall 16. The new by-pass ahead of the junction to Stall 16 also permits a flow in those parts not yet in operation at the time by careful opening. After the circulating system has been warmed up, connection is made by opening the last valves against Circulating System II and closing the by-pass.

Circulating System II is disconnected at present (lowering the circulating cooler). The by-pass described has also been installed in this circulating system.

5 mm steel springs are used in the check valves, because the 8 mm springs often broke (springs are too stiff).

Electrical Preheater in the Prehydrogenation Stalls at Pölitz.

In the past, the elements have been mounted on the lower hairpin bends outside of the power supply lines, with the exception of 2 elements. Stall 8, e.g.:



Temperatures of Stall 8 on the 25. July, 1942.

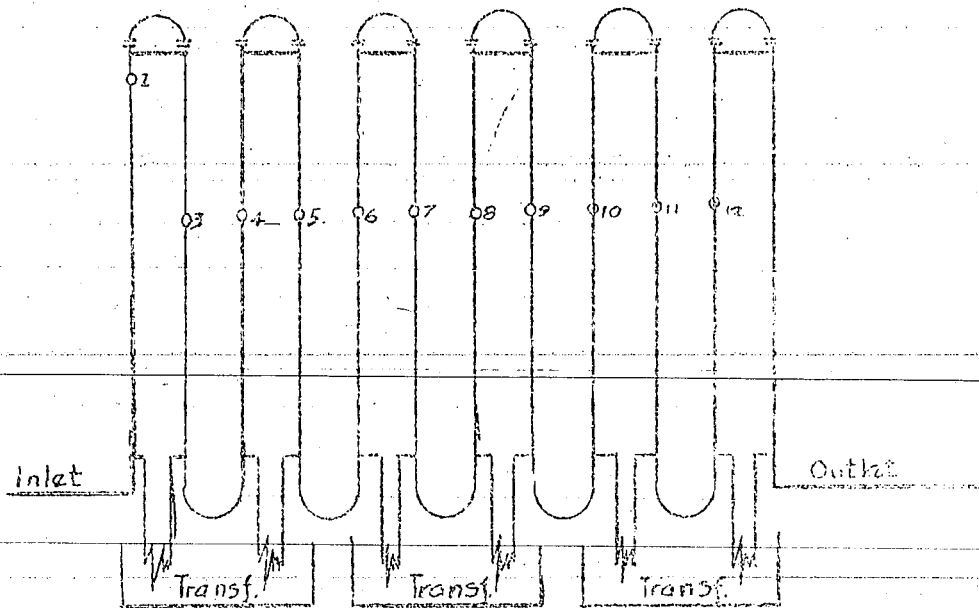
Power load = 1560 KW.

Element	1	2	3	4	5	6	7
mv	19.5	21.0	21.5	21.5	21.0	21.7	23.9

Measurements on a heated hairpin showed that the maximum temperatures occurred about in the middle of its length.

840 L

Even before this was known, a number of additional elements were mounted in the middle of the hairpins in Stall 6.



Temperatures of Stall 6 on the 26. Aug. 1942.

Power Load = 520 + 220 + 320 = 1060 MW

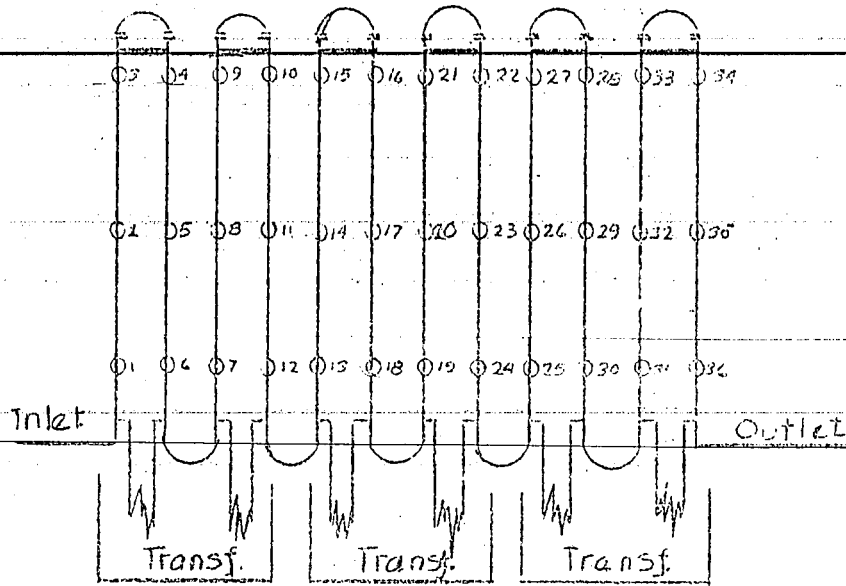
Element	1	2	3	4	5	6	7
mV	9.6	20.6	21.4	21.7	22.4	19.5	25.0

Element	8	9	11	12	13
mV	24.0	20.4	20.2	25.8	21.1

In this preheater the hairpins are insulated with brick for greater efficiency.

When the Stall 7 preheater was rebuilt, due to the bursting of a tube, the elements were arranged as follows:

840 i



Temperatures of Stall 7 on the 26. Aug. 1942.

Element	mV	Element	mV
1	18.6	19	19.0
2	19.0	20	19.0
3	19.0	21	19.1
4	19.2	22	19.0
5	19.2	23	19.2
6	19.2	24	19.2
7	19.0	25	19.0
8	19.2	26	19.1
9	19.2	27	19.2
10	19.0	28	19.1
11	19.1	29	19.2
12	19.0	30	19.2
13	19.0	31	19.0
14	19.1	32	19.0
15	19.1	33	19.3
16	19.1	34	19.3
17	19.0	35	19.2
18	19.0	36	19.5

840 j

Arrangement in Electric Preheaters at Ludvigshafon.

All elements are mounted within the zone of current flow. Reserve elements have been mounted at several points, which elements can be connected to the switch box in case of failure of the normal elements.

Flushing out Stalls after Shut-Down or Failure.

Leuna: The preheater is flushed at about 6 mV. Flushing may also be done thru the cold gas lines. To control the flushing the elements are watched (rise in temperature), so that the current flow can be determined, which is of particular importance in heat exchanger short circuits.

Converter Letdown Lines.

Leuna: The converter letdown lines are worn by the sand in the letdown. For this reason the lines are inspected from time to time by taking out bonds. Each stall has 2 letdown lines. Particular care must be taken that material, which has already been used in letdown lines is not used anywhere else.

Pöhlitz: Because several stalls are connected to a letdown line to the tower, such an inspection can be made only when all these stalls are shut down. Whenever this occurs an inspection is to be made.

Up to date wear has only been noticed in the housings of the tower valves. The letdown line is constantly under a pressure of 700 atm. The pressure against the tower is reduced to about 300 atm by 4 throttling orifice plates in the line.

Connecting Cold Gas Valves.

Leuna: There is no cold gas supply between the converters. Most of the cold gas is injected as far as possible into the converter. This cold gas quantity is kept as constant as possible. Small quantities of cold gas in the upper part of the converter are used for regulation. The converter is run so that the converter inlet (preheater outlet) is kept constant and the converter outlet is watched. There have been times when Leuna operated with the outlet elements alone on failure of the inner elements. As long as no increased temperature is observed at the outlet, there is no danger on the inside of the converter.

840 k

Pöhlitz and Ludwigshafen: With bituminous coal the converter can not be operated without constant observation of the inner elements.

Water Injection into Vapor Phase Stalls.

Louna: Water is injected on the top of the cold heat exchanger and before the product cooler. Formerly the water was injected at the bottom of the rising line, which caused severe corrosion at these points (formation of hydrochloric acid).

Pöhlitz: Water is injected at the bottom of the rising line before the cold heat exchanger and before the product cooler. No corrosion has been observed.

Ludwigshafen: Water injection as in Louna.

Power Failure.

Louna: The circulating pumps are steam driven. Four gas driven pumps are also on hand. At steam failure (severe leaks) the circulating pumps continue to operate with reduced capacity.

Pöhlitz: Only electrically operated circulating pumps are on hand, at present, but 4 additional steam pumps are to be installed. Two power circuits are available, each circuit with 2 additional subdivisions, so that only half the circulating pumps drop out, if one circuit fails.

At present, only part of the circulating pumps can be switched onto the other circuit, just as in Gelsenberg, but arrangements are being made to permit switching of all pumps automatically onto the other circuit. When the power supply is sufficient, compressors are first disconnected so that the circulating pumps may receive more current. A decrease in the quantity of gas and a drop in pressure must, of course, be figured on. However, the liquid phase is not reduced at all, because the vapor phase is cut back first of all.

Ludwigshafen: The circulating pumps are electrically driven. Two circuits are available, which, however, can not be switched over automatically.

Switchover or Connection of Circulating Lines.

Louna: The procedure varies, according to whether long or short portions are to be connected. It also depends upon the

8402



temperature of the portions to be connected. There are no expansion bends in Louna and <sup>one</sup> must, therefore, proceed very carefully in order to prevent leaks. It has happened in Louna that water condensed in cold portions of the circulating line (pressure side). The switchover is primarily made only in day time, and then in the fore-noon. Opening the last gate valve takes 1 to 2 hours.

Politz: Liquid Phase: New Procedures:

1.) At switch overs in the circulating line the thruput of the coal stalls is reduced (perhaps 20 to 40%) and the temperature is reduced by 0.5 to 0.7 mV, to provide greater leeway in case of a runaway due to gas failure.

2.) In circulating system III the 50 m pocket was eliminated by moving the gate valves close to the branch line to Stall 16.

3.) 30 mm by-pass lines were installed on the shutoffs between the pressure and the suction side (takeoffs between the 2 shutoff valves).

Connecting the circulating lines is done so that when the shutoff gates and the by-pass are closed the pressure and the suction side are filled by temporary 6 mm lines from the pressure or suction side respectively. The differential pressure valve of the part to be connected is closed meanwhile. The filling takes 24 hours. Then the valves at the junction are slowly opened and the gas is allowed to flow carefully thru the by-pass for 12 hours (abt. 20000 m<sup>3</sup>), until the new portion of the circulating line is thoroughly warmed up. The junction is considered to be that end of the new circulating line, from which the filling was done, i.e. towards the pumps on the pressure side and towards the scrubber on the suction side. Before opening the by-pass, the operator at the differential pressure valve on the other circulating line and the operators at the gas inlets and the converters of the stalls on this circulating line are notified. Then we proceed to open the gate to the stall side of the circulating line. It takes about an hour to open this gate fully. Then the by-pass is slowly closed. No change is made in the stall until 3 hours after connecting a new circulating line.

The pressure side of the circulating lines is not insulated. The temperature (heat of compression) of the pipes is about 60-70° C. The suction side is entirely heated and insulated and has a temperature of 35° C. The temperatures are measured by round tied-on thermometers and are regularly checked and registered.

840 m

Disconnecting a Portion of a Circulating Line.

~~After closing the valve maintaining the pressure differen-~~  
tial, the line to be disconnected is first cut off on the pressure side by slowly closing the shutoff valve on the stall side (duration one hour). If no disturbance is indicated, the part of the line to be disconnected is also blocked off on the side of the pumps.

Analogous procedure on the suction side.

840m

Abschrift. Le.

Safety-4

T-235

K13

Dr.-Ing.H.Sauer

Leuna-Werke

Direktor der I.G.Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft

Fernruf: Merseburg 3831

den 21. Jan. 1942.

An den

Technischen Beirat

der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie,  
Herrn Dr.-Ing. F r e y t a g ,

Berlin-Wilmersdorf 1

Johannisberger Str. 38/39.

Betr. Explosion in einer Hydrierkammer der Hydrierwerke Pölitze am  
21.11.41.

Schreiben 18133 T Fk/Cl. vom 17.vor.Mts.

Sehr geehrter Herr Dr.Freytag!

Zu der mir mit Schreiben vom 17.vor.Mts. im Durchschlag gesandten  
Anfrage an Herrn Dir.Jähne, ob der in oben genannter Angelegenheit ge-  
machte Vorschlag zur Durchführung kommen soll, nehme ich wie folgt  
Stellung:

Einleitend möchte ich auf die besondere Eigenart des in Pölitze  
und anderen Hydrierwerken vorhandenen Verfahrens eingehen, damit  
nicht etwaige sich bildende Meinungen und Vorschriften ungerechtfertig-  
terweise auf andere Hochdruckverfahren Anwendung finden, die in  
ihrem äusseren Aufbau ähnlich dem Kohlehydrierungsprozess sind, deren  
Betriebsbedingungen aber erheblich anders liegen. Ich denke dabei z.B.  
an die Ammoniak- und Methanolsynthese sowie an andere Hochdruckver-  
fahren, die der Wasserstoffanlagerung wegen oft auch mit Hydrierung  
bezeichnet werden. Meine Äusserungen sollen sich deshalb lediglich  
auf die Kammern der Hydrierung von Kohle, Teer und ähnlicher Ausgangs-  
stoffe beziehen, die im folgenden kurz Hydrierkammern genannt werden.

In Hydrierkammern ist nicht besonders zu befürchten, dass ganze  
Apparate, wie z.B. Ofenmäntel, infolge etwaigen Versagens gegen In-  
nendruck platzen könnten, da man technisch durchaus in der Lage ist,  
die vorkommenden Drücke und Temperaturen bei diesen im Innern isolier-  
ten Mänteln zu beherrschen, und da infolge einer sehr sorgfältig aus-  
gearbeiteten Werkstückabnahme und -Prüfung auch nicht mit Werkstoff-  
fehlern in grösserem Ausmass gerechnet<sup>zu</sup> werden braucht. Wollte man  
einen baulichen Schutz gegen alle Möglichkeiten errichten, so würde  
dies zu technisch nicht mehr vertretbaren Ausmassen der Kammerwände  
führen. Vielmehr ist nur mit der Möglichkeit gerechnet, dass zu Ver-

80398

841

-2-

puffungen führende Gasaustritte durch folgende Umstände ausgelöst werden können:

- 1.) Undichtigkeit der Deckelverschlüsse infolge schadhafter Dichtflächen (die Verschlusskraft der Deckelschrauben lässt sich vollkommen beherrschen);
- 2.) undichte Flanschverbindungen an Rohrleitungen, durch die gleiche Ursache wie unter 1.), ausserdem durch zu starke Temperaturschwankungen bedingt,
- 3.) Rohrbrüche infolge von
  - a) Werkstoffehlern,
  - b) Übertemperaturen infolge Fehlgehens der Reaktion (diese werden bei den Ofenmänteln durch die Innenisolation abgefangen).

Die durch Rohrbrüche verursachten Undichtheiten sind u.U. von grösster Auswirkung, weil hier der volle Querschnitt freigegeben werden kann im Gegensatz zu den unter 1.) und 2.) genannten, bei denen nur Spaltundichtheiten auftreten.

Es handelt sich demnach bei der "Explosion in einer Hydrierkammer" meist infolge Bruches von Hochdruckverbindungsleitungen primär um ein heftiges Austreten von brennbarem gasförmigen oder flüssigen Ofeninhalt. Die austretenden heissen Gase und Flüssigkeiten entzündeten sich entweder sofort oder, was gefährlicher ist, sie bilden mit der Luft Gemische, welche dann je nach Gemischbildung und dem Zeitpunkt der nicht beeinflussbaren Zündung mehr oder weniger heftig explodieren. Solche Kammerrohrbrüche können sich demnach von einfacher Ausströmung, Brand, Verpuffung bis zu heftiger Raumexplosion einer über die Kammer hinausgehenden Gemischwolke auswirken. Die grosse Zahl der Verletzten in Pölitz ist auf die Splitterwirkung der unter solchem Explosionsdruck geborstenen Glasscheiben umliegender Fabrikationsbauten zurückzuführen.

Bei der ersten Hydrieranlage 1926 in Leuna musste man noch mit allen drei der oben geschilderten Ursachen rechnen, da die Entwicklung der H<sub>2</sub>-beständigen Stähle für die heissen Leitungen sich noch im Anfangsstadium befand. Demgemäss hatte man die Öfen eingebaut in vollwandige, oben offene Kammern aus 30 cm starkem Vollbeton, welcher mit 145 kg Eisen pro cbm armiert war.

Folgende Gründe führten im Laufe der Entwicklung zu einer möglichst offenen und auch leichteren Bauweise der Hydrierkammern, die nur noch gegen Undichtheiten von Deckel- und Flanschverbindungen armiert waren (siehe oben unter 1. und 2.)

Erstens wurden die Stahlqualitäten bezüglich der Wasserstoffbeständig-

keit und Festigkeit so vervollkommenet, dass, wie die Erfahrung in Leuna lehrte, mit dem ursprünglich befürchteten und in den ersten Jahren der Hydrierung tatsächlich eingetretenen Platzen ganzer Rohre nicht mehr gerechnet zu werden brauchte.

Zweitens wurde inzwischen die verfahrenstechnische Seite soweit entwickelt, dass mit gefährlichen Übertemperaturen immer weniger gerechnet zu werden brauchte.

Drittens hatte eine in den allseitig geschlossenen Kammern in Leuna aufgetretene Raumexplosion gezeigt, dass durch die allseits geschlossenen Betonwände gefährliche Gemischbildungen begünstigt wurden und dabei noch eine Verdämmungswirkung eingetreten ist, die sogar in einem Fall zum Bruch der Kammerwand führte.

Viertens hatte die Erfahrung gezeigt, dass bei Rohrreissern an den ungeschützten Gasvorheizern, deren Rohre infolge der Aussenheizung höchsten Beanspruchungen unterworfen sind, niemals gefährliche Fernwirkungen eintraten.

Wenn nun unglücklicherweise in Pölitz 2 schwere Kammerbrände hintereinander aufgetreten sind, so hängt dies mit besonderen Bedingungen im Gas-Kreislauf bei 700 at - Anlagen und mit besonderen Verhältnissen beim Anfahren der Pölitzer Anlage zusammen. Inzwischen sind die bisher nicht in vollen Umfang bekannten Bedingungen, insbesondere der Hydratbildung von Kohlenwasserstoffen, geklärt und zweckmässige Massnahmen getroffen worden, so dass nach menschlichen Ermessen aus dem gleichen Grunde ein derartiger Unfall nicht mehr entstehen kann. Trotzdem dürfen doch in Zukunft solche Kammerbrände noch nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, und ich bin ebenfalls Ihrer Meinung, dass man für Neuanlagen gewisse Richtlinien geben kann.

Zunächst sollte man grundsätzlich an dem Gedanken festhalten, die Kammer allseits so offen wie möglich zu bauen, um gefährliche Gemischbildungen und Verdämmungswirkung bei Explosionen zu vermeiden. Es sollen jedoch diejenigen Seiten, in deren Richtung sich Bedienungspersonal bzw. Reparaturmannschaften aufhalten müssen und lebenswichtige Apparate sich befinden, durch hinreichend starke Betonausmauerung mit Eisenbewehrung soweit erforderlich als Schutzwände ausgebildet und die Schutzwände so hoch durchgeführt werden, dass ein Umgreifen etwaiger Brände auf Arbeitsplätze in der Nachbarkammer vermieden wird. Bei Eisenbetonkammern dürften Eisenbetonwände von etwa 30 cm Stärke mit etwa 150 kg/cbm Armierung ausreichend sein, welche Abmessungen sich in Leuna bewährt haben, während bei Skelettbau 15 cm Stärke mit entsprechender Armierung genügen dürfte. Die Bewehrung ist so zu wählen und mit den Nachbarwänden bzw. mit dem Fachwerk so zu verbinden, dass bei aussergewöhnlichen Gemischexplosionen unter Arbeitsaufnahme nur ein Ausbeulen, aber kein Aufreissen eintritt.

~~Man sollte hierbei aber nicht von der Anwendung des "Ausblase-~~  
~~systems" sprechen, um Verwöhlungen vorzubeugen mit den Gepflogen-~~  
~~heiten der Sprengstoffindustrie. Der bis oben durchzuführende voll-~~  
~~kommene Abschluss der Kammerwände hat in seinem oberen Teil weniger~~  
~~benachbarte Gebäude oder Arbeitsplätze zu schützen, sondern soll in~~  
~~erster Linie ein Übergreifen etwaiger Grossbrände auf die Arbeits-~~  
~~plätze der Nachbarkammern verhindern. Längs der offenen Seiten der~~  
Hydrierkammer muss das Zubringergleis mit der Kranbahn geführt werden,  
von welchem aus die Kammern ausgerüstet werden und auch eine äussere  
Betriebsüberwachung durchgeführt wird. Diese Arbeitsplätze werden  
dadurch geschützt, dass auf der offenen Kammerseite ein Schutzkragen  
von etwa 4 m Höhe aufgeführt wird. Die Kammeranlagen liegen meist an  
einer Werkstrasse, und es ist daher nicht immer zu vermeiden, dass  
auch Eisenbahngleise daran vorbeiführen. In etwa 30 m Entfernung von  
der offenen Kammerwand müssen auch wieder zugehörige Fabrikations-  
bauten errichtet werden können. Es ist aber bei der Planung darauf  
zu achten, dass diese Werkstrassen nur selten Verkehr aufweisen, dass  
betriebsmässig keine Züge dort anhalten, und dass die gegenüberlie-  
genden Bauten keine hohen Belegschaftszahlen haben, wie beispielswei-  
se Werkstätten.

-----000-----

Ihren, auf Seite 2, Punkt 1-5, zusammengefassten Vorschlägen  
würde ich folgenden, entsprechend meinen obigen Ausführungen etwas  
abgeänderten Wortlaut geben (Änderungen sind unterstrichen, Auslas-  
sungen durchstrichen):

1. (neue Fassung).

Bei der Druckhydrierung von Kohle, Teer und ähnlichen Ausgangs-  
stoffen spielen sich exotherme Reaktionen in den Öfen ab. Im  
Verlaufe der Durchbildung der betriebs- und verfahrenstechni-  
schen Seite ist die Sicherheit soweit gesteigert worden, dass  
das plötzliche Hochgehen der Temperatur in den Öfen seltener  
geworden ist.

2. (neue Fassung).

Trotzdem muss bei der weiteren Entwicklung des Verfahrens einer  
wirksamen und schnellen Begegnung eines unerwünschten Tempera-  
turanstieges in den Öfen ganz besondere Beachtung geschenkt  
werden.

3. In dem gegenwärtigen Stadium der Entwicklung der Hochdruckhy-  
drierung von Kohle, Teer und ähnlichen Ausgangsstoffen wird  
man auch in Zukunft mit Kammerbränden und Explosionen rechnen  
müssen.

Die Hydrierkammern sind zwar grundsätzlich mit geschlossenen  
Wänden zu bauen, jedoch müssen sie mindestens nach einer Seite  
und nach oben hin offen sein. In der Richtung der offenen Seite  
dürfen sich in einem Abstand bis zu 30 m keine Arbeitsplätze

häufig benützte Verkehrswege, Apparaturen mit brennbarem Inhalt usw. befinden, die nicht unmittelbar zum Kammerbetrieb gehören. Die Kammerwände sind als Widerstandswände auszubilden. Sie sind in Eisenbeton so stark, so gut armiert und verankert zu errichten, dass sie einer Gasgemischexplosion in der Kammer praktisch standhalten. Die Wände müssen so breit und hoch sein, dass Arbeitsplätze in der Nachbarschaft vor Stichflammen sicher geschützt sind. Inbesondere erfordert der Schutz der Arbeitsplätze und Bedienungsgänge längs des Kammergleises eine genügend hohe Schutzwand auf der offenen Kammerseite.

4. Arbeitsplätze in der Nachbarschaft der Kammern (z.B. auch Bühnen) müssen ausreichende Fluchtmöglichkeiten haben.
5. Zu erwägen ist eine geeignete Warnvorrichtung für die in der Nähe der Kammern Arbeitenden im Falle drohender Gefahr.

Mit diesen, auf dem heutigen Stand der Entwicklung basierenden Richtlinien sind alle z.Zt. möglichen Massnahmen zum Schutze der Belegschaft erfasst, und es ist dabei den Betrieben genügend Bewegungsfreiheit gelassen, ihren jeweils besonders gearteten Bedingungen aus eigener Verantwortung Rechnung zu tragen. Diese Richtlinien gelten in erster Linie für neu zu errichtende Anlagen, und ich bin ebenfalls der Meinung, dass eine grundsätzliche Abänderung sämtlicher bestehender Kammern unter den heutigen Verhältnissen nicht möglich ist und auf Grund der bisherigen Vorkommnisse auch nicht gefordert werden könnte.

Heil Hitler!

gez. H. Sauer.

D. an den Leiter des Technischen Ausschusses,  
Herrn Dir. Jähne, I.G. Farbenindustrie A.G., Höchst.

Abschrift. Le.

Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie

Zurück an

Dr. Pter

Aktenzeichen: 18 133 T.

Herrn

Fg/Cl.

Direktor Dr. S a u e r

L e u n a Kr. Merseburg.

Uferstr. 5

Berlin-Wilmersdorf 1, den 23. Januar 1942.  
Johannisbarger Strasse 38/39.

Betrifft: Explosion in einer Hydrierkammer der Hydrierwerke Pölitze  
am 21.11.1941.  
Schreiben vom 21.1.1942.

Sehr geehrter Herr Dr. Sauer !

Für Ihre ausführlichen Ausführungen vom 21.1.1942 danke  
ich verbindlichst. Da ich wieder zum Heeresdienst einberufen bin,  
kann ich mich der Angelegenheit z.Zt. nicht länger widmen. Gegen  
die von Ihnen vorgenommenen Änderungen der in meinem Bericht vor-  
geschlagenen Massnahmen sind meinerseits keine Einwendungen zu ma-  
chen. Falls Herr Direktor Jähne dem neuen Text zustimmt, würde  
ich von hier veranlassen, dass den Empfängern meines seinerseiti-  
gen Berichtes auch die neue Fassung zugestellt wird.

Ich glaube, aus Ihren Ausführungen entnehmen zu können, dass  
als Grundsatz für den Schutz der Nachbarschaft anzusehen ist: Men-  
schen und gefährliche Anlagen entweder in sicherer Entfernung von  
der Hochdruckhydrierapparatur oder durch Schutzwände geschützt, die  
als Widerstandswände so auszuführen sind, dass sie einer Kammerex-  
plosion standhalten. Ob die auf S. 3 Ihres Schreibens angeführten  
Wandstärken und Armierungen ausreichend sind, vermag ich nicht zu  
entscheiden und muss dies Bausachverständigen und den erfahrenen  
Herren der I.G. überlassen. Eine Berechnung ist bei den fragwürdi-  
gen Faktoren schwierig. Hier kann wohl nur die Erfahrung weiter-  
helfen.

Heil Hitler !  
gez. Freytag.

846

80797



Abchrift. 10.

Pöhlitz

T-235

Dr.-Ing. H. Sauer

Direktor der I.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft

Leuna Werke  
Pöhlitz, Harzberg 8801  
den 31. Jan. 1945.

An den

Technischen Beirat  
der Berufsvereinschaft der chemischen Industrie,  
Herrn Dr.-Ing. F r e y t a g ,

Berlin-Wilmersdorf 1  
Johannisberger Str. 38/39.

Betr. Explosion in einer Hydrierkammer der Hydrierwerke Pöhlitz am  
21.11.41.  
Schreiben 18133 T Fz/Gl. vom 17. vor. Mts.

Sehr geehrter Herr Dr. Freytag!

Su der mir mit Schreiben vom 17. vor. Mts. im Durchschlag gesandter  
Anfrage an Herrn Dir. Jähne, ob der in obengenannter Angelegenheit ge-  
machte Vorschlag zur Durchführung kommen soll, nehme ich wie folgt  
Stellung:

Einleitend möchte ich auf die besondere Eigenart des in Pöhlitz  
und anderen Hydrierwerken vorhandenen Verfahrens eingehen, damit  
nicht etwaige sich bildende Meinungen und Vorschriften ungerechtfer-  
tigterweise auf andere Hochdruckverfahren Anwendung finden, die in  
ihrem inneren Aufbau ähnlich dem Kohlehydrierungsprozess sind, deren  
Betriebsbedingungen aber erheblich anders liegen. Ich denke dabei z. B.  
an die Ammoniak- und Methanolsynthese sowie an andere Hochdruckver-  
fahren, die der Wasserstoffanlagerung wegen oft auch mit Hydrierung  
bezeichnet werden. Meine Ausserungen sollen sich deshalb lediglich  
auf die Kammer der Hydrierung von Kohle, Teer und ähnlicher Ausgangs-  
stoffe beziehen, die im folgenden kurz Hydrierkammern genannt werden.

In Hydrierkammern ist nicht besonders zu befürchten, dass ganze  
Apparate, wie z. B. Ofenmantel, infolge etwaigen Versagens gegen In-  
nen-Druck platzen könnten, da man technisch durchaus in der Lage ist,  
die vorkommenden Drücke und Temperaturen bei diesen im Innern isolier-  
ten Manteln zu beherrschen, und da infolge einer sehr sorgfältig aus-  
gearbeiteten Werkstoffabnahme und -Prüfung auch nicht mit Werkstoff-  
fehlern im grösseren Ausmass gerechnet werden braucht. Wollte man  
einen banlichen Schutz gegen alle Möglichkeiten errichten, so würde  
dies zu technisch nicht mehr vertretbaren Annahmen der Kammerwände  
führen. Vielmehr ist nur mit der Möglichkeit gerechnet, dass zu Ver-

80398

847

puffungen führende Gasaustritte durch folgende Umstände ausgelöst werden können:

- 1.) Undichtigkeit der Deckelverschlüsse infolge schadhafter Dichtflächen (die Verschlusskraft der Deckelschrauben lässt sich vollkommen beherrschen);
- 2.) undichte Flanschverbindungen an Rohrleitungen, durch die gleiche Ursache wie unter 1.), ausserdem durch zu starke Temperaturschwankungen bedingt;
- 3.) Rohrbrüche infolge von
  - a) Werkstoffehlern,
  - b) Übertemperaturen infolge Fehlgehens der Reaktion (diese werden bei dem Ofenmanteln durch die Innenisolation abgefangen).

Die durch Rohrbrüche verursachten Undichtigkeiten sind u.U. von grösster Auswirkung, weil hier der volle Querschnitt freigegeben werden kann im Gegensatz zu den unter 1.) und 2.) genannten, bei denen nur Spaltundichtigkeiten auftreten.

Es handelt sich demnach bei der "Explosion in einer Hydrierkammer" meist infolge Bruches von Hochdruckverbindungsleitungen primär um ein heftiges Austreten von brennbarem gasförmigen oder flüssigen Ofeninhalt. Die austretenden heissen Gase und Flüssigkeiten entzündeten sich entweder sofort oder, was gefährlicher ist, sie bilden mit der Luft Gemische, welche dann je nach Gemischbildung und dem Reaktionsort der nicht beeinflussbaren Zündung mehr oder weniger heftig explodieren. Solche Kammerrohrbrüche können sich demnach von einfacher Auströmung, Brand, Verpuffung bis zu heftiger Kammerexplosion einer über die Kammer hinausgehenden Gemischwolke auswirken. Die grosse Zahl der Verletzten in Pölitz ist auf die Splitterwirkung der unter solchen Explosionsdruck gebrustenen Glasscheiben unliegender Fabrikationsbauten zurückzuführen.

Bei der ersten Hydrieranlage 1936 in Leuna musste man noch mit allen drei der oben geschilderten Ursachen rechnen, da die Entwicklung der H<sub>2</sub>-beständigen Stähle für die heissen Leitungen sich noch im Anfangsstadium befand. Demgemäss hatte man die Ofen eingebaut in vollwandige, oben offene Kammern aus 30 cm starkem Vollbeton, welcher mit 145 kg Eisen pro cbm armiert war.

Folgende Gründe führten im Laufe der Entwicklung zu einer möglichst offenen und auch leichteren Bauweise der Hydrierkammern, die nur noch gegen Undichtigkeiten von Deckel- und Flanschverbindungen armiert waren (siehe oben unter 1. und 2.)

Erstere wurden die Stahlqualitäten bezüglich der Wasserstoffbeständig-

keit und Festigkeit so vollkommen, dass, wie die Erfahrung in Leuna lehrte, mit dem ursprünglich beabsichtigten und in dem ersten Jahren der Hydratierung tatsächlich eingetretenen Platzen ganzer Röhre nicht mehr gerechnet zu werden brauchte.

Zweitens wurde inzwischen die verfahrenstechnische Seite soweit entwickelt, dass mit gefährlichen Übertemperaturen immer weniger gerechnet zu werden brauchte.

Drittens hatte eine in den allseitig geschlossenen Kammern in Leuna aufgetretene Kammerexplosion gezeigt, dass durch die allseits geschlossenen Betonwände gefährliche Gemischbildungen begünstigt wurden und dabei noch eine Verdämmungswirkung eingetreten ist, die sogar in einem Fall zum Bruch der Kammerwand führte.

Viertens hatte die Erfahrung gezeigt, dass bei Rohrreissern an den ungeschützten Ganyorheisern, deren Röhre infolge der Aussenheizung höchsten Beanspruchungen unterworfen sind, niemals gefährliche Fernwirkungen eintraten.

Wenn nun unglücklicherweise in Pölitze 2 schwere Kammerbrände hintereinander aufgetreten sind, so hängt dies mit besonderen Bedingungen im Gaskreislauf bei 700 at - Anlagen und mit besonderen Verhältnissen beim Anfahren der Pölitzer Anlage zusammen. Inzwischen sind die bisher nicht im vollen Umfang bekannten Bedingungen, insbesondere der Hydratbildung von Kohlenwasserstoffen, geklärt und zweckmäßige Massnahmen getroffen worden, so dass nach menschlichem Ermessen aus dem gleichen Grunde ein derartiger Unfall nicht mehr entstehen kann. Trotzdem dürfen doch in Zukunft solche Kammerbrände noch nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, und ich bin ebenfalls Ihrer Meinung, dass man für Neuanlagen gewisse Richtlinien geben kann.

Erstens sollte man grundsätzlich an dem Gedanken festhalten, die Kammern allseits so offen wie möglich zu bauen, um gefährliche Gemischbildungen und Verdämmungswirkung bei Explosionen zu vermeiden. Es sollen jedoch diejenigen Seiten, in deren Richtung sich Bedienungspersonal beim Reparaturausschichten aufhalten müssen und lebenswichtige Apparate sich befinden, durch hinreichend starke Betonmauerung mit Eisenbewehrung soweit erforderlich als Schutzwände ausgebildet und die Schutzwände so hoch durchgeführt werden, dass ein Ungreifen etwaiger Brände auf Arbeitsplätze in der Nachbarkammer vermieden wird. Bei Eisenbetonkammern dürften Eisenbetonwände von etwa 30 cm Stärke mit etwa 150 kg/cm<sup>2</sup> Armierung ausreichend sein, welche Abmessungen sich in Leuna bewährt haben, während bei Skelettbau 15 cm Stärke mit entsprechender Armierung genügen dürfte. Die Bewehrung ist so zu wählen und mit den Nachbarwänden bewehrt, dass das Fachwerk so zu verbinden, dass bei aussergewöhnlichen Gemischexplosionen unter Arbeitsaufnahme nur ein Ausbeulen, aber kein Aufbrechen eintritt.

Man sollte hierbei aber nicht von der Anwendung des "Ausblasesystems" sprechen, um Verwechslungen vorzubeugen mit den Gepflogenheiten der Sprengstoffindustrie. Der die oben durchzuführende vollkommene Abschluss der Kammerwände hat in seinem oberen Teil weniger benachbarte Gebäude oder Arbeitsplätze zu schützen, sondern soll in erster Linie ein Übergreifen etwaiger Grossbrände auf die Arbeitsplätze der Nachbarkammern verhindern. Längs der offenen Seiten der Hydrirkammer muss das Zubringergleis mit der Kranbahn geführt werden von welchem aus die Kammer ausgerüstet werden und auch eine bessere Betriebsüberwachung durchgeführt wird. Diese Arbeitsplätze werden dadurch geschützt, dass auf der offenen Kammerseite ein Schutzkragen von etwa 4 m Höhe aufgeführt wird. Die Kammeranlagen liegen meist an einer Werkstrasse, und es ist daher nicht immer zu vermeiden, dass auch Eisenbahngleise daran vorbeiführen. In etwa 30 m Entfernung von der offenen Kammerwand müssen auch wieder zugehörige Fabrikationsbauten errichtet werden können. Es ist aber bei der Planung darauf zu achten, dass diese Werkstrassen nur selten Verkehr aufweisen, dass betriebsmäßig keine Züge dort anhalten, und dass die gegenüberliegenden Bauten keine hohen Belegschichtzahlen haben, wie beispielsweise Werkstätten.

-----000-----

Ehren, auf Seite 8, Punkt 1-5, zusammengefassten Vorschlägen würde ich folgenden, entsprechend meinen obigen Ausführungen etwas abgeänderten Wortlaut geben (Änderungen sind unterstrichen, Auslassungen durchgestrichen):

1. (neue Fassung).

Bei der Druckhydrierung von Kohle, Teer und ähnlichen Ausgangsstoffen spielen sich exotherme Reaktionen in den Öfen ab. Im Verlaufe der Durchbildung der betriebs- und verfahrenstechnischen Seite ist die Sicherheit soweit gesteigert worden, dass das plötzliche Hochgehen der Temperatur in den Öfen selten geworden ist.

2. (neue Fassung).

Trotzdem muss bei der weiteren Entwicklung des Verfahrens eine wirksamen und schnellen Begrenzung eines unerwünschten Temperaturanstieges in den Öfen ganz besondere Beachtung geschenkt werden.

3. In dem gegenwärtigen Stadium der Entwicklung der Hochdruckhydrierung von Kohle, Teer und ähnlichen Ausgangsstoffen wird man auch in Zukunft mit Kammerbränden und Explosionen rechnen müssen.

Die Hydrirkammern sind zwar grundsätzlich mit geschlossenen Wänden zu bauen, jedoch müssen sie mindestens nach einer Seite und nach oben hin offen sein. In der Richtung der offenen Seite dürfen sich in einem Abstand bis zu 30 m keine Arbeitsplätze

~~Mitteleingangs Verkehrswege, Apparaturen mit brennbarem Inhalt usw. befinden, die nicht unmittelbar am Kammerbetrieb gehören. Die Kammerwände sind als Widerstandswände auszubilden. Sie sind in Eisenbeton so stark, so gut armiert und verankert zu errichten, dass sie einer Sprengstoffexplosion in der Kammer praktisch standhalten. Die Wände müssen so breit und hoch sein, dass Arbeitsplatz in der Nachbarschaft vor Stichflammen sicher geschützt sind. Insbesondere ist für den Schutz der Arbeitsplatz und Nachbarschaft durch den Kammerausbruch eine genügend hohe Reinraum auf der oberen Kammerseite.~~

4. Arbeitsplatz in der Nachbarschaft der Kammer (z.B. auch Bühnen) müssen ausreichende Fluchtmöglichkeiten haben.
5. Zu errichten ist eine geeignete Warnvorrichtung für die in der Nähe der Kammer Arbeitenden im Falle drohender Gefahr.

Mit diesen, auf dem heutigen Stand der Entwicklung basierenden Richtlinien sind alle n.St. möglichen Massnahmen zum Schutze der Belegschaft erfasst, und es ist dabei den Betrieben genügend Bewegungsfreiheit gelassen, ihren jeweils besonders gearteten Bedingungen aus eigener Verantwortung Rechnung zu tragen. Diese Richtlinien gelten in erster Linie für neu zu errichtende Anlagen, und ich bin ebenfalls der Meinung, dass eine grundsätzliche Abänderung sämtlicher bestehender Kammeren unter den heutigen Verhältnissen nicht möglich ist und auf Grund der bisherigen Vorkommnisse auch nicht gefordert werden könnte.

Heil Hitler!

gen. H. Sauer.

D. an den Leiter des Technischen Ausschusses,  
Herrn Dir. Möbe, I.G. Farbenindustrie A.G., Höchst.

KCBraun  
2/7/47

SAFETY MEASURES IN THE CONSTRUCTION OF HYDROGENATION  
STALLS, BASED ON EXPLOSIONS AT PÖLITZ, 1941  
(See also T-7B)

From: - Dr. H. Sauer, Director of the Leuna Werke, I.G.  
Farbenindustrie, A.G.

To: - Dr. Freytag, Technical Consultant to the Association  
of Chemical Manufacturers, Berlin - Wilmersdorf.

Leuna Werke, 21 Jan. 1942

To your inquiry directed to Dir. Jähne of Höchst of the  
17th ultimo regarding the measures proposed on the above subject  
matter, we take the following position:

I should like to point out at the start, the special nature  
of the process used at Pölitz and other hydrogenation works, in  
order to prevent the formation of unjustifiable opinions and  
regulations inapplicable to other high pressure processes, which  
appear similar to coal hydrogenation, but whose operating condi-  
tions are considerably different, such as the ammonia and methanol  
syntheses, as well as other high pressure processes often called  
hydrogenation because of the absorption of hydrogen. My remarks  
herein are, therefore, solely intended for hydrogenation stalls  
for coal, tar and similar materials, simply called hydrogenation  
stalls in the following.

There is no particular danger that entire apparatus, such  
as converter jackets, might burst due to internal pressure, be-  
cause the pressures and temperatures of these internally insul-  
ated jackets can technically be fully controlled and large scale  
failure of construction materials can be discounted, because of  
very careful inspection and acceptance tests. If we tried to  
provide material protection against all possibilities, the  
dimensions of the stall walls would become unwieldy. Rather,  
we must figure on the escape of gases leading to explosions  
caused by the following:

- 1.) Leaky cover closures due to imperfect sealing surfaces  
(the closing power of the cover bolts can always be  
controlled).
- 2.) Leaky flange connections on pipe lines due to the same  
cause as in 1.) or to severe fluctuations in temperature.
- 3.) Brecks in pipes due to
  - a) failure of the material, or

82/a

- b) Excessive temperatures due to runaway of the reaction (these are absorbed in the converters by the inner insulation).

The leaks caused by breaks in pipes cause the greatest damage, because the entire cross-section is released, while in 1.) and 2.) only comparatively restricted leaks occur.

Accordingly, "explosions in a hydrogenation stall", mainly due to breaks in high pressure connecting lines, are primarily concerned with the violent escape of combustible, gaseous or liquid contents of the converter. These escaping hot gases or liquids ignite either immediately or they form mixtures with the air, which then explode more or less violently, depending upon the formation of the mixture and the uncontrollable period of ignition. Such pipe breaks in the stalls may, therefore, have the effect of a simple leak, fire, or violent room explosion of a cloud of mixture extending above and beyond the stall. The large number of people hurt in the explosion at Politz is due to the splinter effect of the panes of glass broken by the pressure of the explosion in the surrounding plant structures.

In the first hydrogenation works at Leuna in 1926 we still had to figure on all three of the causes mentioned above, because the development of H<sub>2</sub>-resistant steels for the hot lines was still in its infancy. The converters were, therefore, located in a stall completely surrounded by 30 cm thick reinforced concrete walls and open at the top.

The following reasons led, in the course of development, to an almost completely open and also lighter construction of the hydrogenation stalls, which were reinforced only against leaks in cover and flange connections, (see 1.) and 2.) above.

First, the quality of the steels in H<sub>2</sub>-resistance and strength was so perfected that there was no longer any danger of the bursting of entire pipes, originally feared and actually experienced during the first years of hydrogenation.

Second, the process was developed in the meantime to such an extent that dangerous, excessive temperatures need rarely be expected any more.

Third, an explosion in the completely enclosed stalls at Leuna showed that the formation of dangerous mixtures is promoted by the completely enclosing reinforced concrete walls, and that they even had an accumulating effect, which in one case actually caused the stall walls to break.

Fourth, experience had shown us that breaks in tubes on the unprotected gas preheaters, tubes of which are severely strained due to external heating, never had any serious effect at a distance.

The two successive stall fires at Pölitz were due to special conditions in the gas circulating system in 700 atm. plants and to special circumstances in the starting up of the stalls at Pölitz. In the meantime, the conditions previously not fully known, particularly the formation of hydrates of hydrocarbons, have been clarified and proper measures taken to prevent such an accident from the same cause, where humanly possible. In spite of this, such stall fires may not be considered impossible in the future and I, too, share your opinion that certain rules ought to be formulated for new installations.

First, we should fundamentally stick to the idea to keep the stalls as open as possible in order to prevent the formation of dangerous mixtures and the effect of accumulations in explosions. However, the sides towards the operators and essential apparatus should be protected by reinforced concrete walls strong enough and high enough to prevent the spread of possible fires to work places in adjacent stalls. Reinforced concrete walls about 30 cm thick with about 150 kg/m<sup>3</sup> reinforcing should be ample. These dimensions have proved satisfactory at Louna. In a skeleton structure a thickness of 15 cm with corresponding reinforcement should suffice. The reinforcement should be such, and should be tied into the adjacent walls or the framework, that extraordinary mixture explosions will cause only a bulging of the walls, but no breaks, permitting resumption of operations.

However, we should not think of a "blowout system", in order to avoid confusion with terms used in the explosives industry. The stall walls, fully closed to the top, are not so much intended to protect neighboring buildings or work places in their upper portion, but are primarily intended to prevent the spread of possible large fires to the work places of adjacent stalls. The supply track with the crane runways must be located on the open side of the stalls, from which the stall equipment is mounted and serviced. These work places are protected by a protecting wall about 4 m high. The stalls are generally located along a plant road and, at times, it cannot be avoided that railroad tracks run along them. It must also be possible to erect auxiliary manufacturing buildings at a distance of about 30 m of the open wall. However, care must be taken in planning that the traffic on these plant roads be kept to a minimum, that no trains stop there during operations, and that not many people are employed in the opposite buildings, such as in work shops.



I suggest that your proposed five clauses embody the principles discussed herein and read as follows:

1. In the pressure hydrogenation of coal, tar and similar raw materials, exothermal reactions take place in the converters. In the course of the development of the operations and processes the safety has been so perfected that a sudden rise in the converter temperature has become a rarity.

2. In spite of this, special attention must be paid to effective and rapid counter measures to an undesirable rise in temperature in the converters.

3. In the present state of development of high pressure hydrogenation of coal, tar and similar raw materials, fires and explosions in the stalls will probably continue to occur in the future.

While, fundamentally, the stalls shall be built with closed walls, they shall be open on at least one side. Within a distance of 30 m of the open side, no work places, much used roads, apparatus with inflammable contents, etc, not directly connected with the operation of the stall, shall be located. The stall walls shall be developed as resistance walls. They shall be of reinforced concrete and so well reinforced and anchored that they will stand up under practically any gas explosion in the stall. The walls shall be so wide and high that they will protect any work places in the vicinity from jet flames. In particular the protection of work places and service walks along the stall track requires a sufficiently high protective wall on the open side of the stall.

4. Work places in the vicinity of the stall, including platforms, for example, shall have ample escape possibilities.

5. Consideration shall be given a suitable alarm device, which will warn those working near the stalls in case of threatening danger.

These rules, based on the present state of development, include all possible measures for the protection of personnel.

They allow the plants sufficient freedom of action to meet their special conditions on their own responsibility. These apply primarily to new plants to be erected, and in my opinion, a fundamental change of all existing stalls would be impossible under present conditions and could neither be expected, based on what has happened to date.

851d

T-268  
translated  
WMS.

Lg.

Safety # 5

Leuna Werke im Januar 1943 Sch.

MASSNAHMEN ZUR VERHÜTUNG VON EXPLOSIONEN IN LUFTZERLEGUNGSANLAGEN.

E I N T E I L U N G :

1. Bedeutung von Kohlenwasserstoffen für den Betrieb von Luftzerlegungsapparaten.

2. Massnahmen zur Verhütung von Kohlenwasserstoffexplosionen:

Apparative Einrichtungen

Personliche Massnahmen

3. Wahl und Kontrolle der Luftzerlegungsapparate

4. Analytische Bestimmung der Apparate

5. Ablassen von Flüssigkeiten

6. Einwirkung geeigneter Verdünnung

7. Bedeutung der Sicherheitsmassnahmen

1. Die Bedeutung von Kohlenwasserstoffen für den Betrieb von Luftzerlegungsapparaten:

Azetylen und andere Kohlenwasserstoffe, die erfahrungsgemäss in der Luft überall, besonders in der Umgebung grösserer Industriewerke, vorhanden sind, werden mit der Ansaugluft in die Luftzerlegungsapparate eingebracht. Die Siedetemperaturen dieser Stoffe liegen höher als die von Sauerstoff und Stickstoff. In folgedessen reichern sie sich bei der Verflüssigung und Trennung der Luft im flüssigen Sauerstoff an. Die im flüssigen Sauerstoff gelösten Kohlenwasserstoffe sind gefährlich, weil sie, wenn die Grenze der Löslichkeit überschritten wird, u.U. in fester Form ausfallen und explosible Nester bilden können.

Wenn im folgenden vom Gehalt an Kohlenwasserstoffen gesprochen wird, so ist

der gesamte Kohlenwasserstoffgehalt einschließlich des Gehaltes an Azetylen gemeint. Azetylen ist meist in wesentlich kleinerer Menge vorhanden als die übrigen Kohlenwasserstoffe. Wegen der dreifachen Bindung seiner Kohlenstoffatome ist Azetylen jedoch ein besonders labiler Kohlenwasserstoff, der sehr reaktionsfähig ist und in fester Form in Gegenwart von flüssigem Sauerstoff als ein Explosivstoff von hoher Brisanz betrachtet werden kann. Azetylenabscheidungen können schon in kleinen Mengen zu sehr heftigen Zerknallen führen. Die übrigen Kohlenwasserstoffe gelten im allgemeinen als harmlos und bilden erst in größeren Mengen eine Gefahr.

Eine besondere Gefahr für den gefährlichen Betrieb von Luftzerlegungsanlagen ist die Bildung von Kohlenwasserstoffen, die sich an der Kathode anreichern. Diese Kohlenwasserstoffe sind in der Regel in fester Form vorhanden und können bei einer plötzlichen Entladung durch die Kathode als ein Explosivstoff von hoher Brisanz betrachtet werden. Die Kohlenwasserstoffe, die sich an der Kathode anreichern, sind in der Regel Kohlenwasserstoffe, die einen hohen Kohlenstoffgehalt haben. Diese Kohlenwasserstoffe sind in der Regel in fester Form vorhanden und können bei einer plötzlichen Entladung durch die Kathode als ein Explosivstoff von hoher Brisanz betrachtet werden.

Die Kohlenwasserstoffe, die sich an der Kathode anreichern, sind in der Regel Kohlenwasserstoffe, die einen hohen Kohlenstoffgehalt haben. Diese Kohlenwasserstoffe sind in der Regel in fester Form vorhanden und können bei einer plötzlichen Entladung durch die Kathode als ein Explosivstoff von hoher Brisanz betrachtet werden. Die Kohlenwasserstoffe, die sich an der Kathode anreichern, sind in der Regel Kohlenwasserstoffe, die einen hohen Kohlenstoffgehalt haben. Diese Kohlenwasserstoffe sind in der Regel in fester Form vorhanden und können bei einer plötzlichen Entladung durch die Kathode als ein Explosivstoff von hoher Brisanz betrachtet werden.

Um die Gefahr der Kohlenwasserstoffanreicherung zu vermeiden, sind in die Apparate entsprechende Vorrichtungen eingebaut. Diese Vorrichtungen sind in der Regel in der Form von Ventilen oder Ventilsystemen ausgeführt. Diese Vorrichtungen sind in der Regel in der Form von Ventilen oder Ventilsystemen ausgeführt. Diese Vorrichtungen sind in der Regel in der Form von Ventilen oder Ventilsystemen ausgeführt.

II Maßnahmen zur Verhütung von Kohlenwasserstoffanreicherungen:

A Apparative Einrichtungen

Die nach dem Verfahren von Linde arbeitenden Zweisäulen-Luftzerlegungsapparate besitzen als Verbindungsglied der beiden Säulen einen Wärmeaustauscher, der als Verflüssiger für den Stickstoff der Vorzerlegungssäule und gleichzeitig als Verdampfer für den Sauerstoff der oberen Säule dient. Dieser sogenannte Hauptkondensator ist ein Bündel von senkrecht stehenden Röhren, in denen der Stickstoff der Vorzerlegungssäule kondensiert wird, während sich außerhalb der Röhre der flüssige Sauerstoff der oberen Säule im Siedezustand befindet. In diesem Bad von

flüssigem Sauerstoff reichern sich die mit der Zerlegungsluft in den Apparat ein-  
tretenden Kohlenwasserstoffe entsprechend ihrem Dampfdruck an.

Kohlenwasserstoffanreicherungen an dieser Stelle der Apparate sind wegen der  
Anwesenheit großer Mengen flüssigen Sauerstoffs besonders gefährlich. Daher wurde  
angestrebt, die durch die Verdampfung des Sauerstoffs im Hauptkondensator beding-  
te Anreicherung der Kohlenwasserstoffe zu vermeiden und den erzeugten Sauerstoff  
flüssig aus dem Hauptkondensator abzuführen. Da die Gefahr der Ausscheidung fester  
Kohlenwasserstoffe, besonders die Bildung von Azetylenenestern, vor allem in ruhi-  
gen Stellen des Flüssigkeitsbades besteht, wo der verdampfende Sauerstoff nicht  
abfließt, sollte außerdem eine lebhaftere Bewegung des flüssigen Sauerstoffs an  
dieser Stelle im Kondensatorbereich erreicht werden.

Zu diesem Zweck wurde bei früherer Bauebene des Hauptkondensators die Ab-  
führung des flüssigen Sauerstoffs durch den unteren Teil des Rohrbündels  
ausgeführt. Durch die Abnahme des flüssigen Sauerstoffs statt der Abfuhr durch den  
oberen Teil des Rohrbündels, später die ganze Rohrbündelung in die gleiche  
Richtung, wurde die im unteren Teil des Rohrbündels verbleibende Flüssigkeit

Flüssigkeit wird durch die Abfuhr des flüssigen Sauerstoffs aus dem unteren  
Teil des Rohrbündels, die durch die teilweise Abfuhr des flüssigen Sauerstoffs  
aus dem unteren Teil des Rohrbündels, die durch die teilweise Abfuhr des flüssigen

Durch diese Änderung wurde die Gefahr einer Kohlenwasserstoffanreicherung  
nicht beseitigt, sondern aus dem Hauptkondensator, der Stelle der Kristallbil-  
dung von flüssigem Sauerstoff, wegverlegt. Zum Unterschied vom Hauptkonden-  
sator, in dem ein Bad von flüssigem Sauerstoff eingedampft wird, ist der Zusatzkonden-  
sator so ausgeführt, daß der Sauerstoff innerhalb von Rohren geführt wird, während  
der Raum um die Rohre Stickstoff kondensiert. Der Sauerstoff tritt in den Roh-  
rbündel des Zusatzkondensators flüssig ein und wird bei seinem Durchgang durch das  
Rohrbündel verdampft. Um zu vermeiden, daß sich im unteren Teil der Rohre eine  
Zone der zum Schluß fest ausfallenden Kohlenwasserstoffe bildet, wird der Zusatz-  
kondensator so betrieben, daß ein geringer Teil des Sauerstoffs nicht verdampft,  
sondern flüssig bleibt. Durch diese Flüssigkeit werden die Rohre dauernd ausge-  
spült. Der flüssige Sauerstoff wird in einem Abscheider von dem gasförmigen Sau-  
erstoff getrennt und von Zeit zu Zeit abgelassen. Dieser Abscheider wird „Azety-  
lenabscheider“ genannt, weil der Hauptanteil des im Sauerstoff enthaltenen Azety-  
lens (ebenso wie der übrigen Kohlenwasserstoffe) im flüssigen Sauerstoff bleibt  
und hier mit abgeschieden wird.

Zur Vermeidung von Azetylen- und Kohlenstoffanreicherungen im Zusatzkondensa-  
tor und Azetylenabscheider können die Apparateteile nach einer angemessenen Be-

erleichtert angewandt werden, wobei Rückstände, die sich trotz des Auspflügens angesammelt haben, verdampfen. Eine Gesamttauung des Luftzerlegungsapparates ist bei dieser Anordnung des Zusatzkondensators und des Azetylenabscheiders nicht notwendig. Anlere Apparate sind so ausgeführt, daß während der Zeit, in der der Zusatzkondensator angewandt werden, der Hauptapparat weiter betriebsfähig sein kann, indem der Sauerstoffgasströmung aus dem Hauptkondensator entnommen wird, nur die kalte Luft, die im Zusatzkondensator abgekühlt wurde, den Zylinder durchströmt. In diesem Falle ist die Anordnung des Zusatzkondensators so zu wählen, daß die Luft, die durch den Zusatzkondensator strömt, nicht zu kalt wird, um die Hauptkondensator zu schädigen.

Beim Ansteigen des Kohlenwasserstoffgehalts während des Betriebs gibt es vor allem die Ursache festzustellen. Es sind Fälle vorgekommen, bei denen die aufgestellten Apparate durch den Anstieg des Kohlenwasserstoffgehalts in einem raschen Tempo sich kohlensauer machen konnten, durchgeföhrt.

Beim Ansteigen des Kohlenwasserstoffgehalts während des Betriebs gibt es vor allem die Ursache festzustellen und festzustellen. Es sind Fälle vorgekommen, bei denen die aufgestellten Apparate durch den Anstieg des Kohlenwasserstoffgehalts in einem raschen Tempo sich kohlensauer machen konnten, durchgeföhrt.

2) In den Apparaten werden laufend quantitative Bestimmungen des Azetylen- und gesamten Kohlenwasserstoffgehaltes im flüssigen Sauerstoff der Hauptkondensatoren gemacht. Hierfür werden alle Stunden fortlaufend von den Apparaten Proben zur Azetylenbestimmung sowie alle zwei Stunden Proben zur Kohlenstoffbestimmung entnommen.

Es ist üblich, den analytisch festgestellten Azetylen- und Kohlenstoffgehalt in mg bezogen auf 5 ltr flüssigen Sauerstoff anzugeben. Der Kohlenstoffgehalt beträgt in der Regel ein Vielfaches (z B bei unseren Linde-Fränk-Apparaten normalerweise das 300-400 fache) des dem Azetylengehalt entsprechenden Kohlenstoffgewichtes.

Die Bestimmungen an unseren Linde-Fränk-Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff. Beim Anfahren eines Apparates und beim Taten der letzten Abnahme vor dem Betriebzustand, bei denen kein flüssiger Sauerstoff entnommen wird, steigt der Kohlenstoff- und Azetylengehalt auf, das nach kurzer Zeit wieder sinkt.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

Die Bestimmungen an unseren Apparaten ergeben unter normalen Betriebsverhältnissen 0,1-0,2 mg Azetylen und 50-100 mg Kohlenstoff pro Liter flüssigen Sauerstoff.

und mit der Flüssigkeit abgelassen werden. Tatsächlich zeigen gelegentliche Azetylenbestimmungen des in den Abscheidern sich sammelnden flüssigen Sauerstoffs eine durchschnittliche Erhöhung der Azetylenkonzentration auf das 50-fache der in den Hauptkondensatoren gefundenen Werte. Der Zweck einer Ausspülung der Röhre des Azetylenabscheiders wird also in gewissem Umfang erreicht.

Bei der Entnahme der Proben für Azetylen- und Kohlenstoffbestimmungen werden die Analysenentnahmestellen vor der eigentlichen Probeahme mit ca. 10 Liter flüssiger Sauerstoff abgelassen. Auf diese Weise werden Kohlenwasserstoffe, die sich evtl. durch Sauerstoff im Analysenrohr festgesetzt haben, das Analyseergebnis verfälschen.

4) Es fährungsgegenüber 1994 sich trotz dieser während im Betrieb durchgeführten Maßnahmen eine gewisse Ansammlung von Azetylen- und Kohlenstoffdruckständen in verschiedenen Apparateteilen, besonders in den Röhren des Zusatzkondensators nicht vermeiden. Aus diesem Grunde sind bestimmte Betriebszeiten festgelegt, nach denen eine Anwärmung des Zusatzkondensators bzw. eine vollständige Tautung

des gesamten Apparates durchgeführt wird. Bei den Zusatzkondensatoren beträgt die Laufzeit zwischen zwei Taunungen 40 Betriebstage, während die Laufzeit der Hauptapparate zwischen zwei Totalabstellungen auf 200-250 Tage festgelegt ist.

### III. Erfolg der Sicherheitsmaßnahmen:

In den Jahren 1927 bis 1933 hatten in unserer Luftzerlegungsanlage, die damals aus älteren Linde-Apparaten mit Gegenstromwärmeaustauschern bestand, 4 Explosionen stattgefunden. Die vorgekommenen Explosionen ereigneten sich alle in Apparaten, bei denen der gesamte produzierte Sauerstoff in Hauptkondensatoren mit Flaschen 35den verdampft wurde, ohne daß ein nennenswerter Anteil des Sauerstoffs in flüssiger Form abgezogen wurde. Sie gaben Veranlassung zur Einführung der vorstehend beschriebenen apparativen Einrichtungen und betrieblichen Maßnahmen.

Der Erfolg war, daß seit 1933 keine Explosion mehr stattgefunden hat. Die genannte Anlage war mit den getroffenen Änderungen noch bis 1935 in Betrieb. Außerdem wurde im Jahr 1933 die Strömung einer Neuanlage mit Zerlegungsapparaten nach Linde-Fränk, bei denen die Entnahme des flüssigen Sauerstoffs mit Hilfe von Zusatzkondensatoren erfolgt, in Betrieb genommen. In dieser Neuanlage beträgt der flüssige Sauerstoffabzug im Durchschnitt 10% des gesamten Sauerstoffs, der bei den alten Linde-Apparaten abgezogen wurde.

Bei den alten Apparaten werden nach dem Unfall die Hauptkondensatoren abgebaut, die erlauben, den Hauptkondensatorteil etwa zur Hälfte des Sauerstoffs in flüssiger Form abzutrennen. Die neuen Linde-Fränk-Apparate sind für flüssige Entnahme des gesamten Sauerstoffs mit nachträglicher Verdampfung in Zusatzkondensatoren eingerichtet. Der Erfolg dieser Maßnahme zeigt sich in der Erniedrigung des durchschnittlichen Acetylen- und Kohlenstoffgehaltes.

Während bei den alten Apparaten noch im Mittel 0,3-0,5 mg Acetylen und 100 mg Kohlenstoff festgestellt wurden, liegt der Kohlenwasserstoffgehalt der neuen Linde-Fränk-Apparate zwischen 0,1-0,2 mg Acetylen und 50-60 mg Kohlenstoff in 5 Liter flüssigem Sauerstoff.

*L. L. L.*



Wintershall-Aktiengesellschaft

Werk Lützkendorf, Krumpa b. Mersburg

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. PlerI.G. Farbenindustrie  
Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a/Rhein.Ihre Zeichen: Ihre Nach-  
Hochdruckversuche richt vom:  
P/Lu 558 9.3.43Unsere Zeichen:  
A 3 - Dr.Ho/U  
- A 32Tag:  
9.3.1943 2Betr.: Erfahrungsaustausch: Maßnahmen zur Verhütung von Explosi-  
onen in Luftzerlegungsanlagen.

Ihre Fragen beantworten wir wie folgt:

1) Unsere Luftzerlegungsapparate sind mit Zusatzkondensatoren ausgerüstet. Fast der gesamte Sauerstoff wird dem Hauptkondensator flüssig entnommen und im Zusatzkondensator verdampft. Die dem Hauptkondensator gasförmig entnommene Menge dient zur Abregulierung von Spitzen. Die Menge steigt mit schlechter arbeitendem Zusatzkondensator auf schätzungsweise 50 - 40 % der Gesamtmenge an. Dem Acetylenabscheider wird entweder dauernd Flüssigkeit entnommen, die in einem Verdampfer zu Abszillzwecken verdampft wird, (10 - 25 Nm<sup>3</sup>/h gasförmig) oder es werden täglich etwa 40 Ltr. Sauerstoff vom Acetylenabscheider abgelassen und verworfen.

2) Normalerweise werden nur qualitative Acetylenproben nach Angaben von Linde mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gemacht; dabei haben wir einen schwachen Niederschlag, der durch Silberarsulfid schwarz ist. Auf Grund Ihrer Anfrage haben wir einmalig eine quantitative Bestimmung gemacht, die im flüssigen Sauerstoff aus dem Acetylenabscheider in 10 Ltr. Flüssigkeit

1,04 mg C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>Sdavon Spuren H<sub>2</sub>Sund 52,0 cm<sup>3</sup> Kohlenwasserstoffe mit der C - Zahl 3,7  
ergab.

3) Die Luft wird durch zwei parallel laufende etwa 800 m lange Leitungen aus Süden angesaugt.

13. April 1943

91 9231

859

- 2 -

- 4) In der Ansaugluft werden keine Analysen gemacht.
- 5) Die Apparate laufen 3 - 6 Monate; die Zusatzkondensatoren und Acetylenabscheider werden beim Nachlassen des Kondensators nach etwa 2 - 3 Monaten getaut.
- 6) Explosionen sind nicht aufgetreten.
- 7) Nitrose Gase sind nicht beachtet worden.

Während des Tausens der Zusatzkondensatoren haben wir in der Tauluft eine Anreicherung von Schwefelwasserstoff (durch intensiven Geruch) festgestellt. Es wäre zu erwägen, ob ein periodisches Tauen des Zusatzkondensators vor dem Nachlassen der Wirksamkeit notwendig ist. Weitere Maßnahmen halten wir für Lützkendorf als zu weitgehend.

Wir hoffen, Ihnen mit unserer Auskunft gedient zu haben.

Heil Hitler!

WILKINSON'S ARTIFICIAL GAS COMPANY  
Werk Lützkendorf

gez. Unterschriften

H. Schappert  
soll ein Gesp.  
nach W. (Ende-  
zerlegung anlage?)

12/3.43 mir schon

Zurück an Vorzimmer  
Dir. Dr. Pier

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

POSTANSCHRIFT DES ABSENDERS  
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

DRAHTWORT  
Anilinfabrik  
Ludwigshafenbela

FERNSPRECHER  
6496

GESCHAFTSZEIT  
8-17 Uhr und  
Samstage 8-13 Uhr

BESUCHE  
8-12 Uhr, außer  
Montage u. Samstage

Scholven	Rheinraun
Gelsenberg	Lützkendorf
Pölitze	Blechhammer
Welheim	Brux
Brabag	

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pfla *Hersdely*

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unsere Zeichen

LUDWIGSHAFEN A. RH.

Betreff



5101-2467-20M-4111/9096011B  
P 0267

Konten: Reichsbank-Giro Ludwigshafen a. Rh. 51/82<sup>9</sup>

Postcheck Ludwigshafen a. Rh. 5818

*90979/87*

*881*

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Hochdruckversuche

Tag Blatt

13. 11. 1903 2

Die folgenden Versuche sind ausgeführt worden:

1. Versuch: Ein Versuch mit einem Hochdruckversuchsauger.

2. Versuch: Ein Versuch mit einem Hochdruckversuchsauger.

3. Versuch: Ein Versuch mit einem Hochdruckversuchsauger.

4. Versuch: Ein Versuch mit einem Hochdruckversuchsauger.

882

Abb. 1

Changes in the main condenser  
 Änderung des Hauptkondensators!

T-268

Fig. 1.

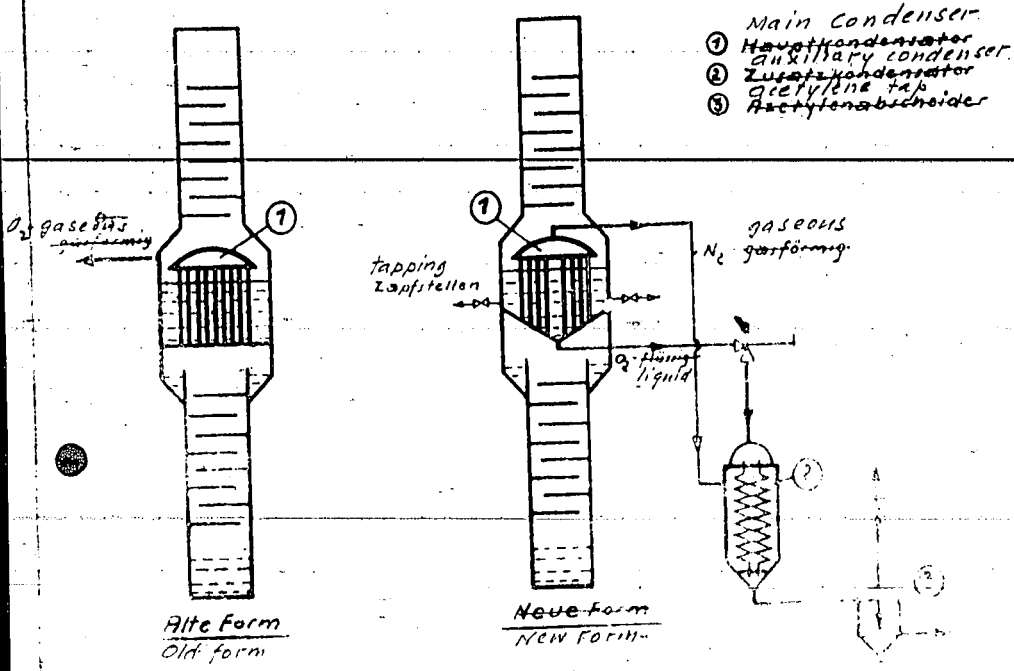
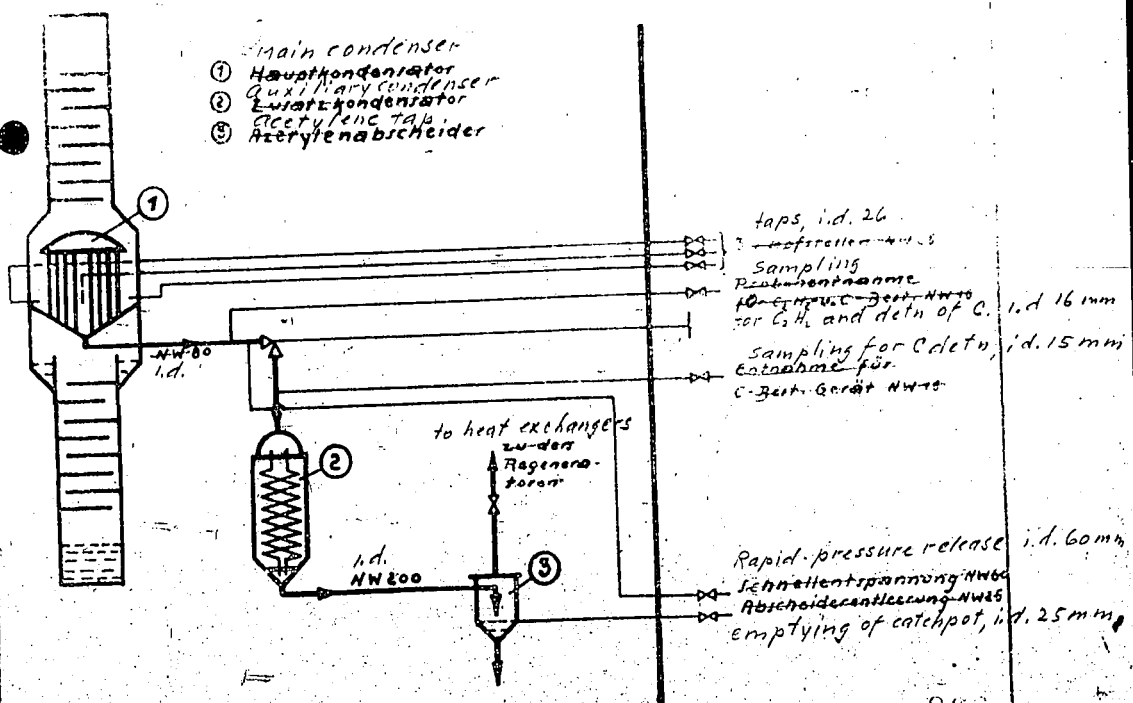


Abb. 2  
 Fig. 2

Places of withdrawal of liquid oxygen  
 Entnahmestellen für flüssigen Sauerstoff  
 in the  
 Linde-Fränkl-Apparate



THREE PAPERS ON PREVENTION OF EXPLOSIONS  
IN AIR SEPARATION INSTALLATIONS  
From Dr. M. Pier's private files.

I. Leuna, Jan. 1943  
Scholven

CONTENTS:

- I. The Importance of Hydrocarbons in Air Separation Equipment.
- II. Precautions for the Protection Against Enrichment in Hydrocarbons.
  - A. Constructional Precautions.
  - B. Operational Precautions.
    - 1. Selection and control of air intakes.
    - 2. Analytical supervision of the equipment.
    - 3. Draining of liquid oxygen.
    - 4. Maintenance of regular defrosting periods.
- III. Success of Precautionary Measures.

I. The Importance of Hydrocarbons in the Operation of the Air Separation Equipment.

According to experience, acetylene and other hydrocarbons are always present in the air, and especially in the neighborhood of large industrial installations, and are drawn into the intakes of the air separation units. The boiling points of these compounds are above those of oxygen and nitrogen. They therefore become enriched in liquid oxygen during the liquefaction and separation of air. The hydrocarbons dissolved in liquid air present a danger, because, when the limits of their solubility are exceeded, they occasionally separate in the solid form, producing explosion centers.

When the hydrocarbon content is mentioned below, the total hydrocarbon content, including the acetylene is meant. In most cases, acetylene is present in far smaller amounts than the other hydrocarbons. However, because of its triple bond, acetylene is by far the most unstable hydrocarbon, is very reactive, and must be considered an explosive of high destructive power, when in the solid form in the presence of oxygen. Even small amounts of acetylene depositions may be the cause of very violent explosions. Other hydrocarbons may be considered less dangerous, and are only dangerous in larger amounts.

It is therefore a basic requirement for safe operations of an air separation installation, that the air be as free from hydrocarbons, as possible. There exist no practical methods to remove the hydrocarbons present in the air, and the purest air available must be drawn into the system. For that purpose, the air intakes must be arranged from different directions, to draw air in at any wind directions, which produce air freest from used air and off-gases.

Occasionally, hydrocarbons in the air to be decomposed may come from the compressors in which the air is compressed to pressures required for its separation. In piston compressors, the oil used in the lubrication of the pistons may become decomposed at high temperatures of the cylinder walls, producing acetylene and other hydrocarbons. This danger is avoided in the use of turbocompressors.

To avoid a dangerous concentration of acetylene and other hydrocarbons in the air in spite of all precautions, various improvements have been introduced into the air separation equipment. In addition, precautions have been introduced in the operations, which will be discussed below.

II. Safety Measures Against the Enrichment in Hydrocarbons.

A. Constructional Precautions.

The two-column air separation apparatus using the Linde process uses a heat exchanger between the two columns, which acts as a liquefier of nitrogen in the pre-separation column and simultaneously as an evaporator for oxygen in the upper column. This, so-called main condenser, is a bundle of vertically arranged small tubes, in which the nitrogen of the pre-separation column is condensed, while the oxygen outside the column is present in the boiling state. The hydrocarbons entering the unit with the air to be decomposed become enriched in the liquid oxygen bath, in accordance with their vapor pressures.

The hydrocarbon enrichment in this part of the apparatus is particularly dangerous because of the large amounts of liquid oxygen present. Efforts have therefore been made to avoid the accumulation of hydrocarbons resulting from the evaporation of oxygen, and to withdraw the oxygen in the liquid state. In addition, the danger of separation of solid hydrocarbons, in particular the formation of acetylene esters, is greatest at the still edges of the liquid bath, where the evaporating oxygen does not circulate, while the liquid oxygen in all parts of the bottom of the condenser is kept in vigorous agitation.

863b



The original flat bottom of the principal condenser has for that reason been later given a funnel shape. The liquid oxygen is withdrawn at the lowest part in the center of the bottom. At first, only part of the liquid oxygen was withdrawn these to be evaporated in a separate additional condenser, later all the oxygen produced. (of fig. 1)

In addition, several "bungholes" were provided in the outer mantle of the main condenser, and withdrawing some of the liquid oxygen through them also results in an improved circulation of the liquid.

These changes have not eliminated the danger of hydrocarbon enrichment, but transferred it away from the main condenser, where the largest amounts of liquid oxygen are accumulated. In the main condenser a body of liquid oxygen is evaporated, while in the auxiliary condenser the oxygen is inside the tubes, while nitrogen condenses in the space outside the tubes. Oxygen enters the tubes in the liquid state and is evaporated as it passes the bundle of tubes. In order to prevent the formation of a zone in the bottom part of the tubes, where solid hydrocarbons would form towards the end, the auxiliary condenser is so operated, that a small part of the oxygen fails to evaporate, and remains liquid. This liquid continuously rinses the tubes. The liquid oxygen is separated from the gas in a catchpot and vented fronttime to time. This catchpot is called the "acetylene separator", because most of the acetylene (as well as the other hydrocarbons) remains in the liquid oxygen and is separated with the oxygen.

The parts of the auxiliary condenser and the acetylene separator, where there is an accumulation of acetylene and hydrocarbons may be warmed up at stated time intervals, evaporating the residues which may have accumulated in spite of the rinsing. There is no need of thawing out the whole air separation installation during this warming up of the auxiliary condenser and the acetylene separator. Modern equipment is so operated, that while the auxiliary condenser is being warmed up, the main part may still continue in operation, by withdrawing the gaseous oxygen from the main separator. During the short time of partial thawing out (a few hours are usually sufficient for the purpose), the unit is operated in the way flat bottom condensers were operated, with a withdrawal of gaseous oxygen. This arrangement has been found particularly successful in the Linde-Frankl installations.

### B. Operational Precautions Against the Hydrocarbon Accumulation.

In addition to the above constructional improvements, the following operational precautions have been introduced, and they have been found adequate:

- 1) The selection and control of air intakes,
- 2) The analytical supervision of the equipment,
- 3) The draining off of liquid oxygen, and
- 4) The maintenance of regular thawing out periods.

1). The wind directions and wind velocity are regularly watched to permit the selection of the most favorable air intake conditions. This is done by means of wind direction indicators and anemometers installed in several locations at a high level. Anemographs tell the direction of the wind in the two air inlets. Care is taken always to use air from the most favorable air inlet. In fog, or in still weather precautions against the rise of the hydrocarbon level are immediately put in operation (increased draining of the liquid, v. infra).

The causes of increase in the hydrocarbon level during normal operations must be immediately discovered, and whenever possible eliminated. Cases have, e.g., occurred when the increased acetylene enrichment was caused by a puffing locomotive or to a smoking potato-greens fire.

2). Regular determinations of acetylene and total carbon are made in the liquid oxygen of the main condenser. For this purpose, samples are withdrawn hourly from the installation for the determination of acetylene, and every two hours for the determination of carbon.

The contents of acetylene and hydrocarbons in liquid oxygen are usually expressed in mg/5 li. liquid oxygen. As a rule, the carbon content is many times greater than the amount of carbon in the acetylene present (e.g., in our Linde-Frankl process it normally is 300 - 400 times larger).

Under normal air conditions, determinations from our Linde-Frankl equipment indicate the presence of 0.1 - 0.2 mg acetylene and 50 - 60 mg carbon in 5 liters of liquid oxygen. When starting a unit and during the thawing out of the auxiliary condenser, i.e. under operating conditions, during which no liquid oxygen is removed, there is normally an increase in these amounts, which disappears of itself in a short time.

Continuous determinations were made in installations in which no enrichment was observed beyond 0.5 mg acetylene and

863d

150 mg total carbon/5 li. liquid oxygen. The maximum permissible amount in acetylene and carbon can not be stated with any assurance. Whenever an acetylene content of 1 mg or a carbon content of 200 mg/5 li. is observed during normal operation of the unit, the management is immediately notified.

A decision on the continuation of operations or an immediate shut-down can only be reached with an exact knowledge of conditions. If, e.g., it is considered permissible to start the unit again after the elimination of the difficulties, and the air again indicates the presence of 0.5 mg acetylene or 200 mg total carbon/5 li. liquid oxygen, the continuation of forcing contaminated air into the unit becomes uncertain. No universally acceptable limits can therefore be given.

2. To prevent one to counteract the enrichment with acetylene and hydrocarbons, part of the liquid oxygen is continuously drained from the acetylene separator and from the different sampling connections of the main condenser.

To do this, the evaporation of liquid oxygen in the auxiliary condenser is so conducted, that a small part of the oxygen from the adjoining acetylene separator is collected in the liquid form. This separator is emptied every two hours down to a small residue of the liquid.

Residues from the evaporating oxygen, which might be kept fastened to the small tubes of the auxiliary condenser, will thus be rinsed off and let down with the liquid. The determination of acetylene in the liquid oxygen in the acetylene separator actually shows a progressive increase in the acetylene content, which is some 50 times greater than in the values found for the main compressor. To a certain extent, the rinsing of the condenser tubes accomplishes its purpose.

When samples are withdrawn for the determination of acetylene and of carbon, the actual sampling is done after flushing the outlets each time with 5 to 10 liters of liquid oxygen. In this way, hydrocarbons which may eventually have deposited after the steaming out the pipe line will not cause the analytical results to be in error.

In addition, liquid oxygen is withdrawn under normal operating conditions from three taps uniformly distributed in the outer wall of the principal condenser above the funnel shaped bottom. 5 liters are drained through three 25 mm i.d. connections at the highest possible rate every 3 hours to prevent any stagnation of the oxygen which is to be evaporated at the bottom of the main condenser.

863e

Whenever the acetylene or total carbon contents rise, or in the absence of wind, or in foggy weather, or in general with a weather which according to experience invariably leads to raising the acetylene and hydrocarbon level in the air separation equipment, the amount of liquid withdrawn from the acetylene separator is immediately doubled or trebled. The amounts of liquid withdrawn from the taps is similarly increased.

A lowered acetylene and hydrocarbon concentration in the liquid oxygen can result from an increased amount of condensation of the liquid, produced by increasing the amount of the liquid oxygen drawn off from the main condenser. This may be done through the connection for the normal withdrawal of the liquids for sampling; or else, through a connection on the same pipe line intended for "rapid evacuation", a large amount of oxygen is pressure-released and led into the evaporator adjoining the oxygen pipe line. This connection permits an instantaneous withdrawal of several 100 liters of liquid oxygen.

4. According to experience, in spite of all these precautions continuously used in operation, a certain accumulation of acetylene and hydrocarbon residues can not be avoided in the different parts of the unit, especially inside the auxiliary condenser tubes. For these reasons, the auxiliary condenser is warmed up or the whole unit is thawed out after a definite period of operation. In the auxiliary condensers the time interval between two successive thawings-out is 40 days, while the interval between the thawing-out of the main apparatus by a total shut-down is 200 - 250 days.

### III. Success of the Precautionary Measures.

Four explosions have occurred between 1927 and 1933 in our air separation installation, which at that time consisted of the older Linde units with counter current heat exchangers. All the explosions happened in apparatus in which the total oxygen was evaporated in the main condensers with flat bottoms, with no appreciable amount of oxygen withdrawals in the liquid state. They were the reason for the introduction of the above described constructional changes and operational safety measures.

As a result, no explosions have happened since 1933. The installation mentioned, with the changes introduced, was still in operation up to 1936. In addition, since 1933 a new installation on the Linde-Frankl principle has been in trouble free operation. In this, the air is cooled in reversible heat exchangers, and the experience with the old Linde installation was freely used in the safety features of its construction.

863 f

Auxiliary condensers were added to the old installation during their reconstruction, which permit the withdrawal of about one third of the oxygen in the liquid form from the main condensers. The new Linde-Frankl installations are provided for the withdrawal of all the liquid oxygen with a subsequent evaporation in the auxiliary condensers. The success of these measures is seen in the lowering of the average acetylene and hydrocarbon contents.

In the old equipment, the average acetylene content of the oxygen was 0.3 - 0.5 mg acetylene and 100 mg total carbon, while the hydrocarbon level of the new Linde-Frankl units is 0.1 - 0.2 mg acetylene and 50 - 60 mg carbon in 5 liters of liquid oxygen.

Signature undecipherable

W. M. Sternberg,  
March 14, 1947.

8639

II.

Questionnaire sent to Scholven, Gelsenberg, Pöhlitz, Welheim, Brabag, Theinraun, Lutzkondorff, Blochhammer, Brdx.

High Pressure Experiments  
P/Lu 558

March 9, 1943.

Questionnaire  
Precautions against Explosions in Air Separation Installations.

An exchange of experiences on safety measures against explosions in air separation installations is advisable for the sake of industrial safety. You will accordingly find in the appendix a summary of safety measures introduced in Leuna air separation installation for the prevention of acetylene and hydrocarbon explosions, and we request you to reply to the following questions:

- 1) Are your air separation installations equipped with any additional condensers in the liquid state?

If so, a) What proportion of the total oxygen production is withdrawn from the main condenser?

b) Is the auxiliary condenser operated in a way to have some of the liquid oxygen (what proportion?) collect in the acetylene separator?

Or, finally, is the auxiliary separator operated dry, and from time to time rinsed with liquid by increasing the pressure?

- 2) Do you have quantitative determinations made for acetylene and hydrocarbons at your air separation plant?

If so, what is the acetylene and total carbon content in the liquid oxygen of your main condensers, and in the acetylene separator.

a) Under normal operating conditions?

b) At occasional enrichment?

- 3) Do you determine occasionally or regularly the acetylene or total carbon content in the intake air or in the gaseous oxygen boiling off from the separation unit:

863L

If you do, what are the values obtained, and what are the values in samples withdrawn simultaneously from the main condenser and the separation unit?

4) Do you have special air intake pipe lines?

If you do, is air forced through the pipe line, by positive pressure, or sucked in through it under reduced pressure?

5) What is the average period of operation of your separation units and of the auxiliary separators, if any, and of the acetylene separators before thawing-out?

6) Have you had any explosions in the air separation installations?

If, so a) in what parts of the installations?

b) could the causes of the explosions be definitely established?

7) Have you observed in your air separation equipments any accumulation of oxides of nitrogen?

If so, a) in what parts of the apparatus have such accumulations been observed?

b) what oxides of nitrogen have been identified?

In conclusion, we wish for an opinion to what extent the precautions introduced in Lema have contributed to the prevention of explosions, and what additional safety measures should be introduced?

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,

Two illegible signatures.

8632

WINTERSHALL AKTIENGESELLSCHAFT

"Lutzkendorf Works, Krumpa near Merseburg.

3/9/43 (?)

~~Discussion of Safety Measures for the Protection Against~~  
Explosions in Air Separation Installations.

We reply to your questions as follows:

- 1). Our air separation installations are equipped with auxiliary condensers. Almost all of the liquid oxygen is removed from the main condensers in the liquid state and evaporated in the auxiliary condensers. The gas from the main condenser is used to regulate the peaks. With a poorly operating auxiliary condenser, this amount may reach 30 - 40% of the total gas. The liquid is either continuously drawn into the acetylene separator and evaporated in an evaporator for the purpose (10 - 25 nm<sup>3</sup>/hr), or else some 40 liters are daily drained from the separator and discarded.
- 2). Normally, only qualitative determinations of acetylene are made, following Linde's directions, with ammoniacal silver nitrate; we get there a slight deposit, black because of the silver sulfide. We have made a quantitative determination as a result of your inquiry, and found that the amount of acetylene + H<sub>2</sub>S in 10 liters of liquid oxygen was 1.04 mg, of which H<sub>2</sub>S was only present in traces, while the amount of hydrocarbons was 52.0 mls, with the C value of 3.7.
- 3). Air is taken in through 2 parallel pipe lines about 800 m in length, from the south side.
- 4). No analyses were made of the intake air.
- 5). The installation operates 3 - 6 months; the auxiliary condensers and the acetylene separators are thawed-out after disconnecting from the condenser after about 2 - 3 months of operation.
- 6). We have had no explosions.
- 7). No oxides of nitrogen have been observed.

We have observed during the thawing out of the auxiliary condenser an enrichment in hydrogen sulfide (by the strong odor). It may be doubtful whether the periodic thawing-out of the auxiliary condenser before any loss in its efficiency is necessary. We consider other precautions being too far fetched for Lutzkendorf.

We hope to have been of service to you with our information.

Wintershall Aktiengesellschaft  
Lutzkendorf Works

8637



CHANGES IN THE MAIN CONDENSER

T-268

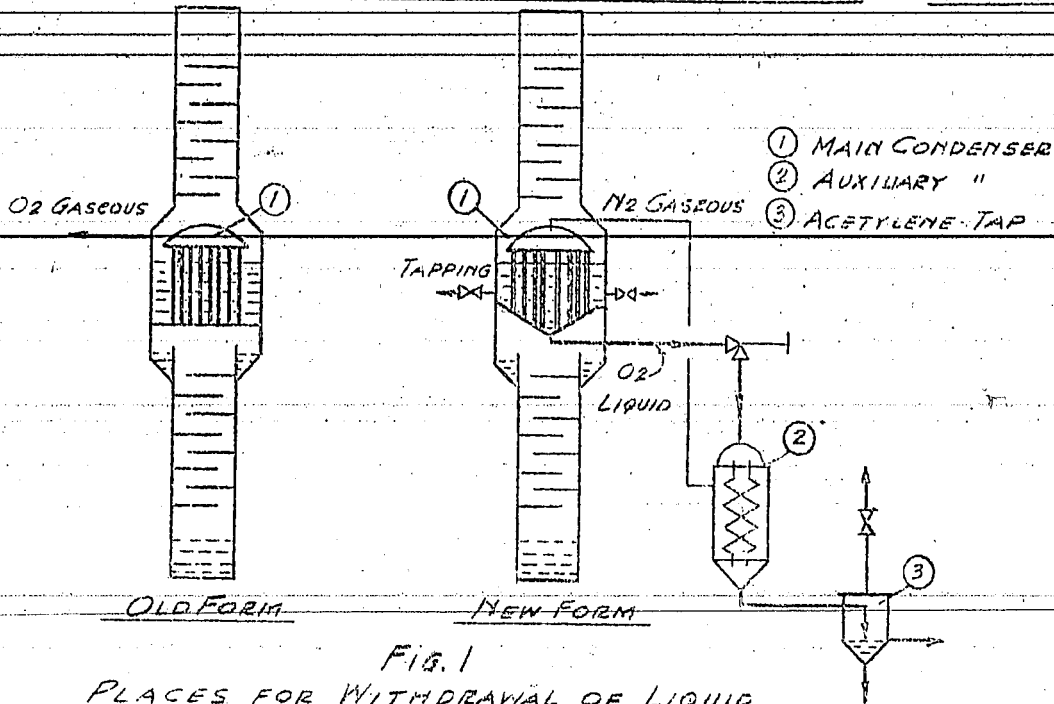
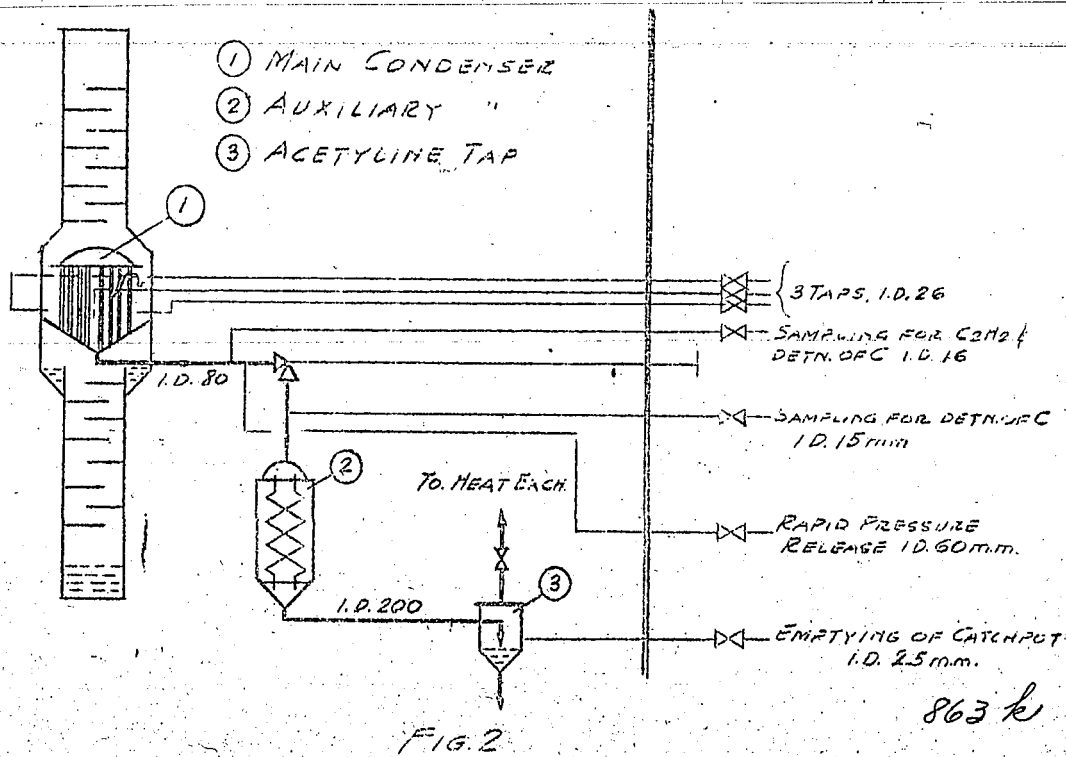


FIG. 1  
PLACES FOR WITHDRAWAL OF LIQUID  
OXYGEN FROM THE LINDE-FRANKI UNITS



VPh-98

7-338

Hochdruckversuche  
Lu 558

23. März 1941 Ps/R

Vergasung bei der Aromatisierung.

bei 250, 450 und 600 atd.

A. Beim Fahren auf 50-55 Gew.% Aromaten (Tabelle 1)

Der höhere Druck bewirkt eine Verminderung der Vergasung um 1 bis 2 %, im Vergleich mit Kat. 7019 -3 bis 4 %.

Der C<sub>4</sub> Anteil im Gas ist bei 250 und 450 nicht verschieden. Der Iso-C<sub>4</sub> Gehalt im Butan ist bei 450 at mindestens doppelt so hoch als <sup>bei</sup> 250 at.

B. Beim Fahren auf 20-45% Aromaten (Tabelle 2)

Wenn auf weniger als 50% Aromaten im Benzin gefahren wird, bietet der hohe Druck den Vorteil einer Vergasungsverminderung um etwa 5 %.

Der Butangehalt der Vergasung wird bei hohem Druck nur dann vermehrt, wenn die Aromatenkonzentration im Benzin sehr niedrig (z.B. 20%) ist. Der Isobutangehalt der C<sub>4</sub>-Fraktion ist bei 450 und 600 at wesentlich höher als bei 250. Dementsprechend ist auch das Restbenzin bei hohem Druck etwas besser als bei niedrigem.

(Die folgenden Tabellen enthalten Einzelwerte der Gasanalysen und der C<sub>4</sub> und iso-C<sub>4</sub>-bestimmungen. Das gesamte Untersuchungsmaterial des letzten Jahres wird aber z.Zt. von Dr. Günther statistisch überprüft um zuverlässige Durchschnittswerte zu erhalten).

gez. Peters

gez. Wehm

*Hild für 2 Tabellen*

*184117*

864

Kont  
Cata  
1500  
Wt.  
Gew. %  
Vol. %  
(nich  
% Wt  
" Gasol  
% C<sub>4</sub>  
iso-C  
Vt  
Ausbe  
% (B)  
Gasol  
Rest  
Rest  
C  
R

T-338

TABLE 1.  
Tabelle 1.

Aromatization of Bit. Coal Liquefaction Middle Oil @ 250 & 450 atm. H<sub>2</sub>-Pressure  
 Aromatisierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl bei 250 und 450-at H<sub>2</sub>-Drucke, mit Rückführung über 160° auf 160°-Benzin mit 50-55 Gew.% Aromaten gefahren. *run to 160° Gasoline with 50-55% w/v. Aromatics.*

	250 atm		600 atm	450 atm	
Kontakt Catalyst	7019	<i>Act. Atom.</i> Akt.-Ton. 8 SiO <sub>2</sub> 10 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 Zn O 0.5 MoO <sub>3</sub>	7019	Chromium silicate 2 MoO <sub>3</sub>	Terrana 3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 MoO <sub>3</sub>
<i>160° Bt. Leistung</i> Gew.% Aromaten <i>165</i>	0,3	0,28	0,4	0,3	0,3
Vol.% Aromaten (nicht korrigiert) <i>(not corrected)</i>	56	52	55	54	49
	51	47	50	49	44
% N <sub>2</sub> /Bt + V <i>instab.</i>	21	18	18	16	16
" <i>stab.</i>	23	20	20	19	19
<i>Gasif./Gasol. + Gasif.</i>					
% C <sub>4</sub> in Gas	20	ca 25	20	20	26
iso-C <sub>4</sub> in C <sub>4</sub>	12	20	ca 30 ?	ca 35	ca 40 ?
<i>Yield</i> Ausbeute % <i>(B)</i> Gasol.	77	80	80	81	81
% <i>(B)</i> + C <sub>4</sub> Gasol.	81,6	85	84	85	86
Restbl. 0.N.	58	68,5	57,5 <i>(Calc. ber)</i>	55 <i>(Calc. ber)</i>	58 <i>(Calc. ber)</i>
Restbl. > 100 0.N.	48	54	-	-	-

*Resid. Gasol.*

865

Aromatization of Bz-Carb. Ligand Reaction Mixture

TABLE 2

Reaction Conditions: 250 atm, 150°C, 160°C, 180°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C. Reflux over 160°C run to 180°C, Gasoline with 20-35% aromatics.

Distill. Pressure	250 atm	300 L	450 L	500 L	450 L	600 L
Feedstock	10 ZnO 4 MoO <sub>3</sub>	10 MgO 20 MgO 20 MgO	1007 F <sub>2</sub> 5 Al F <sub>3</sub> 0,5 MoO <sub>3</sub>	New Weinheim	New Weinheim	New Weinheim
Gasol. Yield	0,40	0,62	0,53	0,50	0,38	0,27
Vol.-% Aromatics	35	21	35	35	37	38
VE/BI + VE unstab.	18	15	12	10,5	11	14
% Gasol/Gasol+Gasif.	24	19	16	14	14	18
Yield	35	33	25	-	32	30
Ausbeute % (SI) Gasol	76	31	84	90	86	82
Residual	63	54	70	65,5	64,5	63,5
Residual	51	-	61	-	-	52,5
180°C Gasol. Yield	0,51	0,34	0,70	0,50	0,47	0,34
180°C Gasol. Yield	14	13	8	2,5	9	11
180°C Gasol. Yield	20	15	11	11	11	12,7

T-338

998

U. S. BUREAU OF MINES  
HYDRO. DEMON. PLANT DIV.

KCBraun  
4-24-47

Gasification in Aromatization  
at 250, 450 and 600 atm

By Peters & Wehn  
Ludwigshafen  
23 March 1941.

A. When Running to 50-50% wt. Aromatics (Table 1)

The higher pressure reduces gasification by 1 to 2%. In comparison with catalyst 7019, 3 to 4%.

The  $C_4$  constituent in the gas is the same at 250 and 450 atm. The iso- $C_4$  content in the butane is at 450 at least twice as high as at 250 atm.

B. When Running to 20 - 45% Aromatics (Table 2)

When operating to less than 50% aromatics in the gasoline, the high pressure reduces gasification by about 5%.

The butane content in gasification is increased at high pressure only when the concentration of aromatics in the gasoline is very low, e.g. 20%. The iso-butane content of the  $C_4$ -fraction is considerably higher at 450 and 600 atm. than at 250 atm. The residual gasoline is, therefore, also somewhat better at high than at low pressure.

The following tables contain individual values of the gas analyses and the  $C_4$  and iso- $C_4$  determinations. However, the entire experimental data for the past year is being statistically checked by Dr. Günther in order to obtain reliable mean values.

866a

TABLE 1

Aromatisation of Bit. from Middle Oil @ 250  
 450 atm. H<sub>2</sub>-Pressure, run over 160°C run to  
 160° Gasoline v. 160° Aromatic

Catalyst	250 atm.		600 atm.	450 atm.	
	7019	Act. Alum. 8 SiO <sub>2</sub> 10 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 ZnO 0.5 MoO <sub>3</sub>	7019	Chromium silicate 2 MoO <sub>3</sub>	Terrana 3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.1 MoO <sub>3</sub>
160° Gasol. Yield	0.3	0.25	0.4	0.3	0.3
Wt. % Aromatics	56	52	55	54	49
Vol. % Aromatics (not corrected)	51	47	50	49	44
% Gasif/Gasol. + Gasif. (unstab)	21	18	18	16	15
" " + Gasif. (stab.)	23	20	20	19	17
% C <sub>4</sub> in Gas	20	ca 25	20	20	25
iso-C <sub>4</sub> in C <sub>4</sub>	12	20	30 ?	35	40 ?
Yield % Gasol.	77	80	80	81	77
% Gasol. + C <sub>4</sub>	81.6	85	84	85	76
Resid. Gasol. O. N.	58	68.5	57.5 (calc)	55 (calc)	58 (calc)
Resid. Gasol. > 100 C. N.	48	54	-	-	-

866 R

TABLE 2

Aromatization of Bit. Coal Liquefaction Middle Oil @ 250 & 450 atm H<sub>2</sub> - Pressure, with Reflux over 160°C run to 160°C Gasoline with 20 - 35% wt. Aromatics

T-338

Pressure	250 atm.		600	450	600	450	600	Old Welheim
	Act. Alum. 10 ZnO 4 MoO <sub>3</sub>	Terrana 10 MgO 20 MgH <sub>2</sub> lyb.						
160° Gasol. Yield	0.40	0.27	0.62	0.53	0.50	0.38	0.27	
Wt. % Aromatics	35	43	21	35	35	37	38	
Vol. % Aromatics (not corrected)	32	39	19	31	31	33	34	
% Gasif/Gasol + Gasif. (unstab)	13	15	19	12	10.5	11	14	
% Gasif/Gasol + Gasif. (stab)	24	19	13	16	14	14	18	
% C <sub>4</sub> in Gas	35	33	50	25	-	32	30	
iso-C <sub>4</sub> in C <sub>4</sub>	25	24	50	57	-	48	30	
Yield % Gasol.	76	81	87	84	86	86	82	
% Gasol. + C <sub>4</sub>	84	87	93	88	90	90	87	
Residual Gasol. O.N.	63	54.5 (calc)	70		66.5 (calc)	64.5 (calc)	63.5	
Residual Gasol. 100 O. N.	51	-	64		-	-	52.5	
180° Gasol. Yield	0.51	0.34	0.70	0.66	0.60	0.47	0.34	
% Gasif/Gasol + Gasif. (unstab)	14	13	8		8.5	9	11	
% " " + Gasif. (stab)	20	15	11		11	11	14.7	

866c

Translate

7. Oktober 1943 HEDER an

Vorzimmer Dir. Dr. Flor

Einfluß von Größe und Dichte von Kontakttabletten  
auf die Benzinierung und Vorhydrierung mit Kontakt

5058.

Zusammenfassung:

Aus der gleichen Charge Wolframsulfid wurden 3- und 10 mm-Tabletten und 2 bis 4 mm Körnung aus den 10 mm-Tabletten hergestellt. Die 3 Kontakte wurden bei der Benzinierung von Mittelöl aus Bruchsaler Öl und bei der Vorhydrierung von Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl Scholven unter gleichem Durchsatz, bezogen auf Kontaktgewicht, miteinander verglichen, wobei sich folgende Unterschiede ergaben:

Benzinierung:

Kontaktform Schittgewicht	10 mm Tabl. 2,29	3 mm Tabl. 2,78	2-4 mm Körnung 2,02
<u>Vergasung/Benzin + Vergasung</u>	---	3 % abnehmend	---
<u>Benzin: Konzentration</u>	---	schwach ansteigend	---
Pentangehalt u. % - 100°C	höher		gleich
Anilinpunkt			gleich
<u>B-Mittelöl:</u>			etwas stärker aufhydriert und tieferer Siedepunkt

Vorhydrierung:

<u>Vergasung</u>	bezogen auf Einspritzung gleich	
<u>Benzin: Konzentration</u>	gleich	kleiner
%-100°, A.P.	---	abnehmend ---
<u>Mittelöl: A.P.</u>	---	ansteigend ---

Die kleineren Tabletten und die Körnung haben also vom rein chemischen Standpunkt aus wesentliche Vorteile gegenüber den großen Tabletten, und zwar vor allem bei der Benzinierung den Vorteil geringerer Vergasung und eines leichter spaltbaren B-Mittelöls, bei der Vorhydrierung den Vorteil eines wasserstoffärmeren, d.h. klopfesteren und leichter dehydrierbaren Benzins und gleichzeitig eines wasserstoffreicheren, also leichter benzinierbaren Mittelöls.

Zur Erklärung muß angenommen werden, daß bei den größeren Tabletten die größeren Ölmoleküle nur schwer in die innersten Zonen des Kontaktes hinein diffundieren können, woraus sich eine verringerte Besetzung des Kontaktes mit größeren Molekülen und infolge der dadurch noch zur Verfügung stehenden Aktivitätszentren eine erhöhte Besetzung mit kleineren Molekülen ergibt. Dies bedeutet eine Verschiebung der

*Held for 2. Table*



Verweilzeiten im Kontakt zu Gunsten der kleinen Moleküle und zu Ungunsten der großen Moleküle, aus der sich die mitgeteilten Beobachtungen ableiten lassen.

Die Versuche werden zunächst mit den für Vorhydrierung und Dehydrierung wichtigen Tonerdekontakten und mit Benzolierungskontakten fortgesetzt. Sollten diese Versuche die gleichen Vorteile der kleinen Pillengröße wie bei 5058 (und DHD) ergeben, so ist für unsere Großanlagen infolge der Vorteile hinsichtlich Leistung und Vermeidung ein Übergang zu 6 mm - Pillen schlanngest im Ansehung zu nehmen.

Übersicht über die Versuche:

Die Versuche wurden im 1 ltr.-Ofen 315 durchgeführt, und zwar mit 3 mm-Pillen und 2 bis 4  $\mu$ m Körnung aus den 10 mm-Pillen. Die Kontakte waren aus der gleichen Wolframsulfidcharge hergestellt und wurden durch die Zahlen der folgenden Tabelle charakterisiert:

Kontaktform	3 mm-Tabletten	10 mm-Tabletten	2 bis 4 $\mu$ m Körnung aus 10 mm-Tabletten
<u>Abmessungen:</u>	(Mittelwert von 10 Tabletten)		(Die Körnung hatte blättrige Struktur, d.h. die Dicke der einzelnen Körner war meist erheblich geringer als die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen.)
Höhe h	3,921 mm	9,811 mm	
Lurchmesser 2r	3,129 mm	10,183 mm	
Volumen $r^2h$	0,0302 cm <sup>3</sup>	0,798 cm <sup>3</sup>	
Gewicht p	(Mittelwert von 100 Tabletten)		
	0,139 g	3,022 g	
scheinbares spez. Gewicht $d' = p / r^2h$	4,60 g/cm <sup>3</sup>		3,79 g/cm <sup>3</sup>
wahres spez. Gewicht von $S_2$ nach Literatur d	7,5		7,5
schüttgewicht im 1 ltr.-Ofen	2,780	2,290	2,015
<u>Erfüllung des Kontaktraumes:</u>			
Tabletten oder Körner $s/d^3$	60,5 Vol.%	60,5 Vol.%	55,2 Vol.%
davon $S_2$ $s/d^3$	37,1 " "	30,6 " "	26,9 " "
" Poren $\frac{1}{d^3} - \frac{1}{d}$	23,4 " "	29,9 " "	25,3 " "
Hohlräume zwischen Tabletten bzw. Körner $1-s/d^3$	39,5 " "	39,5 " "	44,8 " "
$S_2$ in d. Tablette (Poren) bzw. im Korn	61,3 Vol.%		50,5 Vol.%
	38,7 " "		49,5 " "

Fortsetzung der Tabelle Seite 3

Fortsetzung der Tabelle:

Kontaktform	3 mm-Tabletten	10 mm-Tabletten	2 bis 4 mm Körnung aus 10 mm-Tabl.
<u>Kontaktbelastung</u>			
Durchsatz kg/l u. h	0,97	0,80	0,70
" kg/kg Kontakt/h	0,349	0,350	0,348
cbm Gas/l/h	3,0	2,5	2,2
cbm Gas/kg Öl	3,09	3,14	3,13
relative Verweil- zeiten im Ofen 1)	100	130	160

Die Kontakte wurden einmal unter Benziniierungsbedingungen mit Braß-  
mittelöl im geraden Durchgang und einmal unter Vorhydrierungsbedin-  
gungen mit Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl jeweils bei 2 Tempera-  
turen verglichen. Wegen der verschiedenen Schüttgewichte der Kontakte  
wurden die Durchsätze so gewählt, daß sie auf Kontaktgewicht bezogen  
gleich waren (s. obige Tabelle). Eine Untersuchung der Einspritzpro-  
dukte enthält Tabelle 1. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind  
in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Angaben über Produktuntersuchungen,  
Leistungen, Vergasung usw. sind dabei im allgemeinen Mittelwerte aus  
2 Bestimmungen. Eine Zerlegung der Vorhydrierungsanfänge in engere  
Fraktionen zur AP-Bestimmung enthält Tabelle 3. Die Anlaufpunkte-  
kurven sind auf den beigefügten Kurvenblättern gezeichnet. In den  
Versuchsverläufen sind im einzelnen noch folgende Bemerkungen zu  
machen:

1. Einbau:

1 ltr 10 mm-Tabletten K 5058/J.Nr. 1060 = 2 275 g.  
Benzinierung 1. - 15. 4. 43.  
Vorhydrierung 16. - 20. 4. 43.

Ein Teil der Gasanalysen und Produktproben ging infolge <sup>eines</sup> (Flieger-  
angriffs verloren, sodaß der Versuch wiederholt wurde.

2. Einbau:

1 ltr 10 mm-Tabletten, wie zuvor, = 2 290 g.  
Benzinierung 22. - 24. 4. 43.

Dieser Versuch wurde abgebrochen, nachdem durch Undichtigwerden einer  
Übergangsleitung sich der Ofen sehr rasch entspannte und dem-  
zufolge mit einer möglichen Schädigung der Kontaktsivität gerech-  
net werden mußte.

3. Einbau:

1 ltr 10 mm-Tabletten, wie zuvor, = 2 290 g.  
Benzinierung 26. - 30. 4. 43.  
Vorhydrierung 1. - 4. 5. 43.

4. Einbau:

1 ltr 3 mm-Tabletten K 5058/J. Nr. 1061 = 2 780 g.  
Benzinierung 6. - 10. 5. 43.  
Vorhydrierung 11. - 14. 5. 43.

1) d.h. berechnet auf Hohlräume + Poren = Kontaktraum - WS2

863

### 5. Einbau:

1-ltr-2-4-mm-Körnung-aus-10-mm-Tabletten-K-5058/J.Nr.-1060-2015g  
Benzinierung 16. - 21. 5. 43.  
Vorhydrierung 22. - 26. 5. 43.

Während des Benzinierungsversuchs wurde in der 19,5-MV-Periode nach störungsfrei durchgeführter 18 MV-Periode der Ofen undicht und entspannte sich. Nach Behebung der Störung wurde der Versuch fortgesetzt, da der Kontakt offenbar keine Aktivitätseinbuße erlitten hatte (Anfall vor der Störung: spezifisches Gewicht 0,735; 14%-100°; 45%-150° nach der Störung: spezifisches Gewicht 0,736; 14%-100°; 49%-150°).

Die Benzinierung wurde ohne Schwefelzusatz, die Vorhydrierung mit 0,5 % CS<sub>2</sub>-Zusatz gefahren.

#### Versuchsergebnisse: 1. Benzinierung.

Bei der Benzinierung ergeben sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Kontaktformen unter den gewählten Versuchsbedingungen (gleicher Durchsatz bei gleichem Kontaktgewicht). Bei 18 MV ist die Benzinkonzentration für die drei Kontakte praktisch gleich, während sie bei 19,5 MV in der Reihenfolge 10 mm-Pillen → 5 mm-Pillen → Körnung etwas ansteigt. Ein eindeutiger Schluß ist aus den Versuchsdaten daher nicht zu ziehen. Die Benzinleistung im üblichen Sinne (d.h. bezogen auf Kontaktraum und Stunde) geht im wesentlichen parallel mit den verschiedenen gewählten Durchsätzen. Bezieht man dagegen die Leistung, wie dies in Tabelle 2 in den in Klammern gesetzten Werten geschehen ist, auf Kontaktgewicht, z.B. auf 1 kg Kontakt und Stunde, so zeigt sie naturgemäß das Verhalten wie die Benzinkonzentration.

gleiche  
Die Vergasungswerte sind zwar mit gewissen Unsicherheiten behaftet, doch lassen sie folgendes erkennen: Die Vergasung ist bei den 10 mm-Pillen am höchsten und bei der Körnung am kleinsten, wobei die Unterschiede bei beiden Versuchstemperaturen etwa 3 % betragen. Nimmt man die Butanbestimmungen hinzu, so scheint die Verringerung der Vergasung hauptsächlich durch Verringerung der C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Anteile unter Beibehaltung der C<sub>4</sub>-Menge bewirkt zu sein, wobei allerdings die C<sub>4</sub>-Werte für die 3 mm-Pillen etwas herausfallen. Die Bestimmungen des Isobütangehaltes schwanken so stark, daß sie nicht in Tabelle 2 aufgenommen wurden.

Auch in den Siedekurven der Benzine sind Unterschiede zu erkennen. Mit 10 mm-Pillen werden deutlich mehr Prozente bis 100° und parallel damit offenbar auch ein etwas höherer Pentangehalt erzielt als mit 3 mm-Pillen oder Körnung. Die beiden letzteren ergeben etwa gleich große Anteile bis 100°, während die gefundenen C<sub>5</sub>-Werte bei beiden Versuchstemperaturen in verschiedener Richtung liegen, wahrscheinlich aber auch nicht sehr verschieden voneinander sein dürften. Die Zunahme der leichten Anteile im Benzin bei 10 mm-Pillen geht parallel mit der Zunahme der Vergasung, wonach allerdings (im Widerspruch zu dem oben über die Butanmengen Gesagten) eine Erhöhung auch der absoluten Butanmenge und zum mindesten ein Gleichbleiben der relativen Butanmenge zu erwarten wäre. Die gefundenen Butangehalte sind danach wohl vorerst noch mit Fragezeichen zu versehen.

In Wasserstoffgehalt der Benzine sind keine Unterschiede festzustellen, über Klopffahlunterschiede läßt sich nichts aussagen, da die Mehrzahl der Klopffwertbestimmungen infolge der Explosion als 29. 7. verloren gingen.

Bei den Mittelölen ist eine etwas stärkere Aufhydrierung bei 3 mm-Pillen und Körnung gegenüber 10 mm-Pillen festzustellen. Der Unterschied ist zwar nur gering, aber insofern bemerkenswert, als er sich bei der Vorhydrierung (s. unten) in verstärktem Maße zeigt. Gleichzeitig liegt der Siedepunkt bei 3 mm-Pillen und in noch stärkerem Maße bei Körnung erheblich tiefer als bei 10 mm-Pillen.

## 2. Vorhydrierung.

Noch stärkere und interessantere Unterschiede als bei der Benzinierung liefern die verschiedenen Kontaktformen bei der Vorhydrierung. Auch hier stimmen die bei 2 verschiedenen Versuchstemperaturen gewonnenen Ergebnisse überein. Die Vergasung scheint, auf Einspritzung bezogen, in allen Fällen praktisch gleich zu sein. Bei der Körnung ist der Anfall an Vorhydrierungsbenzin deutlich niedriger als bei 3- und 10-mm-Pillen. Wasserstoffgehalt und  $\% - 100^\circ$  im Vorhydrierungsbenzin nehmen in der Reihenfolge 10 mm-Pillen — 3 mm-Pillen — Körnung deutlich ab; der Anfall an leichten Anteilen zeigt danach ein ähnliches Verhalten wie bei der Benzinierung. Das Vorhydrierungsmittelöl ist umgekehrt bei 10 mm-Pillen am wasserstoffärmsten (der Versuch mit 2-4 mm Körnung bei der niedrigeren Versuchstemperatur wurde offenbar gegenüber den Versuchen mit Pillen bei etwas zu niedriger effektiver Temperatur gefahren). Ingesamt verschiebt sich also beim Übergang zu kleineren Kontaktstückgrößen die Aufhydrierung von den unteren zu den oberen Fraktionen, wie am deutlichsten bei Betrachtung der Anilinpunktkurven auf Kurvenblatt 1 und 2 wird, die bei 3 mm-Pillen und Körnung wesentlich steiler verlaufen und die Kurven für 10 mm-Pillen bei einer mittleren Temperatur schneiden.

### Diskussion der Ergebnisse.

Bei gleicher Kontaktbelastung, d.h. gleichem Durchsatz bezogen auf gleiches Kontaktgewicht wie in den vorliegenden Versuchen, haben die kleineren Kontaktformen deutlich Vorteile gegenüber den 10 mm-Pillen.

Bei der Benzinierung hat man vor allem den Vorteil niedrigerer Vergasung und günstigerer B-Mittelöl-Eigenschaften, dem nur der Nachteil eines etwas niedrigeren Pentan- und  $\% - 100^\circ$ -Gehaltes des Benzins gegenübertritt. Bei Rückführung des B-Mittelöls, die hier nicht durchgeführt wurde, müßte sich voraussichtlich die etwas höhere Benzinkonzentration bei den kleineren Kontaktgrößen noch stärker ausprägen, da das B-Mittelöl bereits einen niedrigeren Siedepunkt hat und etwas, wenn auch nur wenig, stärker aufhydriert ist. Sieht man von der Körnung mit ihrem niedrigeren Schüttgewicht ab, da sie technisch sicher nicht in Frage kommt, so zeigen die 3 mm-Pillen gegenüber den 10er Pillen noch einen weiteren Vorteil. Die vorliegenden Ergebnisse wurden nämlich trotz einer stärkeren Pressung der 3er Pillen entsprechend einer etwa 20 % höheren Dichte erhalten. Bei gleicher Kontaktbelastung erlaubte daher die stärkere Füllung des Kontaktraumes mit aktivem Material einen höheren Durchsatz und damit höhere Leistung. Man könnte aber auch eine schwächere Pressung anwenden, wobei die Festigkeit der Tabletten sicher noch bei weitem ausreichend wäre, und müßte dann noch eine Verstärkung der zuerst angeführten Vorteile (niedrigere Vergasung und günstigeres B-Mittelöl) erwarten.

Bei der Vorhydrierung hat man mit den kleineren Kontaktformen den Vorteil schwächerer Aufhydrierung des Benzins, wodurch es klopf-fester sowie als Ausgangsmaterial für DHD günstiger wird, sowie stärkerer Aufhydrierung und damit besserer Benzinierbarkeit des Mittelöls. Man könnte auch bei gleichem Anilinpunkt des Mittelöls oder der oberen Fraktion des Mittelöls fahren und würde dann bei niedrigerer Temperatur oder erhöhtem Durchsatz ein nochwasserstoffärmeres Benzin erhalten.

Zur Erklärung der Ergebnisse kann man sich die Vorstellung bilden, daß bei den größeren Pillen gegenüber kleineren oder Körnung die größeren Ölmoleküle bereits Schwierigkeiten haben, in die innersten Zonen des Kontaktes hinein zu diffundieren. Es ergibt sich dann im Mittel eine erhöhte Besetzung des Kontaktes mit den rascher diffundierenden kleineren Molekülen, die noch ungehindert ins Innere gelangen, und eine verringerte Besetzung mit größeren Molekülen, oder auch, anders ausgedrückt, eine längere mittlere Verweilzeit der kleineren und eine kürzere Verweilzeit der großen Moleküle. Hieraus lassen sich die Befunde dann fast zwangsläufig ableiten.

Die veränderten Verweilzeiten müssen nämlich bei der Vorhydrierung mit großen Pillen zu einer schwächeren Aufhydrierung der großen Moleküle und gleichzeitig einer stärkeren Aufhydrierung der kleineren Moleküle führen, wie dies beobachtet wird. Die höhere Benzinsmenge könnte vielleicht durch eine ebenfalls noch etwas höhere Verweilzeit der nur wenig über dem Benzinsiedebereich liegenden Ölanteile, z.B. derjenigen, die noch im ersten Drittel der Siedekurve des Öles liegen, zu erklären sein.

Bei der Benzinierung ist (entsprechend bei den kleinen Pillen (oder Körnung) durch die erhöhte Verweilzeit/eine etwas stärkere Aufhydrierung des Mittelöls und eine stärkere Herabspaltung der höher-siedenden Anteile und damit eine Herabsetzung des Siedepunktes x) zu erwarten. Umgekehrt führt die erhöhte Verweilzeit der Benzinanteile bei großen Pillen zu einer verstärkten Herabspaltung der Schwerbenzinanteile zu Leichtbenzin und des letzteren zu Gas.

Daß die Vorteile bei der Körnung im allgemeinen deutlicher zum Vorschein kommen als bei den 3 mm-Pillen, liegt wohl einerseits daran, daß bei der Körnung infolge ihrer etwas blättrigen Struktur die Abstände der inneren Zonen von der Oberfläche noch kleiner sind als bei den 3 mm-Pillen, andererseits aber auch daran, daß die 7er Pillen stärker gepreßt und dichter waren als die 10er Pillen und damit auch dichter als die 10er Pillen. Die dichtere Pressung muß aber ebenfalls die inneren Zonen schwerer zugänglich machen und muß ferner dazu führen, daß in der gleichen Gewichtsmenge Katalysator weniger aktive Stellen vorliegen. Beide Effekte sind natürlich ungünstig.

#### Vergleich mit früheren Versuchen.

In Versuchen aus dem Jahre 1931 (Bericht 39171 Dr. Krönig vom 5.3.31) waren 10er und 4er Pillen (K 5058) miteinander verglichen. In diesem Falle zeigt sich aber offenbar hauptsächlich der Effekt der stärkeren Pressung der 4 mm-Pillen, die eine um 32 % höhere Dichte hatten, während hier der Unterschied der Dichten nur etwa 20 % betrug und gleichzeitig der Größenunterschied der Pillen (10 — 3 mm)

x) und andererseits eine Erhöhung der Benzinkonzentration.

größer war. Im Gegensatz zu den jetzigen Versuchen ergaben damals die stärker gepressten ~~100er~~-Pillen bei der Benziniertung von Erdöl-mittelöl-mehr-%-100<sup>o</sup>-im-Benzin als die 10er-Pillen; im Übrigen wurde damals nur die Benzinleistung verglichen, die, bezogen auf Kontaktgewicht bei dem stärker gepressten Kontakt geringer, bezogen auf gleiches Kontaktvolumen bei dem stärker gepressten Kontakt größer war. Weitere Versuche aus dem Jahre 1931 (Bericht Dr. Simon vom 12. 2. 31) mit Kontakten verschiedener Dichte hatten das gleiche Ergebnis wie die voranzehnten Versuche.

In gleichzeitigen Versuchen von Dr. Peters (Bericht Nr. 21 5271 vom 27. 5. 1943, Trofimow) wurden mit abnehmender Pillengröße bei der Benziniertung von Bruchsaler Gasöl ebenfalls zunehmende Benzinkonzentrationen und etwas ansteigende Mittelölanilinpunkterhalten. Höhere Angaben, insbesondere über die Dichte der verwendeten Pillen, die einen genaueren Vergleich mit den vorliegenden Versuchen gestatten, sind in dem erwähnten vorläufigen Bericht noch nicht enthalten.

7 Folgerungen.

Nach den mitgeteilten Ergebnissen scheint eine Nachprüfung des Einflusses der Pillengröße auf Kontaktaktivität und Produktqualität auch bei anderen Kontakttypen wünschenswert, da eine Verallgemeinerung der Ergebnisse auf dieselben ja nicht ohne weiteres möglich ist. Derartige Versuche mit Tonerdekontakten sind im Gange. Falls bei der Vorhydrierung mit denselben eine ähnliche Veränderung der Anilinpunktskurve bei Verkleinerung der Pillen vorliegt, könnte der bisherige Nachteil des K 8376 gegenüber K 5058, nämlich höherer Benzinanilinpunkt und niedrigerer Mittelöl-Anilinpunkt (vor allem in den oberen Fraktionen) bei gleichem Anilinpunkt des Gesamtvorhydrierungsabstreifers, durch Übergang zu kleineren Pillen überwunden werden. Bei dem gepillten DHD-Kontakt K 7935 haben die Versuche bereits zu dem Erfolg geführt, daß bei Verkleinerung der Pillen sich das Abklingen des Kontaktes erheblich verlangsamt, die Zykluslänge also erhöht werden kann, womit der bisher noch bestehende Nachteil des gepillten DHD-Kontaktes gegenüber dem stäckigen auf Oppauer Tonerde (K 7360) beseitigt sein dürfte. Der Übergang zu kleineren Pillen ist in der Kontaktfabrik bereits vorbereitet.

gez. Reitz.

Gemeinsam mit:

- Dr. Donath,
- " Honnenmacher,
- " Rotter,
- " v. Finer,

Untersuchungen:

- Dr. Peters,
- " Meier.

873

Tabelle 1.

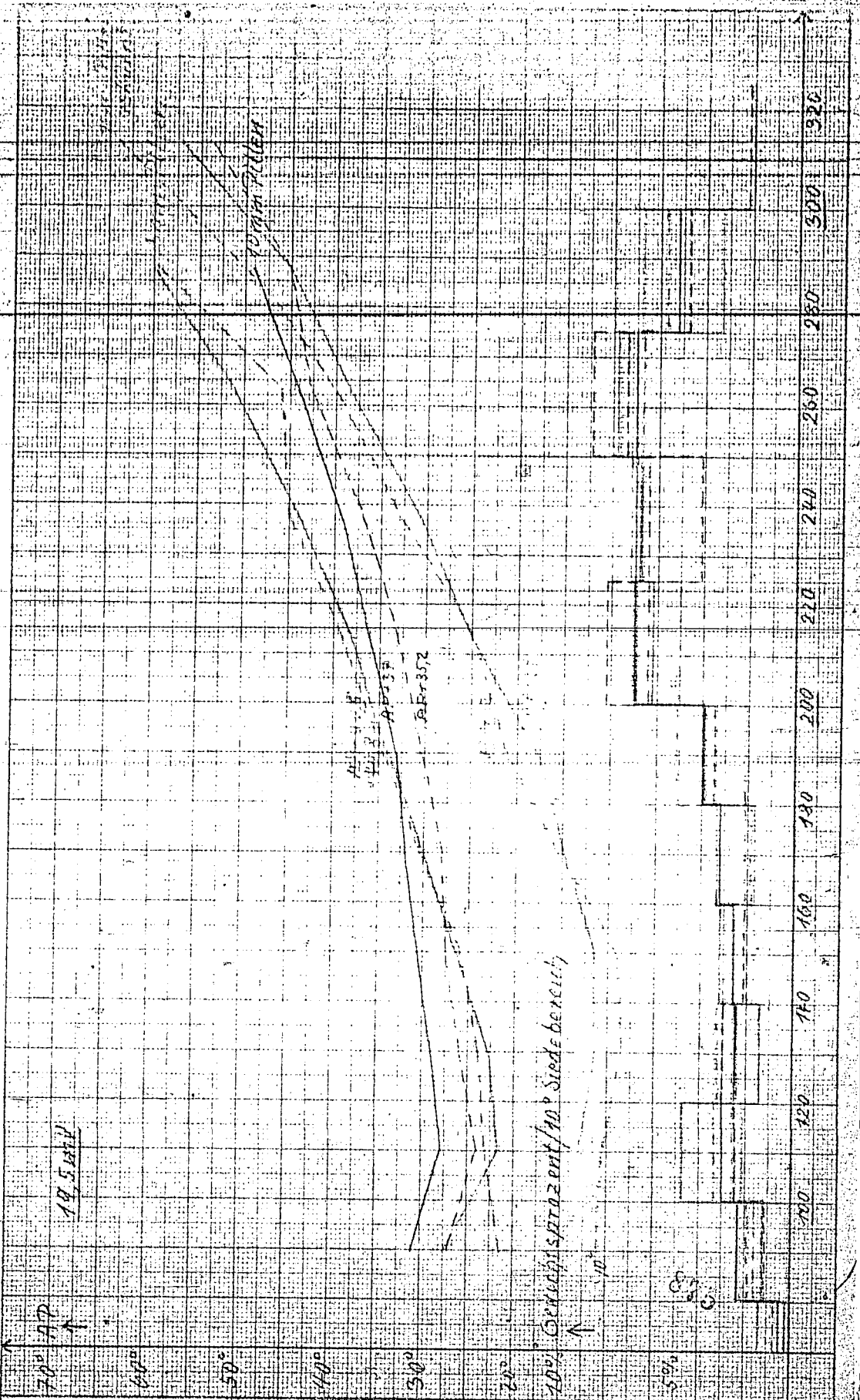
W. & W. 1911

Für Berlin, P. 1203, 1204, 1205, 1206, 1207, 1208, 1209, 1210, 1211 und  
 v. 25. 8. 42 (1203-1211) (Vergleiche  
 Braunschweig)

1203	0, 45	0, 74
1204	0, 45	0, 74
1205	0, 45	0, 74
1206	0, 45	0, 74
1207	0, 45	0, 74
1208	0, 45	0, 74
1209	0, 45	0, 74
1210	0, 45	0, 74
1211	0, 45	0, 74

Temp. °C	175	210
100	1, 5	
200	7, 5	
225	2, 5	
250	4, 5	1, 5
275	71, 5	3, 5
300	32	10
325	37	15, 5
350	37	13, 5
375	98, 2	12

874

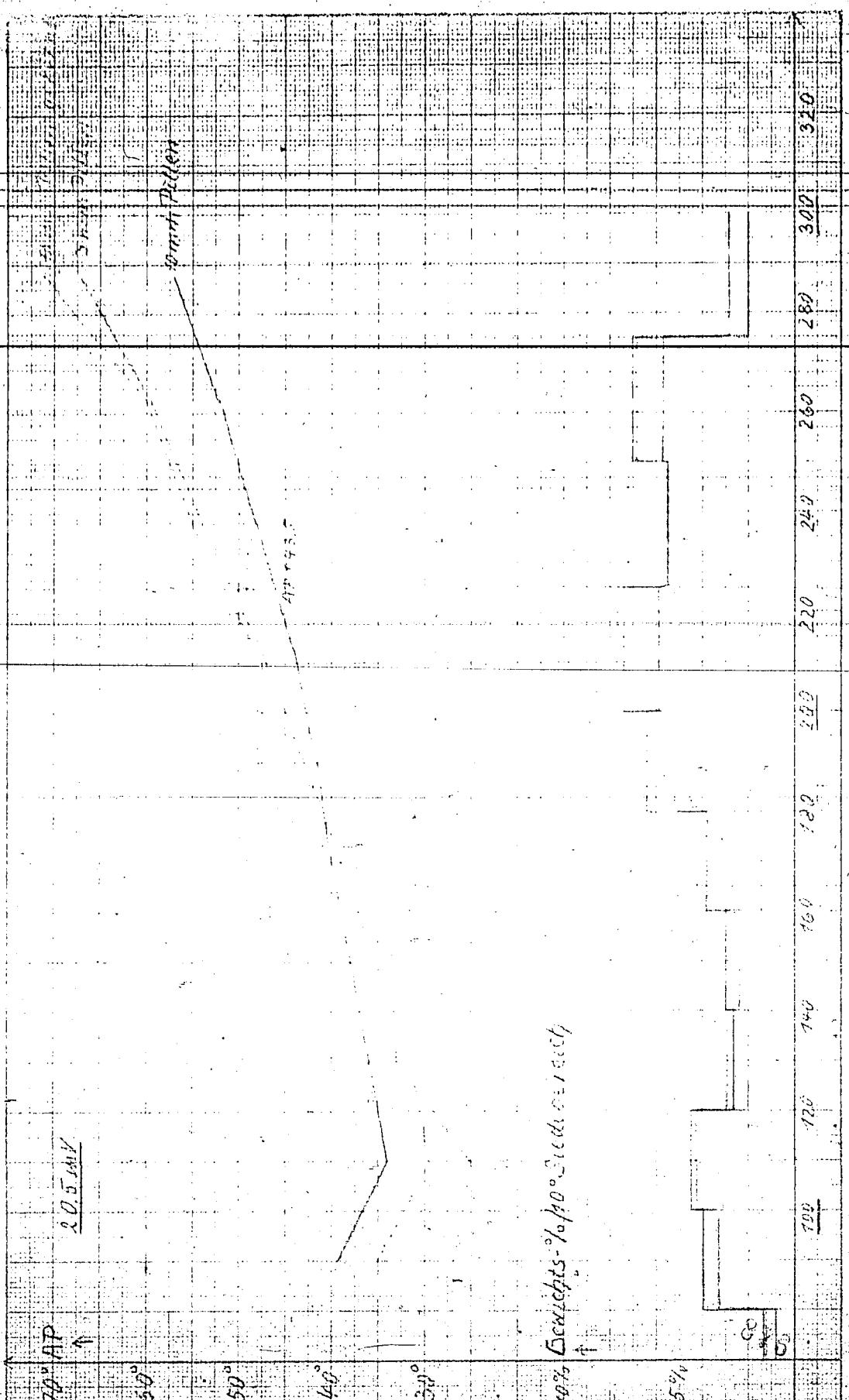


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen a. Rhein.

Anilinpunktfraktionen bei  
Vorfraktionierung mit K5058

Blatt 1





I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein. Anilinpunktfraktionen bei Vorhydrierung mit K5058 Blatt 23  
 DIN-Format A-4T (210 x 297 mm)

Table 2. - Conditions and Results of Experiments  
 Versuchsbedingungen und Ergebnisse

Table 2

T-322

Pressure Druck atm Temperature °C Temperatur °C Catalyst Katalysat. kg/ltr/Stück Benzinconc. % Benzinleistung Verhältnis Vorwärmung % O <sub>2</sub> in Gas % C <sub>2</sub> in Benzin Gasol Gesamtprodukt Total Product Spec. Gewicht/20° Spec. Grav. Anilinpunkt °C ASTM: % Endpunkt °C Benzin -180° Spec. Gewicht/20° Anilinpunkt °C ASTM: Beginn °C % % % % Octane Number. Octanzahl: Res.-Meth. Mot. Meth./M.M.+0,12 Pb Mittelwert > 180° Spec. Gewicht/20° Anilinpunkt °C ASTM: % Endpunkt °C Phenols Benzin -150° Spec. Gew./20° Anilinpunkt °C ASTM: Beginn °C % % % % Octane Number. Octanzahl: Res.-Meth. Mot. Meth./M.M.+0,12 Pb Mittelwert > 150° Spec. Gewicht/20° Anilinpunkt °C ASTM: % Endpunkt °C	Benzination Benzinierung (P 1203 Mittelwert)			Mi-oil			Prehydrogenation Vorhydrierung (P 1271)			Mi-oil		
	250 18 557 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35	250 19,5 382 0,35
	0,80 10 mm Pillsa	0,97 3 mm Pillsa	0,70 2-4 mm Körnung	0,80 10 mm Pillsa	0,97 3 mm Pillsa	0,70 2-4 mm Körnung	0,80 10 mm Pillsa	0,97 3 mm Pillsa	0,70 2-4 mm Körnung	0,80 10 mm Pillsa	0,97 3 mm Pillsa	0,70 2-4 mm Körnung
	59,8 0,305 (0,3)	36,4 0,35 (0,125)	58,4 0,255 (0,125)	58,7 0,43 (0,19)	62,3 0,566 (0,20)	67,7 0,43 (0,21)	25,8 0,205 (0,09)	25,5 0,25 (0,09)	20,5 0,145 (0,07)	37,7 0,29 (0,125)	37,8 0,365 (0,13)	21,0 0,20 (0,10)
	10,4 29 5,1	8,0 28,5 4,9	7,5 40 3,6	13,7 48 10,0	12,5 44,5 6,8	10,7 57,5 9,8	7,2 V/E=2,0	7,1 V/E=2,0	-	7,8 V/E=3,1	9,8 V/E=4,1	12,8 V/E=4,2
	0,771 70,3 22,9 39,4 77,8 306/97,6	0,777 71,3 17,8 34,8 76,8 300/97,8	0,771 71,3 15,5 35,5 78,5 298/97,8	0,745 67,5 42,3 61,0 89,8 289/97,5	0,745 67,5 43,0 64,0 93,5 274/97,8	0,740 66,9 43,3 67,0 96 253/96,8	0,853 36,1 15,3 23,8 70,3 309/98,3	0,847 40,7 12,5 24,5 69,5 315/98	0,868 31,5 8 18,8 59 325/97,8	0,821 43,5 25,0 39,0 82,0 299/98	0,822 46,5 21,5 35,0 81,0 294/97,5	0,829 47 19 29 59 296/97,5
	40,0 0,734 61/62,4 56 3,1 15,1 31,3 72,1 49,8 51,6/79,8	35,9 0,740 60,5/61,3 62 1,0 10,3 26,0 70 - -	38,2 0,739 60,8/61 68 0,8 11,3 24,8 68,5 - -	58,8 0,777 62,5/63,0 47 8,3 28,8 47,3 81,2 54,2 55,1/83,2	61,8 0,726 62,5/62,8 51 3,8 21,0 39,5 77,0 - -	67,2 0,725 62,5/63 47 4 21 37,8 75,3 - -	25,3 0,788 28,3/47 74 - 9,3 43,5 70,8 70,8 68,3/84	25,2 0,791 24,8/45,8 86 - 6 40,8 78,8 - -	20,3 0,804 11,5/44 90 - 3 44 82 - -	37,5 0,766 37/50 72 - 18,5 50 82 67,8 66/86	37,6 0,777 34/48 73 - 14 41 74 - -	28,9 0,784 29,5/46 78 - 12,5 44 78,5 - -
	59,7 0,797 77 55,6 83,1 311/98,5	61,7 0,795 77,3 37,8 84,8 304/98,5	61,7 0,792 78 39,5 88 300/98,8	41,3 0,785 76 54,3 90,7 295/98,3	37,7 0,783 76,3 67,0 95,5 284/98,5	32,4 0,776 77 77,8 - 265/98,8	74,5 0,875 40 30,3 84,5 312/98,5	74,5 0,870 47 30,8 85,8 310/98,8	79,5 0,887 37 19,5 81 322/98,5	62,3 0,858 48,5 44,0 90,5 306/98,5	62,2 0,851 54,5 41,0 92,0 301/99	71,0 0,851 55 39 89,5 305/99
	25,3 0,712 60/61 43 10 38 66 61/86	20,5 0,724 58,5/59 53 3 25 57 -	24,9 0,725 60/59,5 59 3 25 53 -	39,8 0,700 62/62,5 41 16 50 76 60,4 62,5/86,5	44,0 0,707 62/62 51 8 37 66 -	42,5 0,718 61,5/62 49 9 41 62,5 -	Anilinpunktsfraktionen siehe Tabelle 3					
	74,3 0,790 74,5 30 70 308/98	79,0 0,792 74,8 30 72 304/98,5	74,9 0,785 75 34 78 296/98,5	59,5 0,780 72,5 51 84 292/98	55,0 0,774 74,5 60 94 271/98,5	57 0,767 73 71 96 261/99						

1) In ( ) Leistungen bezogen auf 1 kg Kontakt

(Note: all commas with figures = periods)

USE 2 SHEETS

TABLE 3.

Anilinpunktfractionen.  
Aniline point fractions

T-322

Kontaktform	10 mm - Pille		5 mm - Pille		3 mm - Pille		2-4 mm Pille		26.5 19/20.5 0.70 29.0
	2./3.5	3.5	4.5	13.5	14.5	18/19.5	18/19.5	24.5	
Datum 1943	18/19.5	18/19.5	19/20.5	18/19.5	19/20.5	18/19.5	18/19.5	18/19.5	26.5
Temperature in °C	0.80	0.80	0.80	0.97	0.97	0.97	0.97	0.70	19/20.5
Mass of catalyst kg/ltr/Std.	27.7	23.8	37.7	26.0	26.0	25.0	25.0	20.5	0.70
Concentration %	180	180	180	180	180	180	180	180	29.0
Gesamtprodukt	0.845	0.860	0.821	0.845	0.845	0.849	0.865	0.870	0.829
Spec. Gew./20°	37.0	35.2	43.5	40.5	40.5	40.8	42	43.1	44.7
Anilinpunkt	31.5	27.5	38.0	28.0	28.0	26.5	26.5	16	30
A.P. = 180°	31.5	38.5	40.0	43.5	43.5	44.2	44.2	33	52
A.P. > 180°	93	100	89	107	107	103	105	110	82
ASTM: Beginn °C	1.0	1.0	3.0	1.0	1.0	2	2	7	2
% = 1000	150	18.0	25.0	13	13	12	9	7	19
End point	28.0	19.5	39.0	25	25	24	18.5	19	29
Endpunkt °C	73.0	67.5	82.0	70	70	69	58.0	60	59
A.P. - Fraktionen %	302/98.0	315/98.5	299/98.0	312/98	312/98	318/98	322/97.5	325/98	296/97.5
-100° Gew.-%	5.7	2.4	7.9	2.5	2.5	3.8	3.1	3.1	6.3
Sp. Gew./20°	0.750	0.761	0.725	0.747	0.747	0.767	0.780	0.786	0.756
A.P.	31.0	27.0	39.5	27.5	27.5	21.5	11.0	11.0	27
100-120° Gew.-%	6.0	5.1	9.0	9.5	9.5	6.8	5.0	4.2	6.1
Sp. Gew./20°	0.775	0.778	0.765	0.780	0.780	0.788	0.792	0.786	0.775
A.P.	28.0	24.0	34.0	22.0	22.0	23.5	10.5	15	25
120-140° Gew.-%	4.9	6.1	5.3	2.8	2.8	5.9	4.5	5.0	4.0
Sp. Gew./20°	0.785	0.788	0.776	0.791	0.791	0.780	0.802	0.804	0.798
A.P.	29.0	26.0	36.0	23.0	23.0	24.0	8.5	11.5	33
140-160° Gew.-%	5.2	4.2	5.9	6.3	6.3	4.0	3.4	5.8	10.7
Sp. Gew./20°	0.806	0.802	0.788	0.806	0.806	0.812	0.815	0.818	0.800
A.P.	30.5	27.5	39.0	26.5	26.5	26.0	9.0	11.5	33
160-180° Gew.-%	6.3	4.0	7.6	3.4	3.4	3.8	4.1	6.7	2.0
Sp. Gew./20°	0.821	0.822	0.805	0.824	0.824	0.830	0.829	0.833	0.815
A.P.	32.0	28.0	40.0	30.0	30.0	30.5	15.5	15	43
180-200° Gew.-%	7.8	7.3	12.8	7.8	7.8	10.2	7.1	4.1	9.0
Sp. Gew./20°	0.840	0.845	0.826	0.858	0.858	0.846	0.849	0.849	0.825
A.P.	33.0	30.5	41.5	34.0	34.0	34.5	21.0	18	44
200-225° Gew.-%	17.2	20.5	14.7	17.7	17.7	16.0	12.3	15.3	19.3
Sp. Gew./20°	0.860	0.859	0.842	0.855	0.855	0.859	0.867	0.868	0.840
A.P.	36.0	33.0	44.0	38.0	38.0	38.5	24.5	24.8	48
225-250° Gew.-%	16.8	10.3	13.6	16.9	16.9	16.0	18.0	17.4	18.1
Sp. Gew./20°	0.870	0.873	0.858	0.866	0.866	0.868	0.879	0.884	0.852
A.P.	39.0	37.0	48.0	44.0	44.0	43.0	35	30.8	55
250-275° Gew.-%	17.5	22.1	14.3	19.4	19.4	18.5	16.2	19.3	17.4
Sp. Gew./20°	0.885	0.886	0.872	0.880	0.880	0.884	0.889	0.893	0.862
A.P.	44.0	42.5	52.0	51.0	51.0	50.8	40.0	38.5	60
> 275° (275-300) Gew.-%	13.0	11.9	7.3	8.3	8.3	5.0	19.7	16.8	6.0
Sp. Gew./20°	0.900	0.900	0.895	0.886	0.886	0.865	0.900	0.904	0.860
A.P.	49.0	45.0	57.0	60.0	60.0	67.0	48.5	45.0	71
> 300° Gew.-%	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
Sp. Gew./20°	0.922	0.922	0.922	0.922	0.922	0.922	0.922	0.922	0.922
A.P.	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5	53.5
Verlust %	0.5	0.7	0.5	1.4	1.4	0.1	1.1	0.2	0.6

Note: all columns with figures = provided.

USE 2 SHEETS

U. S. BUREAU OF MINES  
HYDRO DEMON. PLANT DIV.

KCBraun  
4-15-47

Influence of Size and Density of 5058  
Catalyst Tablets on Benzination  
and Prehydrogenation

By Reitz, Donath and others  
Ludwigshafen, 7 Oct. 1943  
(See also T-264)

Summary:

From the same charge of tungsten-sulfide, 10 and 3 mm tablets were made and 2 to 4 mm grains were screened from crushed 10 mm tablets. The 3 catalysts were compared with each other in the benzination of middle oil from Braunschweig oil and in the prehydrogenation of Scholven bituminous coal liquefaction middle oil with equal thruput, based on the weight of the catalyst, with the following results:

Benzination

Form of Catalyst	10 mm tablets	3 mm tablets	2-4 mm Grains
Bulk weight, kg/lit.	2.29	2.78	2.02
Gasif./Gasol. + Gasif.	3% decreasing →		
Gasol: Concentration	slightly increasing ←		
Pentane Content g% - 100°C	← higher →	← equal →	
Aniline Point	← equal →		
B - Middle Oil	somewhat greater hydrogenation & lower final boiling point		

Prehydrogenation

Form of Catalyst	10 mm tablets	3 mm tablets	2-4 mm Grains
Bulk weight (kg/lit)	2.29	2.78	2.02
Gasification	equal, based on injection		
Gasol: Concentration % - 100°C, A.P.	← equal →	lower →	
Middle Oil: A.P.	← decreasing →		
	← rising →		

878a

The smaller tablets and the grains, therefore, have distinct advantages over the larger tablets, from the chemical point of view, such as lower gasification and a B-middle oil more easily split, in benzination. In prehydrogenation they have the advantage of an  $H_2$ -poorer, i.e. a better anti-knock and more readily dehydrogenated, gasoline, and at the same time an  $H_2$ -richer, therefore more readily benzinated, middle oil.

In explanation it must be assumed that in the larger tablets the larger oil molecules are diffused with difficulty into the innermost zones of the catalyst, causing a decreased charge of the catalyst with larger molecules and, due to the centers of activity still available because of this, an increased charge of smaller molecules. This means a shift in the residence times on the catalyst in favor of the small molecules and to the disadvantage of the large molecules, from which the described observations may be derived.

The experiments are being continued with alumina catalysts, of importance to pre- and de-hydrogenation, and with benzination catalysts. If these experiments should indicate the same advantages of the small pill size as with 5058 and DHD, our large scale plants should be converted to the use of 6 mm pills as quickly as possible because of the advantages in thruput and gasification.

#### Review of Experiments

The experiments were made in 1 liter converter 315 with 10 mm and 3 mm pills and 2 to 4 grains from the 10 mm pills, made from the same batch of tungsten-sulfide and characterized by the figures in the following table:

(See next page)

Form of Catalyst	3 mm tablets	10 mm tablets	2 to 4 mm Grains from 10 mm tablets
<u>Dimensions:</u>	(Mean of 10 tablets)		(The grains had a laminous structure i.e. the thickness was considerably less than the other dimen- sions.)
Height h	3.921 mm	9.811 mm	
diam. 2r	3.129 "	10.183 "	
volume r <sup>2</sup> h	0.0302 cm <sup>3</sup>	0.798 cm <sup>3</sup>	
weight p	(Mean of 100 tablets) 0.139 g	3.022 g	
Apparent spec. grav. d' = p/r <sup>2</sup> h	4.60 g/cm <sup>3</sup>	3.79 g/cm <sup>3</sup>	3.79 g/cm <sup>3</sup>
True spec. grav. of WS <sub>2</sub> from literature, d	7.5	7.5	7.5
Bulk weight in 1 liter converter	2.780	2.290	2.015
<u>Filling the catalyst space:</u>			
Tablets or grains s/d'	60.5%/vol	60.5%/vol	53.2%/vol.
of which WS <sub>2</sub> ; s/d	37.1 "	30.6 "	26.9 "
and pores $\frac{1}{d'} - \frac{1}{d}$	23.4 "	29.9 "	25.3 "
Voids betw. tablets or grains, 1-s/d'	39.5 "	39.5 "	46.8 "
WS <sub>2</sub> ) in tablets pores) or grains	61.3%/vol 38.7 "	50.5%/vol 49.5 "	50.5%/vol 49.5 "
<u>Load on Catalyst:</u>			
Thruput, kg/l/h	0.97	0.80	0.70
" kg/kg. catal/h	0.349	0.350	0.348
m <sup>3</sup> gas/l/h	3.0	2.5	2.2
m <sup>3</sup> gas/kg oil	3.09	3.14	3.13
Relative resid. ) time in converter, ) caloul. fr. voids+ ) pores = catalyst ) space = WS <sub>2</sub> )	100	130	160

878c

The catalysts were compared once under conditions of benzination with petroleum middle oil in a straight run and once under conditions of prehydrogenation with bituminous coal liquefaction middle oil, each at 2 temperatures. Because of the varying bulk weights of the catalysts, the thruputs were so chosen that they were alike, see above table. The properties of the injection feeds are shown in Table 1. Conditions and results of experiments are given in Table 2. The data on product analysis, yields, gasification, etc. are, in general, averages of 2 determinations. Table 3 shows the division of the products obtained in prehydrogenation into narrower fractions for determining the aniline point.

The following remarks may be made about the course of the experiments:

1. Charge:

1 liter 10 mm tablets K 5058/J, #1060 = 2275 g.  
benzination, 12-15, April 1943.  
prehydrogenation, 16-20, April 1943

2. Charge:

1 liter 10 mm tablets, as before, = 2290 g  
benzination, 22 to 24 April 1943.

This experiment was discontinued after the converter was rapidly decompressed by a leak in a connecting line and we were afraid that the catalyst activity might possibly deteriorate because of this.

3. Charge:

1 liter 10 mm tablets, as before = 2290 g  
benzination, 26-30 April 1943  
prehydrogenation, 1-4 May 1943

4. Charge:

1 liter 3 mm tablets K5058/J, #1061 = 2780 g  
benzination, 6-10 May 1943  
prehydrogenation, 11-14 May 1943

5. Charge:

1 liter 2-4 mm grains fr. 10 mm tablets  
K 5058/J, #1060 = 2015 g  
benzination, 16-21 May 1943  
prehydrogenation, 22-26 May 1943.

During the benzination experiment the converter leaked and was decompressed in the 19.5 mV period after the 18 mV period had been run without trouble. The experiment was continued after the trouble was corrected, since the catalyst had apparently lost none of its activity. (Yield before the interruption: Spec. Grav. 0.733, 14%-100°C, 45%-150°C, after the interruption: Spec. Grav. 0.736, 14%-100°C, 49%-150°C.)

Benzination was run without added sulfur, prehydrogenation with 0.5% CS<sub>2</sub>.

878d

## Results of Experiments:

### 1. Benzination.

Benzination clearly showed differences between the various forms of catalyst under the conditions chosen, equal thruput with equal weight of catalyst. At 18 mV the gasoline concentration is practically the same for the three catalysts, while at 19 mV it increases somewhat in the order of 10-3 mm pills to the grains. No definite conclusion is, therefor, possible from these experimental data. The gasoline yield in the usual sense, i.e. based on catalyst space/h, runs generally parallel to the thruput. But if we base the yield on weight of catalyst, e.g. on 1 kg catalyst/h, as shown by the figures in parentheses in Table 2, its behavior is naturally the same as the gasoline concentration.

Although some doubts are attached to the figures for gasification, they still show the following:

Gasification is highest with the 10 mm pills and lowest with the grains, the difference being about 3% at both experimental temperatures. If we include the butane values, the decrease in gasification is principally due to a decrease in C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> constituents while retaining the C<sub>4</sub> quantity, although the C<sub>4</sub> values for the 3 mm pills deviate somewhat. The values for isobutane content fluctuate so much that they were not included in Table 2.

Differences can also be recognized in the boiling curves of the gasolines. A greater percentage to 100°C is clearly obtained with 10 mm pills, and along with it apparently also a somewhat higher pentane content, than with 3 mm pills or grains. The 2 latter give approximately equal constituents to 100°C, while the C<sub>5</sub> values obtained with both experimental temperatures take different courses, though they probably don't vary much from each other. The increase in light constituents in the gasoline with 10 mm pills runs parallel to the increase in gasification, although an increase in the absolute quantity of butane and at least a constant relative quantity of butane could be expected, in contradiction to what has been said above about the quantity of butane. The butane contents obtained are, therefor, still in doubt, for the time being.

No differences are recognizable in the H<sub>2</sub>-content of the gasolines. Nothing can be said about anti-knock quality, because most of the anti-knock values were lost in the explosion on July 29th.

Somewhat greater hydrogenation with 3 mm pills and grains than with 10 mm pills is obtained in the middle oils. Although the difference is small, it is worth noting, inasmuch as it shows up much greater in prehydrogenation, see below. At the same time the boiling point with 3 mm pills, and even more so with grains, is considerably lower than with 10 mm pills.

### 2. Prehydrogenation.

Still greater and more interesting differences than in benzination are obtained with the various forms of catalyst in prehydrogenation. Results obtained at the two different experimental temperatures also agree with each other here. Gasification, based on injection, seems to be practically the same in all cases. The yield in prehydrogenation gasoline is distinctly lower with grains



than with 3 mm and 10 mm pills.  $H_2$ -content and %100°C in the prehydrogenation gasoline distinctly decrease in the order of 10 mm-3mm pills - grains. The yield in light constituents shows, therefore, a behavior similar to that in benzination. On the contrary, prehydrogenation middle oil is poorest in  $H_2$  with 10 mm pills. The experiment with 2-4 mm grains at the lower experimental temperature was apparently run at a too low effective temperature, compared to the experiment with pills. All in all, therefore, hydrogenation is shifted from the lower to the upper fractions in the conversion to smaller size catalyst. This is shown clearly in Table 3 and in curves of the aniline points, which are distinctly steeper for 3 mm pills and grains and cut the 10 mm pill curves at an average temperature.

#### Discussion of Results.

With equal catalyst load, i.e. equal thruput based on equal catalyst weight, as in these experiments, the smaller sizes of catalyst have distinct advantages over 10 mm pills.

In benzination we have the important advantages of lower gasification and more favorable B-middle oil characteristics, which are opposed only by the disadvantages of a somewhat lower pentane and %100°C content of the gasoline. When the B-middle oil is recycled, which was not done here, the somewhat greater gasoline concentration with the smaller catalyst sizes should presumably show up still more distinctly, because the B-middle oil has a low final boiling point and is hydrogenated somewhat stronger, even though it isn't much. If we neglect the grain with its low bulk weight, since it cannot be considered for industrial application anyway, the 3 mm pills have a further advantage over the 10 mm pills. The results at hand were obtained in spite of a 20% greater density of the 3 mm pills. Consequently, with equal catalyst load, filling the catalyst space with more active material permitted a greater thruput and a greater yield with it. But a less dense catalyst could also be used, which would still give the tablets sufficient strength, by means of which the above named advantages of low gasification and better B-middle oil could possibly be enhanced.

In prehydrogenation the smaller catalyst shapes offer the advantage of weaker hydrogenation of the gasoline, which increases its anti-knock quality and makes it better suitable for DHD feed, as well as stronger hydrogenation of the middle oil and consequent easier benzination. We could also operate with equal aniline point of the middle oil or of the upper fraction of the middle oil, and thus obtain a gasoline still poorer in  $H_2$  at lower temperature or increased thruput.

To explain the results one can imagine that the coarser oil molecules already have difficulty to diffuse into the innermost zones of the catalyst in the larger pills, as compared with the smaller pills or the grains. The result is a greater charge of the catalyst with the smaller, faster diffusing, molecules, which still get inside unhindered, and a lesser charge with larger molecules. This condition might also be expressed as a longer mean residence time of the smaller molecules and a shorter for the larger. The results can then be deduced from these assumptions almost by necessity.

As may be observed in prehydrogenation with large pills, the changed residence times must cause weaker hydrogenation of large molecules and at the same time stronger hydrogenation of the smaller molecule. The greater quantity of

878 f

gasoline might perhaps be explained by an equally prolonged residence time of the oil constituents only slightly above the boiling range of the gasoline, e.g. those within the first third of the boiling curve of the oil.

In benzinization, a correspondingly stronger hydrogenation of the middle oil and stronger splitting of the higher boiling constituents is to be expected with the smaller pills or grains, due to the increased residence time. This implies a lower boiling point on the one hand and increased gasoline concentration on the other. Conversely, with large pills the increased residence time of the gasoline constituents causes increased splitting of the heavy gasoline constituents to light gasoline and of the latter to gas.

The clearer advantages of the grains over the 3 mm pills is probably due to the fact that, in the grains, the distance between the inner zones and the surface is still smaller than in the 3 mm pills, because of their laminous structure, and also because the 3 mm pills were denser than the 10 mm pills and, therefore, also denser than the grains from the 10 mm pills. But the greater density must make the inner zones less accessible and, furthermore, produce fewer points of activity in the same weight of catalyst. Both effects, of course, are unfavorable.

#### Comparison With Previous Experiments

Experiments conducted by Dr. König in 1931 compared 10 mm with 4 mm pills. In that case, however, the effect of the 22% greater density of the 4 mm pills was primarily apparent, while here the difference in density was only about 20% and at the same time, the difference in the size of pills, 10-3 mm, was greater. Contrary to the present experiments, the denser 4 mm pills then produced a greater % -100°C in the gasoline than the 10 mm pills. Moreover, only the gasoline yield was compared at that time, which was lower with the denser catalyst, based on the lower weight of the catalyst, but greater, based on equal volume of catalyst. Other experiments in 1931 by Dr. Simon with catalysts of various densities brought the same result as the above mentioned experiments.

In concurrent experiments by Dr. Peters in May 1943 (T-264) increasing gasoline concentration and slightly rising aniline points of the middle oil was also obtained with decreasing pill size in the benzinization of Bruschoil gas oil. More precise data, particularly on the density of the pills used, which would permit a closer comparison with the experiments under consideration, are not contained in Dr. Peter's report.

#### Conclusions

Judging from results reported herein, a check of the influence of pill size on catalyst activity and quality of product would seem desirable with other types of catalysts, since a general application to them of these results is impossible without further consideration. Such experiments with alumina catalysts are under way. In case a similar change in the aniline point curve with decreasing pill size is obtained in prehydrogenation with them, the present disadvantage of K 8376, against K 5058, of a higher aniline point of the gasoline and a lower aniline point of the middle oil, particularly in the higher fractions, with equal aniline point of the total prehydrogenation product, could be overcome by conversion to smaller pills. Experiments with the pillied DHD catalyst K 7935 have already

8789

produced this result, that the smaller pills have the effect of considerably retarding the deterioration of the catalyst and, therefore, increasing the length of the cycle, wherewith the previous disadvantage of the piled DHD catalyst against the lumpy on Oppau alumina, K 7960, is probably eliminated. The conversion to smaller pills has already been prepared in the catalyst factory.

/picl

878 h

TABLE 1  
FEED OILS (Ausgangsöle)

Analysis	For Benzination P-1203 (middle oil from Bruchsal Oil)	For Prehydrogenation P-1271 (Liquef. Middle oil from Scholven)
Spec. Grav./20°C	0.825	0.974
Aniline Point, °C	+66	-19.0
ASTM:		
Begin °C	175	212
% - 180°C	1.5	-
% - 200°C	7.5	-
% - 225°C	26.5	12
% - 250°C	48	37
% - 275°C	71.5	53
% - 300°C	92	80
% - 325°C	97	96.5
End Point, °C	337	332
%	98.2	99

Table 2 - CONDITIONS AND RESULTS OF EXPERIMENTS

	Benzination (P. 1203 M1.-oil)					
	250			250		
Pressure atm	18			19.5		
Temperature mV	357			382		
Thruput kg/kg cat/h	0.35			0.35		
Thruput kg/ltr/h	0.80	0.97	0.70	0.80	0.97	0.70
Catalyst	10 mm	3 mm	2-4 mm	10 mm	3 mm	2-4 mm
	Pills	Pills	Grains	Pills	Pills	Grains
Gasol. Concentr. % -180°	59.8	36.4	38.4	58.7	62.3	67.7
Gasol. Yield	0.305	0.35	0.255	0.43	0.565	0.43
Gasol. Yield/kg cat	(0.13)	(0.125)	(0.125)	(0.19)	(0.20)	(0.21)
Gasif/gasol. + Gasif.	10.4	8.0	7.5	13.7	12.5	10.7
% C <sub>4</sub> in Gas	29	28.5	4.0	48	44.5	57.5
% C <sub>5</sub> in Gasol.	5.1	4.9	3.6	10.0	6.8	9.8
Total Product:						
Spec. Grav./20°	0.771	0.777	0.771	0.745	0.745	0.740
Aniline Point °C	70.3	71.3	71.3	67.5	67.5	66.8
ASTM: % - 150°	22.9	17.8	15.5	42.3	43.0	43.3
% - 180°	39.4	34.8	35.5	61.0	64.0	67.0
% 250°	77.8	76.8	78.5	89.8	93.5	96
End Point °C	306/97.6	300/97.8	298/97.8	289/97.5	274/97.8	253/96.8
Gasol. - 180°: Wt.-%	40.0	35.9	38.2	58.8	61.8	67.2
Spec. Grav./20°	0.734	0.740	0.739	0.717	0.726	0.725
Aniline Point °C	61/62.4	60.5/61.3	60.8/61	62.5/63.0	62.5/62.8	62.5/63
ASTM: Begin °C	56	62	68	47	51	47
% - 70°	3.1	1.0	0.8	8.3	3.8	4
% - 100°	15.1	10.3	11.3	28.8	21.0	21
% - 120°	31.3	26.0	24.8	47.3	39.5	37.8
% - 150°	72.1	70	68.5	81.2	77.0	75.3
Octane Number: Res.-Meth.	49.8	-	-	54.2	-	-
Mot.Meth./M.M. + 0.12 % Pb	51.6/79.8	-	-	55.1/83.2	-	-
M1.-oil > 180°: Wt.-%	52.7	65.7	61.7	61.3	37.7	32.4
Spec. Grav./20°	0.797	0.795	0.792	0.785	0.783	0.776
Aniline Point °C	77	77.3	78	76	76.3	77
ASTM: % - 225°	35.6	37.8	39.5	54.3	67.0	77.8
% - 275°	82.1	84.8	88	90.7	95.5	-
End Point °C	311/98.5	304/98.5	300/98.8	295/98.3	284/98.5	265/98.8
Phenols	-	-	-	-	-	-
Gasol. - 150°: Wt.-%	25.3	20.5	24.9	39.8	44.0	42.5
Spec. Grav./20°	0.712	0.724	0.725	0.700	0.707	0.718
Aniline Point °C	60/61	58.5/59	60/59.5	62/62.5	62/62	61.5/62
ASTM: Begin °C	43	53	59	41	51	49
% - 70°	10	3	3	16	8	9
100	38	25	25	50	37	41
120	66	57	53	76	66	62.5
Octane Number: Res.-Meth.	-	-	-	60.4	-	-
Mot.Meth./M.M. + 0.12 % Pb	61/86	-	-	62.5/86.5	-	-
M1.-oil > 150°: Wt.-%	74.3	79.0	74.9	59.5	55.0	57
Spec. Grav./20°	0.790	0.792	0.785	0.780	0.774	0.767
Aniline Point °C	74.5	74.8	75	72.5	74.5	73
ASTM: % - 200°	30	30	34	51	60	71
250	70	72	78	84	94	96
End Point °C	308/98	304/98.5	296/98.5	292/98	271/98.5	261/99

Table 2 - con't.

	Prehydrogenation (P. 1271)					
	250			250		
	(18-) 19.5			(19-) 20.5		
	(357-) 382			(374-) 400		
	0.35			0.35		
Thruput kg/kg cat/h	0.80	0.97	0.70	0.80	0.97	0.70
Thruput kg/ltr/h	10 mm	3 mm	2-4 mm	10 mm	3 mm	2-4 mm
Catalyst	Pills	Pills	Grains	Pills	Pills	Grains
Gasol. Concentr. % -180°	25.8	25.5	20.5	37.7	37.8	29.0
Gasol. Yield	0.205	0.25	0.145	0.29	0.369	0.20
Gasol. Yield/kg cat	(0.09)	(0.09)	(0.07)	(0.125)	(0.13)	(0.10)
Gasif/gasol. + Gasif.	7.2	7.1	-	7.8	9.8	12.8
% C <sub>4</sub> in Gas	V/E=2.0	V/E=2.0	-	V/E=3.1	V/E=4.1	V/E=4.2
% C <sub>5</sub> in Gasol.	-	-	-	-	-	-
Total Product:						
Spec. Grav./20°	0.853	0.847	0.868	0.821	0.822	0.829
Aniline Point °C	36.1	40.7	31.5	43.5	46.5	47
ASTM: % - 150°	15.3	12.5	8	25.0	21.5	19
% - 180°	23.8	24.5	18.8	39.0	35.0	29
% 250°	70.3	69.5	59	82.0	81.0	59
End Point °C	309/98.3	315/98	325/97.8	299/98	294/97.5	296/97.5
Gasol. - 180°: Wt.-%	25.3	25.2	20.3	37.5	37.6	28.2
Spec. Grav./20°	0.788	0.791	0.804	0.766	0.777	0.784
Aniline Point °C	28.3/47	24.8/45.8	11.4/44	37/50	34/48	29.5/46
ASTM: Begin °C	74	86	90	72	73	72
% - 70°	-	-	-	-	-	-
% - 100°	9.3	6	3	13.5	14	12.5
% - 120°	43.5	40.8	44	50	47	44
% - 150°	78.8	78.8	82	82	74	73.5
Octane Number: Res.-Meth.	70.8	-	-	67.8	-	-
Mot.Meth./M.M. + 0.12 % Pb	68.3/84	-	-	66/86	-	-
M1.-oil > 180°: Wt.-%	74.3	74.5	79.5	62.3	62.2	71.0
Spec. Grav./20°	0.875	0.870	0.887	0.858	0.851	0.851
Aniline Point °C	40	47	37	48.5	54.5	55
ASTM: % - 225°	30.3	30.8	19.5	44.0	41.0	39
% - 275°	84.5	85.8	81	90.5	92.0	89.5
End Point °C	312/98.5	310/98.8	322/98.5	306/98.5	301/98	305/99
Phenols	-	0.055	0.067	-	0.008	-

TABLE 3  
Aniline Point Fractions

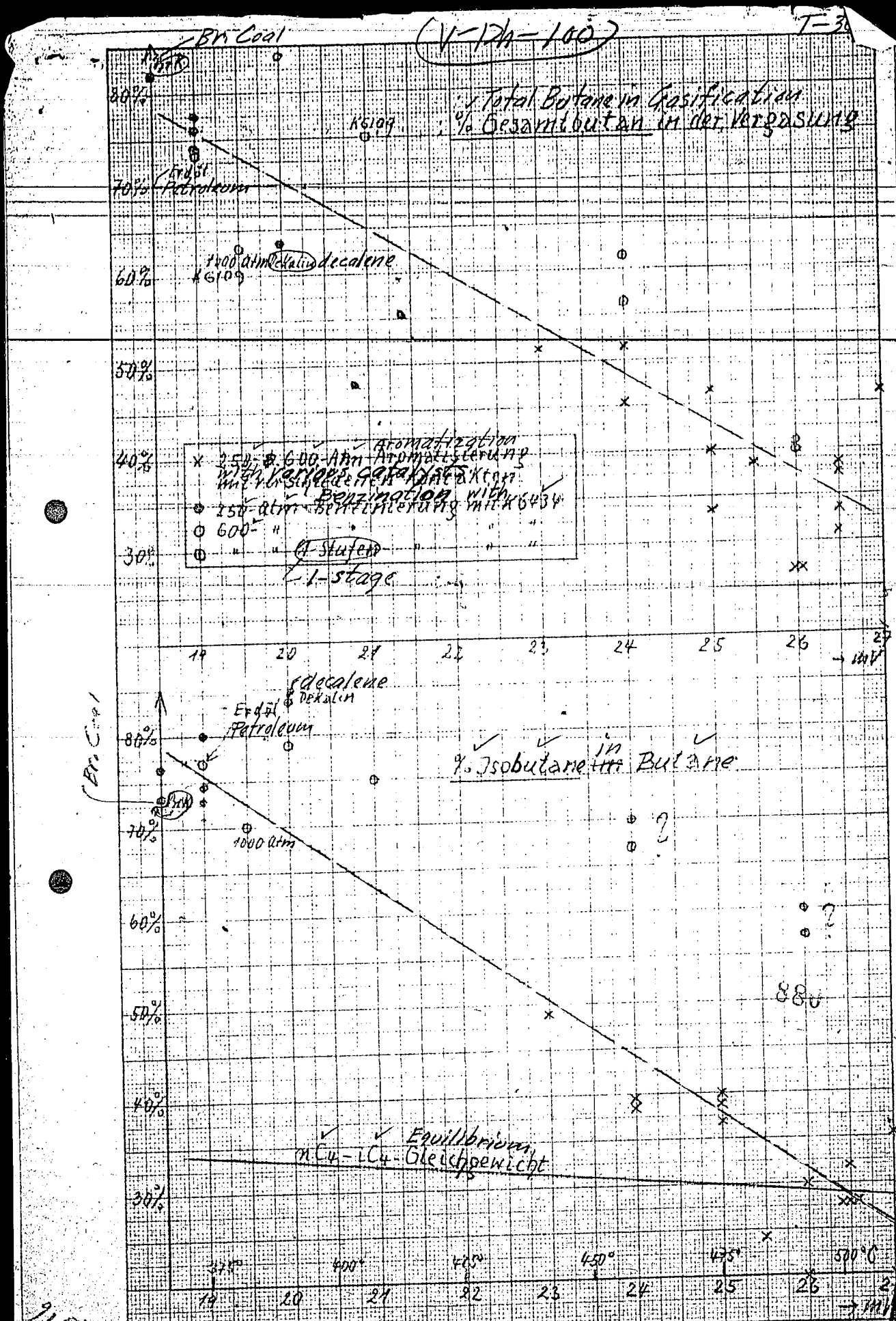
Form of Catalyst	10 mm - Pills			3 mm - Pills			2 - 4 mm Grains		
Date - 1943	2./3.5	3.5	4.5	13.5 10-18	13.5	14.5	24.5	25.5	26.5
Temperature, mV	18/19.5	18/19.5	19/20.5	18/19.5	18/19.5	19/20.5	18/19.5	18/19.5	19/20.5
Thruput, kg/ltr/h	0.80	0.80	0.80	0.97	0.97	0.97	0.70	0.70	0.70
Gasol. Concentration % -180°	27.7	23.8	37.7	26.0	25.0	37.8	-	20.5	29.0
<b>Total Product:</b>									
Spec. Grav./20°	0.845	0.860	0.821	0.845	0.849	0.822	0.865	0.870	0.829
Aniline Point °C	37.0	35.2	43.5	40.5	40.8	46.5	+32	+31	+47
A.P. - 180°	31.5	27.5	38.0	28.0	26.5	35.5	-	16	30
>180°	40.0	38.5	40.0	43.5	44.2	51.0	-	33	52
ASTM Begin °C	93	100	89	107	103	93	105	110	82
% - 100°	1.0	-	3.0	-	-	2	-	-	2
150	18.0	12.5	25.0	13	12	21.5	9	7	19
180	28.0	19.5	39.0	25	25	35.0	18.5	19	29
250	73.0	67.5	82.0	70	69	81.0	58.0	60	59
End Point °C	302/98.0	315/98.5	299/98.0	312/98	318/98	294/97.5	322/97.5	325/98	296/97.5
<b>A.P. Fractions:</b>									
-100° Wt.-%	5.7	2.4	7.9	2.5	3.8	6.7	3.1	-	6.3
Sp. Grav./20°	0.750	0.761	0.725	0.747	0.767	0.734	0.780	-	0.756
A.P.	31.0	27.0	39.5	27.5	21.5	35.0	11.0	-	27
<b>100-120°</b>									
Wt.-%	6.0	5.1	9.0	9.5	6.8	9.5	5.0	4.2	6.1
Sp. Grav./20°	0.775	0.778	0.765	0.780	0.788	0.768	0.792	0.786	0.775
A.P.	28.0	24.0	34.0	22.0	23.5	29.5	10.5	13	25
<b>120-140°</b>									
Wt.-%	4.9	6.1	5.3	2.8	6.6	5.9	4.5	5.0	4.0
Sp. Grav./20°	0.785	0.788	0.776	0.791	0.800	0.780	0.802	0.804	0.798
A.P.	29.0	26.0	36.0	23.0	24.0	31.5	8.5	11.5	33
<b>140-160°</b>									
Wt.-%	5.2	4.2	5.9	6.3	4.0	4.4	3.4	5.8	10.7
Sp. Grav./20°	0.806	0.802	0.788	0.806	0.812	0.795	0.815	0.818	0.800
A.P.	30.5	27.5	38.0	26.5	26.0	35.5	9.0	11.5	33
<b>160-180°</b>									
Wt.-%	6.3	4.0	7.6	3.4	3.8	7.5	4.1	6.7	2.8
Sp. Grav./20°	0.821	0.822	0.805	0.824	0.830	0.808	0.829	0.833	0.815
A.P.	32.0	28.0	40.0	30.0	30.5	39.0	15.5	15	43
<b>180-200°</b>									
Wt.-%	7.8	7.3	12.8	7.8	10.2	10.5	7.1	4.1	9.0
Sp. Grav./20°	0.840	0.843	0.826	0.838	0.846	0.824	0.849	0.849	0.825
A.P.	33.0	30.5	41.5	34.0	34.5	43.0	21.0	18	44
<b>220-225°</b>									
Wt.-%	17.2	20.5	14.7	17.7	16.0	18.5	12.3	15.5	19.3
Sp. Grav./20°	0.860	0.859	0.842	0.855	0.859	0.836	0.867	0.868	0.840
A.P.	36.0	33.0	44.0	38.0	38.5	47.5	24.5	24.8	48
<b>225-250°</b>									
Wt.-%	16.3	10.3	13.6	16.9	16.0	13.7	18.0	17.4	18.1
Sp. Grav./20°	0.870	0.873	0.858	0.866	0.868	0.850	0.879	0.884	0.852
A.P.	39.0	37.0	48.0	44.0	45.0	54.0	33	30.8	55
<b>250-275°</b>									
Wt.-%	17.5	22.1	14.3	19.4	18.5	17.5	16.2	19.3	17.1
Sp. Grav./20°	0.885	0.886	0.872	0.880	0.884	0.861	0.889	0.893	0.863
A.P.	44.0	42.5	52.0	51.0	50.8	59.5	40.0	38.5	60
<b>&gt;275° (275-300)</b>									
Wt.-%	13.0	11.9	7.3	8.3	14.2	5.0	19.7	16.8	6.0
Sp. Grav./20°	0.900	0.900	0.895	0.886	0.890	0.865	0.900	0.904	0.860
A.P.	49.0	45.0	57.0	60.0	59.5	67.0	48.5	45.0	71
<b>&gt;300°</b>									
Wt.-%	-	5.4	-	-	-	-	5.5	5.0	-
Sp. Grav./20°	-	0.922	-	-	-	-	0.902	0.904	-
A.P.	-	53.5	-	-	-	-	63.5	57.0	-
Loss %	0.5	0.7	-	1.4	0.1	0.8	1.1	0.2	0.6

T-322  
Table 3  
cont

/pk1

878





915611

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein. Spaltung mit Bleicherdekontakten SPLITTING WITH FULLERS EARTH CATALYST



KCBraun  
4-28-47

Butane and Iso-Butane Content of  
Gasification in Benzination and Aromatization  
With Fuller's Earth Catalysts  
(Experiments in 1 Liter Converter)

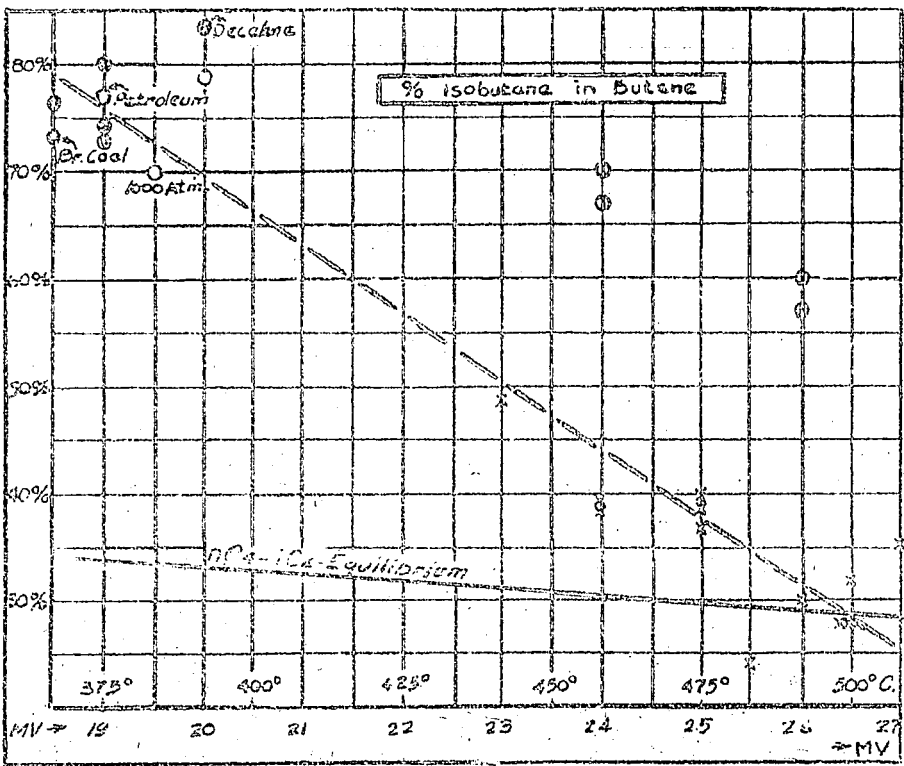
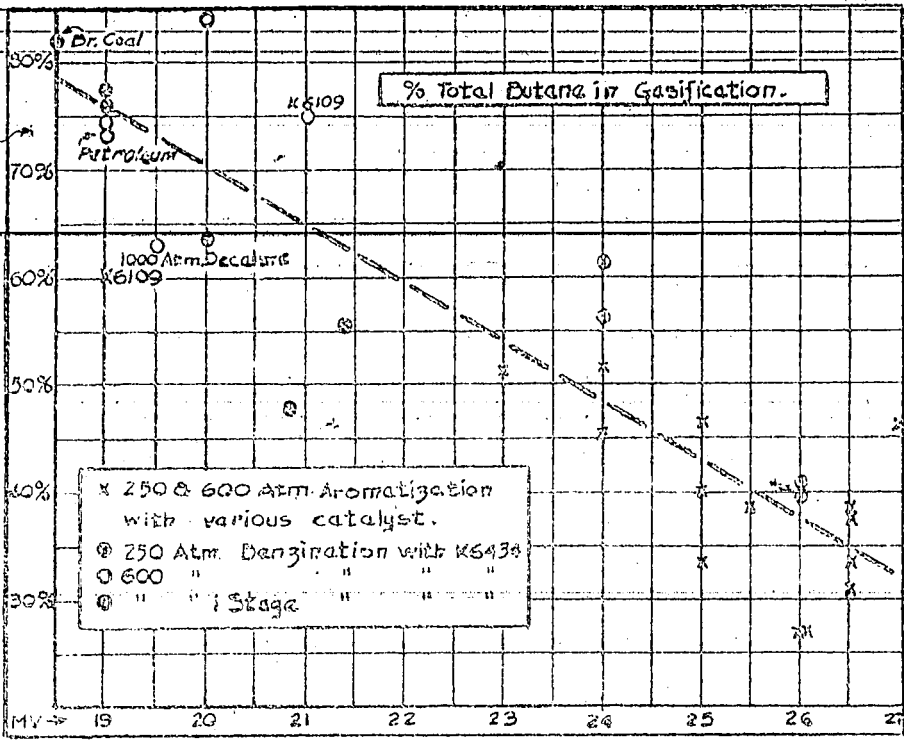
By Reitz, Ludwigshafen, 1 June 1943

Butane and iso-butane content of gasification in benzination with fuller's earth catalysts are primarily a function of the temperature and only very little dependent upon other conditions, such as active components of fuller's earth, 250 or 600 atm, starting material (feed), etc. The attached diagram shows values obtained in single-stage benzination @ 600 atm (mild aromatization), as well as in 250 and 600 atm aromatization of bituminous coal liquefaction middle oils and other pure oils, such as petroleum middle oil or decahydronaphthalene (decalene), at 200 to 250 and partly at 600 atm. The iso-butane content of gasification corresponds to the butane-isobutane equilibrium only at the highest aromatization temperatures (27-27 mV). At lower temperatures the isomerization equilibrium is not attained with the fuller's earth catalysts and the quantity of iso-butane produced by splitting is increasingly above the equilibrium value.

/fkp

880a

T-309



SPLITTING with FULLERS EARTH CATALYSTS

Hochdruckversuche  
Lu 558

22. 5. 1943. v. Fu/Pf.

Zurück an

Zum Vortrag Frankfurt.

Vorzimmer Dir. Dr. Pf.

Über die Herstellung von katalytisch aktivem Wolframsulfid.

Zur Darstellung von  $WS_2$  sind im Gmelins Handbuch 10 Methoden angeführt:

- 1.)  $W + S$  beim starken Erhitzen  $\rightarrow WS_2$
- 2.)  $WO_3$  oder  $W + S$  oder  $H_2S$  oder  $CS_2$  starkes Erhitzen (glühen)  
 $\rightarrow WS_2$
- 3.) 1 Teil  $WO_3 + 6$  Tl.  $HgS$  mit Kohle bedeckt 1/2 Stunde auf Weißglut  $\rightarrow WS_2$
- 4.)  $(NH_4)_2 WS_4$  durch starkes Glühen im  $CO_2$ -Strom  
 $\rightarrow WS_2$  pseudomorph nach Ammoniumwolframat
- 5.)  $S + K_2WO_4$  1/2 Stunde im Tontiegel schmelzen  $\rightarrow WS_2$
- 6.)  $WO_3 + K_2CO_3 + S$  1/2 Stunde im Tontiegel schmelzen  $\rightarrow WS_2$
- 7.)  $Na_2 S_2 O_3 + WO_3$  verrieben und im Tiegel erhitzt  $\rightarrow WS_2$
- 8.) Über  $WCl_6$  wird in geschlossener App.  $H_2S$  bei  $375^\circ$  übergeleitet
- 9.)  $WS_3$  glühen  $\rightarrow WS_2$
- 10.)  $WS_3$  mit  $KCN$  glühen und die Schmelze mit  $H_2O$  ausziehen.

Überprüft man diese Methoden auf ihre Eignung zur Darstellung von aktivem  $WS_2$  mit großer Oberfläche, so verbleiben nur einige in Frage kommende Verfahren. Fast alle diese Herstellungsverfahren beruhen auf der Darstellung von  $WS_2$  bei hoher Temperatur, da das Oxyd oder Metall bei tiefer Temperatur nicht in das  $WS_2$  übergeht, wobei unter 5.), 6.), 7.) und 10.) auch noch Alkali anwesend ist.

Das aber Alkali auch in sehr geringen Mengen bei  $Mo$  und  $W$  katalytisch schädlich ist, wissen wir schon aus den Untersuchungen über die Ammoniakkatalysatoren, was sich auch bei  $WS_6$  bestätigt hat. Es wurde deswegen bei uns, nachdem die Schwefelung von  $WO_3$  mit  $H_2S$  bei  $600^\circ$  sowie die Herstellung von  $WS_2$  aus  $WCl_2 + H_2S$  zu keinem aktiven Kontakt geführt hat, die Herstellung aus dem Sulfosalz entsprechend dem Verfahren 4.) sowie durch Fällen von  $WS_2$  und weitere drucklose Reduktion zum  $WS_2$  geprüft. Auch diese Versuche waren negativ, der letzte Versuch wahrscheinlich deswegen, weil  $WS_3$  außerordentlich oxydabel ist und deswegen in reinem Zustand gar nicht vorlag, der erste durch zu hohe Temperatur. Es wurde deswegen weiter gesucht, um ein Weg zu finden, bei tieferer Temperatur das  $WS_2$  entstehen zu lassen. Bei der Herstellung von Katalysatoren wird ja bekanntlich ein großer Wert auf gut entwickelte Oberfläche gelegt. Um dieses Ziel zu erreichen, wird gewöhnlich bei der Herstellung von Metallkatalysatoren schon durch die Reduktion der Oxyde diese angestrebte große Oberfläche erhalten, falls die Reduktionstemperatur für das gewählte Oxyd nicht zu hoch liegt und als Folge davon das

entstehende lockere Metall-nicht-gleich zu sintern anfängt (Beispiel Fe aus  $Fe_2O_3$ , bei  $NH_3$ -Katalysator, Co aus  $Co(OH)_2$  bei dem Fischer-Katalysator). Genügt diese feine Verteilung noch nicht für die gewünschte katalytische Reaktion, so werden noch komplizierter gebauten Verbindungen, wie z.B. bei Ni das Nickelformiat, -acetat oder -oxalat, das eventuell noch auf Träger verteilt ist, zur Reduktion bei besonders niedriger Temperatur (unter  $250^\circ$ ) der Reduktion unterworfen. Will man ein aktives Oxyd oder eine andere Metallverbindung wie z.B. Sulfid darstellen, so geht man gewöhnlich über die Zwischenstufe der Herstellung eines Hydroxyds oder eines gefällten Sulfids, die durch vorsichtiges Trocknen und vorsichtigen weiteren Entzug des Konstitutionswassers in das entsprechende Oxyd übergeführt werden. Für die katalytische Wirkung eines Oxyds oder Oxydhydrats in bestimmter Modifikation vorliegt oder in diese unter bestimmten Bedingungen übergeht (Beispiel aktive Tonerde, aktives Silicagel). Für einige katalytische Reaktionen genügt aber auch schon, wenn ein Oxyd höherer Wertigkeitsstufe leicht in das einer niedrigeren Wertigkeitsstufe übergeht (Mn, Cr-Katalysator). Bei der Herstellung von aktiver Kohle geht man ebenfalls von einer sehr komplizierten hochmolekularen Kohlenstoffverbindung aus und erzeugt durch vorsichtigen Abbau ein besonders stark aufgelockertes Kohlenstoffgerüst.

Zur Herstellung von  $WS_2$  wurde bei uns von Dr. Jacob in Abänderung des Verfahrens 4.) die Zersetzung des Ammoniumsulfowolframats mit  $H_2$  bei Temperaturen bis  $400^\circ$  durchgeführt und so der besonders aktive 5058 erhalten.

Ein ebenso aktives  $WS_2$  konnte später auch durch Schwefeln von  $WO_3$  oder Ammoniumwolframat mit  $H_2S$  unter Druck (5-10 at) bei bis  $410 - 430^\circ$  ansteigender Temperatur und ca. 36-10 Stunden erhalten werden. Durch Anwendung des  $H_2S$  unter Druck ist es hiermit gelungen die bei normalem  $H_2S$ -Druck nur bei hoher Temperatur und da erst sehr schwer verlaufende Schwefelung bei tiefer Temperatur in relativ kurzer Zeit durchzuführen. Technisch hat man von der Benutzung eines  $H_2S$ -Druckes Abstand genommen und das Verfahren über das Sulfosalz entwickelt.

gez. v. Füller

KOBraun  
2/25/47

THE PREPARATION OF TUNGSTEN SULFIDE CATALYST

By V. Fünor, Ludwigshafen, 22. May, 1943

Gmelin's handbook shows 10 methods for the preparation of  $WS_2$ .

- 1.)  $W + S \xrightarrow{\text{heat}} WS_2$ .
- 2.)  $WO_3$  or  $W + S$  or  $H_2S$  or  $CS_2$  - heat (glowing) =  $WS_2$ .
- 3.) 1 part  $WO_3$  + 6 parts  $H_2S$ , cover with coal and raise to white heat for 1/2 hr. =  $WS_2$ .
- 4.)  $(NH_4)_2WS_4$  raised to glowing heat in stream of  $CO$  =  $WS_2$  pseudomorphous.
- 5.)  $S + K_2WO_4$ , melt 1/2 hr. in clay crucible =  $WS_2$ .
- 6.)  $WO_3 + K_2CO_3 + S$ , melt 1/2 hr. in clay crucible =  $WS_2$ .
- 7.)  $Na_2S_2O_3 + WO_3$ , crushed, well mixed and heated in crucible =  $WS_2$ .
- 8.)  $H_2S$  is passed over  $WCl_6$  in enclosed vessel at  $375^\circ C$ .
- 9.)  $WS_3$  calcined =  $WS_2$ .
- 10.)  $WS_3$  calcined with  $KCN$  and the melt leached with water.

If these methods are checked for their suitability for the preparation of active  $WS_2$  with a large surface, only a few processes remain for serious consideration. Almost all of these processes are based on the preparation of  $WS_2$  at high temperature, because the oxide or metal will not convert to  $WS_2$  at low temperature. In addition, alkali is present in 5.), 6.), 7.) and 10.).

But we already know from our experiments on ammonia catalysts that alkali, even in very small quantities, is catalytically harmful to  $Mo$  and  $W$ , which has also been confirmed with  $WS_6$ . After the sulfuring of  $WO_3$  with  $H_2S$  at  $600^\circ C$ , as well as the preparation of  $WS_2$  from  $WCl_6 + H_2S$ , produced no active catalyst, we tried the preparation from the sulfosalt by process 4.), as well as by precipitation of  $WS_2$  and other pressureless reduction to  $WS_2$ . The results of these experiments were also negative, the latter probably because  $WS_3$  is extraordinarily oxidizable and, therefore, not present in the pure

882a

state, the former because of too high a temperature. We, therefore, tried other ways to produce  $WS_2$  at low temperature. In the preparation of catalysts emphasis is placed on a well developed surface.

This objective is usually gained in the preparation of metallic catalysts by the reduction of the oxides, provided the reduction temperature is not too high for the oxide in question and the loose metal produced in consequence does not start to sinter immediately, as e.g. Fe from  $Fe_3O_4$ , with  $NH_3$  catalyst, and Co from  $Co(OH)_2$  with the Fischer catalyst. If this fine distribution is not enough for the desired catalytic reaction, still more complicated compounds, such as nickel-formate, acetate or oxalate, which may possibly be distributed on carriers, are subjected to reduction at especially low temperature, below  $250^\circ C$ . If we want to prepare an active oxide or other metallic compound, such as a sulfide, we usually take the intermediate step of preparing a hydroxide or a precipitated sulfide, which is converted to the corresponding oxide by careful drying and careful further extraction of the water constituent. It is important for the catalytic effectiveness of an oxide or oxide-hydroxide catalyst, that the hydroxide or oxide-hydrate be present in a certain distinct form or that it be converted into this form under certain conditions, such as active alumina or active silicagel. But for some catalytic reactions it is sufficient, if an oxide of a higher stage is easily converted into a lower stage (Mn, Cr-catalyst), the preparation of active carbon is also based on a very complicated high molecular carbon compound, producing an exceptionally loose carbon structure by careful decomposition.

For the preparation of  $WS_2$ , Dr. Jacob, in a departure from process 4.), decomposed ammonium-sulfowolframate with  $H_2$  at temperatures up to  $400^\circ C$ , and thus produced the exceptionally active 5058 catalyst.

An equally active  $WS_2$  could later be obtained by sulfuring of  $WO_3$  or ammonium-wolframate with  $H_2S$  under pressures of 5 to 10 atm at rising temperatures up to  $410-430^\circ C$ , for periods of 36-10 hours. By applying  $H_2S$  under pressure it was possible to conduct the sulfuring at low temperature in a relatively short time, which, at normal  $H_2S$  pressure, is possible only at high temperatures and even then with great difficulty.  $H_2S$  pressure has not been applied industrially in the preparation of  $WS_2$ , but rather the sulfosalt process has been further developed.

882 L

Geheimlich

V.P. 102

T-246

p. 81  
Re

Schlesien-Benzin

28. Januar 1941

WK/S

Besprechung in Scholven am 28.1.1941

über Benzinwäsche.

Teilnehmer von Scholven:                    Direktor Dr. Urban  
"                    "                    Schlesien-Benzin:                    Dr. Krönig

Solange Scholven auf Autobenzin gefahren hat, wurde die zweimalige Laugwäsche des Benzins angewandt, womit eine Anreicherung in der verbrauchten Lauge von 200 g Phenole/l erreicht wurde. Nach der Umstellung auf das Fahren von L-Benzin wurde auf die einmalige Laugwäsche übergegangen, weil es vorteilhafter erschien, die verbrauchte Lauge anderweitig vollständig aufzubreuchen.

Auch für Scholven III würde Herr Dr. Urban diese Arbeitsweise beibehalten, d.h., er würde die für die Bi-Wäsche gebrauchte Lauge in der Hygaswäsche weiter verwenden. Anschließend würde er die endgültig verbrauchte Lauge mit CO<sub>2</sub> begasen und daraufhin entphenolen.

gez. W. Krönig

Verteiler:

Dir. Dr. Urban  
Dir. Josenhans  
Dr. Kimmmerle  
Dr. Libor  
Dr. Krönig

883

10718  
/ 0 k

Beobachtung

Dr. Krönig  
Dr. Urban  
Dr. Jesenhans  
Dr. Kimmexle  
Dr. Krönig

Schlesien-Benzin  
WK/S

28. Januar 1941

Besprechung in Scholven am 28.1.1941  
über Waschen von Hygas und Treibgas

Teilnehmer von Scholven:            Direktor Dr. Urban  
"            "            Schlesien-Benzin: Dr. Krönig

Auch wenn, wie dies für Schlesien-Benzin vorgesehen ist, das Hygas mit Natronlauge gewaschen wird, kann man trotzdem nicht auf die Treibgaswäsche mit Natronlauge verzichten, da man immer mit der Möglichkeit rechnen muß, daß bei der Hygaswäsche  $H_2S$  durchschlägt. Die bei der Treibgaswäsche verbrauchte Natronlauge wird endgültig in der Hygaswäsche aufgebraucht.

bes. W. Krönig

Verteiler:  
Dir. Dr. Urban  
Dir. Jesenhans  
Dr. Kimmexle  
Dr. Krönig

884



*Dr. Krönig*

Schlesien-Benzin  
WK/S

28. Januar 1941 *φ K  
Krh*

Sprechung in Scholven am 28.1.1941  
über Spülungen in der Sumpphase

Teilnehmer von Scholven:                    Direktor Dr. Urban  
"                    "                    Schlesien-Benzin:                    Dr. Krönig

o-o-o-o-o-o-o

Bei einer Einspritzung von 22 - 23 t/h Kohlepulver je Kammer beträgt die Zugabe von Anreiböl als Gleitöl 500 - 1500 kg/h, die Spülungen mit Abstreiferschweröl 1000 kg/h. Die Spülung mit Abstreiferschweröl verteilt sich etwa zur Hälfte auf die Stopfbüchsen der beiden Breipressen, die andere Hälfte auf die Spülung von Manometer, Abschläm- und Kontaktleitungen der Ören.

gez. W. Krönig

- Verteiler:  
Dir. Dr. Urban  
Dir. Jesenhans  
Dr. Kimmeler  
Dr. Rintelen  
Dr. Krönig

*CV 703  
2941*

*88*

T-246

U. S. BUREAU OF MINES  
HYDRO. DEMON. PLANT DIV.

KCBraun  
2/17/47

WASHING GASOLINE, HY-GAS & L.F.G. (LIQUEFIED  
FUEL GASES), AND FLUSHING IN THE LIQUID PHASE.

Discussion in Scholven, 23 Jan. 1947.  
By Dr. W. Trautz, Scholven-Berlin.

Washing Gasoline

As long as Scholven was running with gasoline, gasoline was washed twice with lye, which caused an accumulation of 200 g phenols/l in the spent lye. After conversion to hydrogen gasoline, the gasoline was washed with lye only once, because it seemed more profitable to use up the spent lye completely elsewhere.

Dr. Urban proposed to use the lye used in the gasoline wash subsequently in the hy-gas wash. He would then inject  $CO_2$  into the completely spent lye and demerolize it.

Washing Hy-Gas and L.F.G. (Theilgas).

Even if the hy-gas is washed with caustic soda, washing of L.F.G. with caustic soda can not be dispensed with, because we must always figure on the possibility of the  $H_2S$  not being completely removed in the hy-gas wash. The caustic soda used in the L.F.G. wash is used up completely in the hy-gas wash.

Flushing in the Liquid Phase.

With an injection of 22-23 t/h of coal paste per shift, 500-1500 kg/h of pasting oil is added. Flushing is done with let-down heavy oil at 1000 kg/h, about one half to the stuffing boxes of the 2 paste presses and the other half for flushing the manometer, let-down and catalyst lines of the converters.

885a

Verwendung von Molybdän- und Wolframsulfid  
als Katalysatoren für die Druckhydrierung.

14.	2.1925	DRP 608 466 (O.Z. 3067)	I.G.	Kohle + Molybdän	
16.	2.1925	DRP 609 538 (O.Z. 3073)	I.G.	Teer + Molybdän	
19.	3.1925	DRP 643 141 (O.Z. 3121)	I.G.	Mineralöl+Molybdän	
14.	2.1925	DRP 635 185 (O.Z. 3068)	I.G.	Kohle +Sulfide als Katalysator	
16.	2.1925	DRP 619 739 (O.Z. 3072)	I.G.	Teer + Sulfide als Katalysator	
19.	3.1925	DRP 664 563 (O.Z. 3120)	I.G.	Mineralöl+Sulfide als Kat.	
26.	4.1925	DRP 657 703 (O.Z. 3166)	I.G.	Wolfram oder Wolframverbindungen( $WS_2$ ) als Katalysator	
		F.P. 616 237 (ausländisches Schwezel- Nestel)	I.G.	Verbindungen von Schwefel; Schwefelammon; Sulfide, Gemisch mehrerer Sulfide allein oder mit Metallen, Metalloiden oder Oxyden, Hydroxyden, Carbonaten oder analogen Verbindungen; Sulfide der Schwermetalle z.B. der Eisen-Gruppe allein oder mit anderen Substanzen. Sulfite, Sulfate, S+metalle, Metalloxyde, $Fe+H_2S$ bei erhöh- ter Temperatur behandeln.	
7	14.	8.1925	F.P. 620 735 (O.Z. 3251)	I.G.	Feine Verteilung
	31.	3.1926		I.G.	<u>Wasserstoff mit Schwefelwasser- stoffzusatz.</u> Erste Veröffentlichung des Sul- fidnestel durch das Belg.P. 332 018, F.P. 616 237 veröf- fentlicht 29.1.1927
	1.	6.1926	F.P. 634 820 (O.Z. 3591)	I.G.	Erst flüssige, dann Gasphase
	14.	6.1926	F.P. 620 735 (O.Z. 3612)	I.G.	Hoher Wasserstoffpartialdruck
	26.	6.1926	DRP 614 916 (O.Z. 3636)	I.G.	Mittelöl-Druckhydrierung

30. 6.1926	DRP 626 171 (O.Z. 3638)	I.G.	Erst spaltende, dann hydrierende Katalysatoren (Wolfram und Verbindungen z.B. $WS_2$ )
1. 4.1927	DRP 568 626 (O.Z. 4096)	I.G.	Angesetzte Metalle oder Metalllegierungen als Katalysatorträger.
28. 5.1927	DRP 618 315 (O.Z. 4169)	I.G.	Heisser Gaskreislauf
24. 7.1926	F.P. 638 109 (O.Z. 3678)	I.G.	Tausende Kontakte
31. 7.1927	DRP 489 279 (O.Z. 4276)	I.G.	Katalysatorvorbehandlung mit nicht reduzierenden Gasen
12.11.1927	F.P. 666 683 (O.Z. 4423)	I.G.	Heisser Flüssigkeitskreislauf
19.11.1927	DRP 727 921 (O.Z. 4434)	I.G.	Raffinierende Hydrierung in Gasphase.
24.11.1927	F.P. 663 539 (O.Z. 4444)	I.G.	Steigende Temperaturen
24.11.1927	F.P. 664 375 (O.Z. 4445)	I.G.	Mehrere Öfen
15.12.1927	E.P. 302 354 F.P. 659 462	Kling & Florentin	Druckhydrierung von Kohle und Teeren in Gegenwart von 1)dehydrierenden Katalysatoren ( $Al_2O_3$ , $SiO_2$ ) 2)nicht hydrierende Katalysatoren (Metallsubstanzen, Halogenide) 3)Hydrierkatalysatoren. $MoS_2$ , $WS_2$
7. 1.1928	DRP 595 234 (O.Z. 4517)	I.G.	Kontaktverfestigung mit Metallen der 2. und 3. Gruppe.
1. 3.1928	U.S. Pat. 1935 188	Silicagel	Poröses Gel mit $H_2S$ beladen, dann tränken mit Katalysatorsubstanz
8. 5.1928	DRP 720 002 (O.Z. 4809)	I.G.	Raffinierende Hydrierung in flüssiger Phase.
15. 6.1928	DRP 669 804 (O.Z. 4880)	I.G.	Vorhydrierung
15. 6.1928	DRP 639 762 (Ö.P. 133 142 v. 20.12.28)	Degussa (Barga)	Druckhydrierung mit Mo- und W-Katalysatoren und 1-6% Schwefelwasserstoffzusatz bis Erreichung der grössten Wirkungssteigerung (Ö.P. 133 142)
22. 6.1928	DRP 729 769 (O.Z. 6085)	I.G.	Schmierölraffination in Gasphase
24. 8.1928	DRP 678 622 (O.Z. 5102) F.P. 685 564	I.G.	Dreierkombination: drei verschiedene Katalysatoren, von denen zwei aus einer höheren als der 4. Gruppe stammen.
15.10.1928	F.P. 37 394 Zus. zu F.P. 666 683 (O.Z. 5141)	I.G.	Feinverteilte Katalysatoren in Schwebs halten

14.10.1928	DRP 633 245	Degussa (Varga)	Naphthalinhydrierung mit Mo- und W-Katalysatoren und mehr als 1%, z.B. 1-10%, insbesondere 2-5% Schwefelwasserstoff.
13.10.1928	E.P. 333 453 F.P. 683 069	Degussa	Benzol durch spaltende Hydrierung von Naphthalin mit Mo- und W-Katalysatoren + H <sub>2</sub> S
7.11.1928	F.P. 684 718	<i>Shell</i> Bat.	Luxmasse + Molybdän
20.12.1928	DRP 671 884	Degussa	Druckhydrierung mit Mo- und W-Katalysatoren und 6-15% Schwefelwasserstoffzusatz.
20. 1.1929	DRP 578 567 (O.Z. 5356)	I.G.	Co, Fe, Metalle der 5.-7. Gruppe oder deren Verbindungen, gegebenenfalls mit Zusätzen wie Blei, Zinn, Zink, Cadmium oder deren Verbindungen, nach einer Vorbehandlung oberhalb 200° mit gas- oder dampfförmigen Verbindungen der festen Metalloide der 5. und 6. Gruppe (H <sub>2</sub> S) als Dehydrierkatalysator.
8. 2.1929	F.P. 690 911	Bat.	Phenolreduktion mit Mo auf A-Kohle.
27. 4.1929	DRP 620 746	Bat.	MoS <sub>2</sub> auf Adsorptionskohle
21.11.1929	F.P. 745 468		
27. 8.1929	F.P. 700 891 (O.Z. 5839)	I.G.	Hoher Produktpartialdruck
31. 8.1929	DRP 670 717 (O.Z. 5851)	I.G.	Schwermetalle oder ihre Verbindungen mit flüchtigen Schwefelverbindungen in Gegenwart von Wasserstoff bei erhöhter Temperatur mit oder ohne Druck behandeln.
7 14. 9.1929	F.P. 694 192	Bat.	Kohlenwasserstoffe feinverteilt auf Kohle
20.12.1929			
6.12.1929	E.P. 336 689	Bat.	Verbindungen von Cr, W, U, Mn, Co Ni, Fe auf A-Kohle oder feinverteilter Kohle.
6.12.1929	F.P. 707 210	Bat.	Auf Kohle adsorbierte kolloidale Kontakte.
14.12.1929			
30. 1.1930			
23. 1.1930	DRP 616 427 (O.Z. 6136)	I.G.	Feinverteilte Katalysatoren in der Schwebe halten
20. 2.1930	E.P. 348 243	Bat.	Metalloxyde mit H <sub>2</sub> S behandeln
20. 2.1930	DRP 646 916	Degussa	Kreislaufgas partiell entspannen, dass die zur Aufrechterhaltung der katalytischen Wirkungssteigerung notwendige Menge H <sub>2</sub> S innerhalb der Grenze 1-15% eingestellt ist und ohne Kohlenwasserstoffentfernung zurückgeführt wird.

26. 2.1930 18.11.1930	F.P. 711 250	Bat.	Kolloidales Mo auf Kohle
5. 4.1930	Ö.P. 134 989	Degussa	Druckhydrierung mit Eisen-Kobalt-Nickel-Katalysatoren und Schwefelwasserstoffzusatz (bis 15%). Höchste Wirkungssteigerung.
31. 5.1930	AP 2042 306	Stand.	Niedriger Wasserstoffpartialdruck wird durch Sulfide ermöglicht.
23. 6.1930	AP 1904 218	Stand.	Kat.Oberfläche mit $\text{NH}_3$ und gegebenenfalls Wasserdampf <u>ätzen</u> .
19.9.1930	DRP 607 363	Stand.	Gebrauchte Mo- und W-Katalysatoren rösten, mit Säure $\text{MoO}_3$ lösen, $\text{WO}_3$ ungelöst abtrennen, Mo aus Lösung fällen.
7.10.1930	F.P. 40 849 Zusatz zu F.P. 683 069	Degussa	Benzol durch spaltende Hydrierung von Naphthalin mit Fe, Ni- und Co-Oxyden + $\text{H}_2\text{S}$
8.10.1930	DRP 674 444	Degussa (Varga)	Naphthalinhydrierung mit Eisen-Kobalt-Nickel-Katalysatoren und mehr als 1%, z.B. 1-15% Schwefelwasserstoff.
8.10.1930	DRP 732 112	Degussa	Benzol durch spaltende Hydrierung von Naphthalin mit Fe-Co-, Ni-Katalysator + $\text{H}_2\text{S}$
30.10.1930	Ö.P. 136 670	Degussa	Erforderliche $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration in dem im Kreislauf bewegten Hydriergas einstellen.
15.11.1930	Brennstoffchemie 118.449	Tropsch	$\text{MoS}_3$ mit Säure zersetztem Sulfosalz als Katalysator für Benzolreduktion.
18.12.1930	E.P. 379 587 F.P. 728 287	Bat.	Träger mit Lösung von Metallverbindungen der 6.Gruppe tränken.
1932	Ukrain.Chem.7 5/6.244(1931)	Prokopetz u.Jeru	$\text{MoS}_3 + \text{S}$
12. 1.1931	E.P. 370 909	Gas Light & Coke Co	$\text{Mo} + \text{Si}, \text{B}, \text{Li}, \text{P}$ oder $\text{Ca} + \text{H}_2\text{S}$
30. 1.1931	DRP 686 456 (O.Z. 10870)	I.G.	Metallsulfide nachschwefeln
31. 1.1931	DRP 685 371 (O.Z. 6935)	I.G.	Sulfide aus thermisch zersetztem Sulfosalz
26. 3.1931	F.P. 729 915 (O.Z. 7017)	I.G.	Metalle der 4.-7.Gruppe oder ihre Verbindungen bei erhöhten Temperaturen mit flüchtigen Schwefelverbindungen unter Druck z.B. 5-15 at behandeln.

11. 4.1931	DRP 617 236 (O.Z. 7496)	Stand.	Aufarbeitung gebrauchter Sulfide mit HCl bis die löslichen Bestandteile ausser den Sulfiden von Cr, Mo- und W-gelöst sind.
17. 4.1931	DRP 589 968 (O.Z. 7061) F.P. 735 295	I.G.	Pseudomorphe Wolfram- und Molybdänkatalysatoren.
12. 5.1931	DRP 659 233	Steinkohleverfl.	Elementaren Schwefel ohne anderen Katalysator.
25. 7.1931	Berichte 1931 S. 2631	Orlov	Berganreicherung heterocyclischer Verbindungen mit MoS <sub>2</sub> oder geschwefeltem Ammonmolybdat
29. 7.1931	DRP 648 130 (O.Z. 7173)	I.G.	Kontaktzugabe nach Aufheizung.
4. 9.1931	DRP 577 628 (O.Z. 7233)	I.G.	In der Hitze zersetzliche oder flüchtige Verbindungen von Mo und/oder W bis zum Sintern oder Schmelzen erhitzen, gegebenenfalls Nachbehandlung mit H <sub>2</sub> S.
5.10.1931	AP 2029 100	UOF	Druckraffination mit Ethiomolybdat oder -wolframst. zsb. von Cu, Ag, Au, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Ce für Mo; ausserd. für W: Ca, Be, Cr aber nicht Ge. Auch Oxythiomolybdate zB. Dioxysulfomolybdänsäure
16.10.1931	AP 1948 408	Stand.	Sulfide der 6. Gruppe aus einer sauren Lösung (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , HF) mit 1-4 % Säureüberschuss, mit H <sub>2</sub> S fällen.
6.11.1931	DRP 626 462 (O.Z. 7312)	I.G.	Kontaktzugabe in Stufen
14.11.1931	DRP 695 432 (O.Z. 7760)	Bat.	6. Gruppe auf entaschem Träger
16.11.1931 /21.	3. Kohlekongf. Pittsburgh (Ref. Fuel XI, 1932, 61)	Tropsch	Mit Säure oder thermisch zersetzte Sulfosalze als Katalysatoren für Druckhydrierung und Phenolreduktion.
21.11.1931	F.P. 765 468	Bat.	MoS <sub>2</sub> aus thermisch zersetztem Sulfosalz.
22.12.1931	DRP 681 518 (O.Z. 10273)	I.G.	Mo+Si+S oder H <sub>2</sub> S; Atomverhältnis des Si:Mo=1-3,5 oder 5-8:100
22.12.1931	DRP 678 485 (O.Z. 10274)	I.G.	Mo+B+S oder H <sub>2</sub> S; Atomverhältnis des B:Mo= 7-16:100
23.12.1931	DRP 681 519 (O.Z. 10275)	I.G.	Mo+P+S oder H <sub>2</sub> S; Atomverhältnis des P: Mo= 4-8,5 :100
29.12.1931	DRP 722 405 (O.Z. 7384)	I.G.	Feste Metalloide enthaltende Halogenverbindungen zusammen mit Verbindungen der Metalle der 5. und 6. Gruppe oder Sulfid, Oxyde etc. anderer Metalle.

29.12.1931	DRP 678 808 (O.Z. 8103)	I.G.	Halogenverbindungen des Schwefels.
1932	J. Inst. Fuel 653 (1932)	King & Matthews	Druckhydrierung von Terebin mit $\text{MoS}_2$ + Schwefel.
2. 1. 1932	DRP 646 405	I.G.	Sulfide + Metallhalogenide
7. 1. 1932	DRP 647 741 F.P. 747 743 (O.Z. 7398/7400)		
30. 1. 1932		I.G.	Erste Veröffentlichung unseres Sulfosalzpatentes durch das Belg. P. 385 293. F.P. 728 915 ist am 13.7.1932 veröffentlicht
9. 3. 1932	DRP 699 656 F.P. 750 296 (O.Z. 7493)	I.G.	Sulfide + Säure
18. 5. 1932	E.P. 401 724	I.G. I	Aromatenhydrierung mit $\text{WS}_2$ bei 1-10 at und 170-300°
21. 5. 1932	DRP 660 074 (O.Z. 8425)	I.G.	Katalysator vor der Aufheißung, aktivierende Substanz nach der Aufheißung abgeben (Schwefel oder Schwefelverbindungen)
2. 6. 1932	DRP 611 922	Deutsche Hydrierwerke	Lösung von Sulfiden der G. Gruppe in primären oder sekundären organischen Basen.
14. 10. 1932	DRP 651 473 (O.Z. 7728)	I.G.	Stützmittel Kontaktträger mit $\text{H}_2$ vorbehandeln
18. 10. 1932	DRP 603 763 (O.Z. 7732)	I.G.	Träger anstauern.
14. 3. 1933	AP 2037 781	UOP	Co-thiomolybdat + Ba-aluminat für Druckraffination
24. 4. 1933	F.P. 754 664	Bat.	Sulfide aus Halogeniden durch Schwefelung.
15. 6. 1933	Brennstoffchemie 14, 221	Essenich & Rupe	Die Rolle des Schwefels bei der Druckhydrierung.
30. 6. 1933	AP 2037 791	UOP (Ipatieff)	Metalloxyd (z.B. Fe, Ni, Co, Al, Zn, Cu, Th) + Thiomolybdat und Alkali, Erdalkali oder Zinkaluminat für Druckraffination
Sept. 1933	Ing. Eng. Chem. 25, 1012	Pease & Keighton	$\text{MoS}_2$ aus mit Säure versetztem Ammoniumsulfomolybdat und $\text{H}_2$ nachbehandelt.
10. 1. 1934	DRP 709 940 (O.Z. 8231)	I.G.	Träger mit Halogen oder Halogenwasserstoff vorbehandeln.
12. 1. 1934	DRP 693 935 (O.Z. 8233)	I.G.	Doppelsulfide durch Umsetzung von Sulfosalz mit Metallverbindungen gelöst oder suspendiert in Gegenwart von Wasser oder organischen Lösungsmitteln.
13. 3. 1934	E.P. 435 192	Yorkshire Tex. Dist.	Phenolreduktion mit Metallthiomolybdat, z.B. von Co, Cr, Sn, Bi.





9. 1.1935	Berichte 1935, Nr. 1	Petrow	Isomerisierung von Heptan, Oktan und Hexan mit $\text{MoS}_3$ unter Druck.
15. 3.1936	DRP 696 083 (O.Z. 9533)	I.G.	T-T-H-Verfahren
14. 5.1936	FP 821 792 (O.Z. 9366)	I.G.	Sulfide auf doppelter Menge Trägersubstanz für Druckhydrie- rung oberhalb 300 atm.
16. 6.1936	E.P. 475 911	Bat.	Diisobutylenhydrierung mit Sulfiden der 6. Gruppe
20. 7.1936	F.P. 824 579	Bat.	Bei endothermen Reaktionen Vor- behandlung der Metalle mit S oder $\text{H}_2\text{S}$ zur Verhütung der C- Abscheidung.
7 21. 7.1936	DRP 725 740 (O.Z. 9406)	I.G.	Sulfid auf Träger als Katalysa- tor für Druckhydrierung auf mindestens 20% gasförmige Koh- lenwasserstoffe.
19. 9.1936	J. Soc. Chem. Ind. Japan 29, 475 <sub>B</sub> -478 <sub>B</sub> (1936) Nr. 12	-	Ammonmolybdat + Säureerde + Schwefel für Hydrierung des Schieferöles.
10.10.1936	DRP 724 667 (O.Z. 9595)	I.G.	Raffination und spaltende Druckhydrierung. In beiden Stufen verdünnter Katalysator
30.12.1936	AP 2145 657	UOP (Ipatieff)	Alkali-aluminat + Metallsulfid für raffinierende Hydrierung
Anfang 1937	J. Inst. Petr. Techn. 23 Abt. Abstr. 27 <sub>A</sub> Nr. 1, S. 209 (1937)	-	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ für Entschweflung von Ölen.
1937	C. 1938, I, 4739	Putschkow	$\text{MoS}_2$ für Tieftemperaturhydra- rierung von Masut (russ. Arbeit)
11. 6.1937	(O.Z. 10035)	I.G.	Mo- und/oder W-Sulfid + Ni- und/oder Co-Sulfid für Diiso- butylenhydrierung
8. 8.1937	F.P. 841 898 (O.Z. 10157)	I.G.	Sulfide auf synthetischem Al/Mg-Silikat-Träger
11.12.1937	DRP 711 470 (O.Z. 10 391)	I.G.	Schwefelzugabe von Zeig zu Ze
15. 2.1938	Brennstoff- chemie 1908 S. 61	Zerbe Grasskopf	Schmieröl aus hochsiedenden Destillationsprodukten von Kohle durch Druckhydrierung $\text{MoS}_2$

1. 4.1938	DRP 711 348 (O.Z.10650)	I.G.	Hochwirksame Katalysatoren mit H <sub>2</sub> -armen-Kohlenwasserstoffen abstampfen.
28.12.1938	E.P. 525 813/4	Yorkshire Tar Dest.	Thiomolybdate, - Wolframate für raffinierende Hydrierung
14. 1.1939	Z.f. angew. Ch. 1939, S. 49	Fuchs & Brendlein	MoO <sub>3</sub> mit H <sub>2</sub> O anrühren, bei 110° trocknen, zerkleinern, dann bei 450° mit H <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> O d. 1:1 schwefeln.
6. 5.1939	F.P. 859 311	Comp. française de Raffinage	Kat. Kracken in Gegenwart organisch gebundenen Schwefels z. B. geschwefelten Öles. Als Katalysator: Sulfide von Mo oder W.
6. 4.1940	DRP 725 604 (O.Z.12089)	I.G.	Sulfide durch Erhitzen von trocken hergestellten Gemischen von Ammonsulfosalzen, die Metalle der 6. Gruppe im Säurerest haben, und feinverteilt, aus den Carbonylen gewonnenen Metallen der Eisengruppe
5. 4.1940	(O.Z.12088)	I.G.	Eisenchlorid + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S. FeS durch gründliches Waschen oder Zugabe von MgO-ammonsals unschädlich machen; Sulfosalz zugeben und erhitzen.

Application of Mo- and W-Sulfides as  
Catalysts in Pressure Hydrogenation.  
By Götz, Ludwigshafen, 13 May 1943

Patents Issued

Date	No.	Yr.	Patent	Description
14-	2-	25,	DRP-608466, I.G.	Coal & Molybdenum
16-	2-	25,	DRP-609538, I.G.	Tar & Molybdenum
19-	3-	25,	DRP-643144, I.G.	Mineral Oil & Molybdenum
14-	2-	25,	DRP-633185, I.G.	Coal & Sulfide as Catalyst
16-	2-	25,	DRP-619739, I.G.	Tar & Sulfide as Catalyst
19-	3-	25,	DRP-664563, I.G.	Mineral Oil & Sulfide as Catalyst
26-	4-	25,	DRP-657705, I.G.	Wolfram or Wolfram Compounds (WS <sub>2</sub> ) as catalyst.
			French Patent-616237, I.G. (Foreign Sulfur Combination)	Compounds of sulfur, ammonium sulfide, sulfide mixtures of several sulfides, alone or with metals, metalloids or oxides, hydroxides, carbonates or analogous com- pounds, sulfides of heavy metals, e.g. the iron group, alone or with other sub- stances. Sulfites, sulfates, S + metals, metal oxide, Fe + H <sub>2</sub> S treated at high temperature.
14-	6-	25,	F.P.-620735, I.G.	Fine distribution.
31-	3-	26,	I.G.	H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S addition. First publication of the foreign sulfur combination by Belg. Pat. 332016. F.P.-616237 published 29-1-27.
1-	6-	26,	F.P.-634820, I.G.	First liquid then vapor phase.
14-	6-	26,	F.P.-620735, I.G.	High H <sub>2</sub> partial pressure.
26-	6-	26,	DRP-614916, I.G.	Middle oil pressure hydrogenation.
30-	6-	26,	DRP-626171, I.G.	First splitting, then hydrogenating catalysts, (wolfram and compounds, e.g. WS <sub>2</sub> )
1-	4-	27,	DRP-563626, I.G.	Slightly corroded (angeätzte) metals or metallic alloys as catalyst carriers.
28-	5-	27,	DRP-618315, I.G.	Hot gas circulation.
24-	7-	26,	F.P.-638109, I.G.	Moving (Tanzende) catalysts.
31-	7-	27,	DRP-489279, I.G.	Pretreating catalysts with non-reducible gas.
12-	11-	27,	F.P.-666683, I.G.	Hot liquid circulation.
19-	11-	27,	DRP-727921, I.G.	Refining hydrogenation in vapor phase.
24-	11-	27,	F.P.-663539, I.G.	Rising temperatures.
24-	11-	27,	F.P.-664375, I.G.	Several converters.
15-	12-	27,	F.P.-302354, F.P.-659462,	Pressure hydrogenation of coal and tars in the presence of:
			Kling & Florentin,	1) - dehydrogenating catalysts (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ) 2) - non-hydrogenating catalysts (metallic substances, halogenides) 3) - hydrogenating catalysts (MoS <sub>2</sub> , WS <sub>2</sub> )
7-	1-	28,	DRP-595234, I.G.	Strengthening catalysts with metals of the 2. & 3. groups.

<u>Day-Mo-Yr</u>	<u>Patent</u>	
1- 3-28,	U.S.-1935188, Silica-gel	Porous gel charged with H <sub>2</sub> S, then soak with catalyst.
8- 5-28,	DRP-720002, I.G.	Refining hydrogenation in liquid phase.
15- 6-28,	DRP-669804, I.G.	Prehydrogenation.
13- 6-28,	DRP-639762, Degussa, (Austrian Pat.-133142), (Varga)	Pressure hydrogenation with Mo- and W-catalysts and 1 to 6% addition of H <sub>2</sub> S until max. increase in effectiveness is reached.
22- 6-28,	DRP-729769, I.G.	Lubricating oil refining in vapor phase.
24- 8-28,	DRP-678622, I.G. F.P.-685564	Triple combination: three different catalysts, two of which originate from a higher than the 4. group.
15-10-28,	F.P.-37394, I.G.	Finely distributed catalysts, held suspended.
(together with F.P.-666683)		
14-10-28,	DRP-633245, Degussa, (Varga)	Naphthalene hydrogenation with Mo and W catalysts and more than 1% H <sub>2</sub> S, e.g. 1 to 10%, particularly 2 to 5%.
13-10-28,	E.P.-333453, Degussa, F.P.-683069	Benzol by splitting hydrogenation of naphthalene with Mo and W catalysts plus H <sub>2</sub> S.
7-11-28,	F.P.-684718, Shell,	Luxmass and Mo.
20-12-28,	DRP-671884, Degussa,	Press. hydrog. with Mo & W catalysts and 6-15% H <sub>2</sub> S addit.
20- 1-29,	DRP-578567, I.G.	Co, Fe metals of 5. to 7. groups or their compounds, possibly with addit. of Pb, Sn, Zn, Cd or their compounds, after pre-treating above 200°C with gaseous or vaporous compounds of solid metalloids of the 5. & 6. groups (H <sub>2</sub> S) as dehydrogenation catalyst.
8- 2-29,	F.P.-690911, Shell,	Phenol reduction with Mo to A-coal.
27- 4-29,	DRP-620746, Shell,	MoS <sub>2</sub> on adsorption coal.
21-11-29,	F.P.-745468	
27- 8-29,	F.P.-700891, I.G.	High product partial pressure.
31- 8-29,	DRP-670717, I.G.	Heavy metals or their compounds with volatile sulfur compounds in presence of H <sub>2</sub> at elevated temperatures, with or without pressure.
14- 9-29,	F.P.-694192, Shell,	Hydrocarbons finely distributed on coal.
6-12-29,	E.P.-336689, Shell,	Compounds of Cr, W, U, Mn, Co, Ni, Fe on A-coal or finely dispersed coal.
6-12-29,	F.P.-707210, Shell,	Colloidal catalysts adsorbed on coal.
23- 1-30,	DRP-616427, I.G.	Finely dispersed catalysts held in suspension.
20- 2-30,	F.P.-348243, Shell,	Metallic oxides treated with H <sub>2</sub> S.
20- 2-30,	DRP-646916, Degussa,	Circulating gas partially decompressed, so that the H <sub>2</sub> S required to maintain the increase in catalytic effectiveness is adjusted within the limits of 1 to 15% and recycled without removing hydrocarbons.
26- 2-30,	F.P.-711250, Shell,	Colloidal Mo on coal.
5- 4-30,	Austrian Pat, Degussa, -134989	Press. hydrog. with Fe-Co-Ni-catalysts with H <sub>2</sub> S addition to 15%. Max. increase in effectiveness.

8932

<u>Day-Mo-Yr</u>	<u>Patent</u>	
31- 5-30,	U.S.-2042306, Stand.,	Low H <sub>2</sub> partial pressure made possible by sulfides.
23- 6-30,	U.S.-1904218, Stand.,	Catalyst surface treated (ätzen) with NH <sub>3</sub> or steam.
19- 9-30,	DRP-607363, Stand.,	Roast used Mo and W catalysts, dissolve MoO <sub>3</sub> in acid, separate WO <sub>3</sub> undissolved, precipitate Mo from solution.
7-10-30,	F.P.-40849, Degussa, addit. to F.P.-683069	Benzol by splitting hydrogenation of naphthalene with Fe-, Ni- and Co-oxides, plus H <sub>2</sub> S.
8-10-30,	DRP-674444, Degussa, (Varga)	Naphthalene hydrogenation with Fe-, Co-, Ni-catalyst and more than 1%, e.g. 1 to 15%, H <sub>2</sub> S.
8-10-30,	DRP-732112, Degussa,	Benzol by splitt. hydrog. of naphthalene with Fe-, Co-, Ni-catalyst, plus H <sub>2</sub> S.
30-10-30,	Austrian Pat, Degussa, -136670	Adjust required H <sub>2</sub> S concentration in the hydrogenation gas in circul. system.
15-11-30,	Brenstoffchemie, Tropsch, 118.449	MoS <sub>3</sub> from sulfo-salt decomposed with acid as catalyst for phenol reduction.
18-12-30,	E.P.-379587, Shell, F.P.-728287	Soak carrier in solution of metallic compounds of the 6. group.
1931,	Ukrain. Chem. 7, (5/6.244) Prokopetz, & Jeru.	MoS <sub>3</sub> plus S.
12- 1-31,	E.P.-370909, Gas Light, & Coke Co.	Mo + Si, B, Li, P or Ca + H <sub>2</sub> S.
30- 1-31,	DRP-686456, I.G.	Metallic sulfides treated with S.
31- 1-31,	DRP-685371, I.G.	Sulfides from thermally decomposed sulfo-salt
26- 3-31,	F.P.-729913, I.G.	Metals of the 4. to 7. groups treated at elevated temperatures with volatile sulfur compounds under pressure, e.g. 5 to 15 atm.
11- 4-31,	DRP-617236, Stand.,	Processing used sulfides with HCl until the soluble constituents, except sulfides of Cr, Mo and W, are dissolved.
17- 4-31,	DRP-589968, I.G. F.P.-735295	Pseudomorphous W & Mo catalysts
12- 5-31,	DRP-659233, Bit.Coal Liquefact.	Elementary S without other catalyst.
25- 7-31,	Reports 1931, Pg. 2631	Hydrogenation (according to Bergius) of hetero-cyclical compounds with MoS <sub>3</sub> or sulfured ammonium-molybdate.
29- 7-31,	DRP-648130, I.G.	Catalyst added after preheating.
4- 9-31,	DRP-577628, I.G.	Thermally decomposable or volatile compounds of Mo and/or W heated to sintering or melting, possibly followed by H <sub>2</sub> S treatment.
5-10-31,	U.S.-2029100, U.O.P.	Pressure refining with thio-molybdate or wolframate, e.g. of Cu, Ag, Au, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Pt, Ce for Mo, also Ca, Be, Cr, but not Ce, for W. Also oxythio-molybdate, e.g. dioxidisulfomolybdic acid. 893c

Day-Mo-Yr	Patent	
16-10-31,	U.S.-1948408, Stand.,	Precipitate sulfides of the 6. group from an acidic solution ( $H_2PO_4$ ; HF) with 1 to 4% excess acid, with $H_2S$ .
6-11-31,	DRP-626462, I.G.	Catalyst added in stages.
14-11-31,	DRP-695432, Shell,	6. group on de-ashed carrier.
16-11-31,	3. Coal Tropsch, Conference, Pittsburgh	With acid or thermally decomposable sulfo-salts as catalysts for press. hydr. and phenol reduction.
21-11-31,	F.P.-745468, Shell,	$MoS_2$ from thermally decomposable sulfo-salts.
22-12-31,	DRP-681518, I.G.	$Mo \rightarrow Si \rightarrow S$ or $H_2S$ , atomic relation of $Si:Mo = 1-3.5$ or $5-8:100$ .
22-12-31,	DRP-678485, I.G.	$Mo \rightarrow B \rightarrow S$ or $H_2S$ , atomic relation of $B:Mo = 7-10:100$ .
13-12-31,	DRP-681519, I.G.	$Mo \rightarrow P \rightarrow S$ or $H_2S$ , atomic relation of $P:Mo = 4-4.5:100$ .
29-12-31,	DRP-722405, I.G.	Solid metalloids containing halogen compounds together with compounds of metals of the 5. and 6. groups, or sulfides, oxides, etc. of other metals.
29-12-31, 1932,	DRP-678808, I.G. J. Int. Fuel, King & Mathews,	Halogen compounds of sulfur. Press. hydrog. of tars with $MoS_2 \rightarrow S$ .
2- 1-32,	DRP-646405, I.G.	Sulfides & metallic halogenides.
7- 1-32,	DRP-647741, I.G.	First publication of our sulfo-salt patent thru Belgian Pat. 385293, F.P.-728913
30- 1-32,	I.G.	Sulfides plus acid.
9- 3-32,	DRP-699656, I.G. F.P.-750296	
18- 5-32,	E.P.-401724, I.C.I.	Aromatic hydrogenation with $WS_2$ @ 1-10 atm & 170-300° C.
21- 5-32,	DRP-660074, I.G.	Add catalyst before preheating, activating substance (sulfur or sulfur compounds), after preheating.
2- 6-32,	DRP-611922, Deutsche Hydrier-Werke.	Dissolving sulfides of the 6. group in primary or secondary organic bases.
14-10-32,	DRP-651473, I.G.	Pretreat catalyst carriers with $H_2$ .
18-10-32,	DRP-603763, I.G.	Acidify carriers.
14- 3-33,	U.S.-2037781, U.O.P.	Co-thiomolybdate + Na-aluminate for press. refining.
24- 4-33,	F.P.-754664, Shell,	Sulfides from halogenides by sulfuring.
15- 6-33,	Brennstoffchemie, 14.221 Szeszich, & Hupe	Sulfure part in press. hydrog.
30- 6-33,	U.S.-2037791, U.O.P.	Metallic oxide (e.g. Fe, Ni, Co, Al, Zn, Co, Th) plus thiomolybdate and alkali or zink-aluminate for press. refining.
Sept. 1933,	Ind. Eng. Chem, Pease & 25.1012 Keighton,	$MoS_2$ treated with $H_2$ and ammonium-sulfo-molybdate decomposed by acid.
10- 1-34,	DRP-709940, I.G.	Pretreat carrier with halogen or halogen-hydrogen.
12- 1-34,	DRP-693985, I.G.	Double sulfides dissolved by conversion of sulfo-salts with metallic compounds or suspended in the presence of water or organic solvents. 893d

<u>Day-Mo-Yr</u>	<u>Patent</u>	
13-3-34,	E.P.-435192,	Yokohira, Phenol reduction with metallic thiomolybdate, Tar Dist. e.g. of Co, Cr, Sn, Bi.
14- 6-34,	DRP-703736, Stand.,	Sulfide from sulfo-salt decomposed by acid and heat in presence of non-oxidizing gas, especially H <sub>2</sub> .
11- 7-34,	F.P.-793436, I.G.	Sulfur W and Mo catalysts in presence of NH <sub>3</sub> .
2- 8-34,	DRP-695210, I.G.	Sulfides plus small quantity of basically acting substance (NH <sub>3</sub> ).
4- 8-34,	F.P.-794397, Shell,	Hydrogenation of selectively polymerized olefins with WS <sub>2</sub> .
10-11-34,	DRP-695271/2, I.G.	Pretreat coal with sulfur.
29-12-34,	DRP-659925, I.G.	Pretreat substances containing SiO <sub>2</sub> , metals or metallic compounds with HF as catalyst or as carrier for catalysts, e.g. 6436 - 34.?
1935,	Z. Chem. fest. Proko- Brennstoffe, petz & 6 (1935) 67. Jeru,	Better action in naphthalene hydrogenation after autoclave wall was coated with iron sulfide.
20- 5-35,	Petroleum, Galle (1935) #8	Behavior of MoO <sub>3</sub> and Mo S <sub>2</sub> compared with H <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> S.
1935,	U.S.-2105665, Dupont	Sulfomolybdate of the hydr. metals of the 1, 2, 7 & 8. groups. Preparation of ammon-molybdate + metallic salt solutions + H <sub>2</sub> S + HNO <sub>3</sub> . Filter off precipitate.
31- 5-34,	E.P.-479428, Marecaux,	Stage-wise hydrogenation in presence of the 6. group. Reduce H <sub>2</sub> S content between stages to 0.1 - 1%.
23- 7-35,	DRP-695211, I.G.	Soak coal with solutions of sulfidic Mo-ore or MoS <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .
17- 8-35,	F.P.-810101, I.G.	Processing catalysts containing sulfides by roasting and treating with aqueous NH <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S solution.
25-10-35,	Chem. Abstr. Pg. 933/4	Ni-Mo-S) Fe-Mo-S) on carrier (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub>
5-12-35,	Austrian Pat. I.G. -157112	Weakly acting hydrogenation catalysts with small quantities of strongly acting hydrog. catalysts FeS + WS <sub>2</sub> .
13-12-35,	U.S.-2112292, Stand.,  For. Petr. Techn. 534, 529, 540 (1936) #11/12.	Roast Mo catalyst, dissolve in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , dilute, precipitate MoS <sub>2</sub> with H <sub>2</sub> S. MoS <sub>2</sub> on silica-gel or Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Desulfur heavy gasoline.
9- 1-35,	Reports, Petrov, 1935, #1.	Isomerization of heptane, octane and hexane with MoS <sub>3</sub> under pressure.
15- 3-36,	DRP-696083, I.G.	T-T-H process.
14- 5-36,	F.P.-821792, I.G.	Sulfides on double quantity of carrier substance for press. hydrog. above 300 atm.
16- 6-36,	E.P.-475911, Shell,	Hydrog. of diisobutylene with sulfides of the 6. group. 893e
20- 7-36,	F.P.-824579, Shell,	Pretreating metals with S or H <sub>2</sub> S to prevent separation of C in endo-thermal reactions.



Day-Mo-Yr	Patent	
21- 7-36,	DRP-725740, I.G.	Sulfide on carrier as catalyst for press. hydrog. to at least 20% gaseous hydrocarbons.
19- 9-36,	J.Soc.Chem. Ind.Japan. (1936) #12	Ammon-molybdate+acidic fuller's earth+S for hydr. shale oil.
10-10-36,	DRP-724667, I.G.	Refining and splitting press. hydrog. Diluted catalyst in both stages.
30-12-36,	U.S.-2145657, U.O.P.	Alkali-aluminate+metallic sulfides for refining hydrogenation.
Begin.-37,	J.Inst.Potr. Techn. 23. #1, Pg. 209.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoS <sub>4</sub> for desulfuring converters.
1937,	C.1938.1., 4739	Putschkow, Mo S <sub>2</sub> for low temp. hydrogenation of Masut. (Russian).
11- 6-37,	(I.G.#10035)I.G.	Mo and/or W-sulfide+Ni and/or Co-sulfide for hydrog. diisobutylene.
8- 8-37,	F.P.-841898, I.G.	Sulfide on synthetic Al/Mg-silicate carrier.
11-12-37,	DRP-711470, I.G.	Add sulfur from time to time.
15- 2-38,	Brennstoff- chemie, 1908, Pg. 61	Zerbe, Grass- kopf Lubricating oil from distillation products of coal by press. hydrog. with MoS <sub>2</sub>
1- 4-38,	DRP-711348, I.G.	Neutralize highly active catalysts with H <sub>2</sub> -poor hydrocarbons.
28-12-38,	E.P.-525813/4, York- shire Tar Dist.	Thiomolybdate or wolframate for refining hydrogenation.
14- 1-39,	Z.f.angew. Ch, 1939, Pg. 49	Fuchs & Brendlein Agitate MoO <sub>3</sub> with H <sub>2</sub> O, dry @ 110° C, crush and sulfur with H <sub>2</sub> S + steam in the proportion of 1:1 @ 450° C.
6- 5-39,	F.P.-859311, Comp. francaise de Raffinage	Catalytic cracking in the presence of organic sulfur compounds, e.g. sulfured oil, with sulfides of Mo or W as catalysts.
6- 4-40,	DRP-725604, I.G.	Sulfides by heating dry prepared mixtures of ammon-sulfo-salts containing metals of the 6. group in the residual acid, and finely dispersed metals of the iron group recovered from the carbonyls.
5- 4-40,	(I.G.#12088), I.G.	Make iron-chloride +(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S.FeS harmless by thorough washing or addition of MgO-ammonia salt, add sulfo-salts and heat.

/fkp

8937



3.) Der Austausch darf nicht soweit gehen, daß dadurch die für  
 Das zur Verfügung stehende Schwerbenzinfraction zu stark ver-  
 mindert wird.

7 Ohne eingehende Untersuchungen anzustellen, kann man annehmen,  
 daß der Aufbau II die Naphtalinfraktion bis 125° welche etwa  
 50% der Naphtalin bis 200° ausmachen dürfte (29 000 Jste),  
 gegen Mittel III von Aufbau I ausgetauscht werden  
 kann. Auch de. relativ dürfte das Herausnehmen der Fraktion  
 bis 125° sich machen lassen. Herr Dr. Winkler sagte zu, Herr  
 Dr. Winkler mitzuteilen, ob sich nach Ansicht der I. der Austausch  
 in diesem Maße möglich ist. Herr Dr. Winkler würde dann seine  
 Kleinversuche in dieser Richtung abstellen. Außerdem wird Herr  
 Dr. Winkler analytisch je eine von Ludwigshafen zu liefernde 10 kg-  
 Probe Naphtalin und Sulfonmittel I von Karlsruhe abzuwickeln. Aber  
 diese auf Seite I untersuchen (vor allem hinsichtlich des Sulfon-  
 gehalts, da Sulfone in höheren Konzentrationen, in der sauren Carbonyl-  
 säure, den Kontakt schädigen), um die Grundlagen weiterer Betrach-  
 tungen zu befestigen. Auf Grund der Angaben von Herrn Dr. Winkler  
 und des Ausfalls der danach eingestellten Versuche, wird Herr  
 Dr. Winkler an Dr. Winkler ein Verarbeitungsschema für Aufbau II  
 gehen, in welchem alle Einzelheiten, die für die Amtcheidung  
 wichtig sind, enthalten sind.

Über das bei 200° aus Sulfonmittel I erhaltene AT 705 b,  
 Endpunkt 165° stabilisiert in demselben Maass Herr Dr. Winkler fol-  
 gende Angaben (das Merkmal wird mit 0,5% 36° 200° ohne 30° pure re-  
 finiert und anschließend mit 100% Restrenzlänge gewaschen. Derzeit  
 wird es auf 30° Rückstand der in die Gasphase zurückgeht, redesti-  
 lliert):

D <sub>5</sub>	0,8%
Erweichungspunkt	41°
Kristallisationsbeginn	unter -80°
Dampfdruck	0,43 at
Stadeanalyse: Beginn	42°
10%	5,5°
20%	83,5°
30%	91,0°
	<hr/>
	291,0

	297,0
40%	97,0°
50%	103°
60%	113°
70%	125°
80%	137°
90%	153,5°
95%	164,5°
Siedende 98% bei	170°
Rückstand 0,9%	135,2 0/12 =

Reaktion des Rückstandes: neutral.

100° Punkt	45 Vol.-%
Kemziffer	114,1
Anilinpunkt	- 4,5°
" entaromatisiert	+ 47,5°
Korrosionstest	negativ
Dokartest	"
Glasschalentest	0,02 mg
Bombentest	0,12 %
Harz nicht aufgenommen	13,4 g/100 ccn
Harz direkt aufgenommen <sup>x)</sup>	8,6 mg/100 ccn
Bleischlamm	12 mg/200 ccn
Jedzahl	2,4
Aromaten + Olefine	51 Vol.-%
Naphthene	37 Vol.-%
Paraffine	12 Vol.-%

Elementaranalyse:

C	88,58 %
H	11,61 "
S	0,0072 %
02 Mot.Meth.unverbleit 81	
mit 0,05 % Blei	87,5
" 0,12 " "	91,0

7  
Herr Dr. Winkler empfiehlt Schlesien-Benzin, sich wegen der Beurteilung des Welholke-Benzins und auch des O<sub>2</sub>b bzw. des DED-Benzin mit Herrn Dr. Dehmelow vom Luftfahrtministerium, Berlin, in Verbindung zu setzen. Soweit Herrn Dr. Winkler bekannt wäre, würde

x) Die zulässige Grenze ist 10 mg.

das CV<sub>2</sub>b von Schelven den Anforderungen der Luftwaffe hinsichtlich Jedsahl, Lichtbeständigkeit und Harztest nicht genügen. Das DHD-Benzin wäre ungenügend im Bleischwammtest. Grundsätzlich gelte für diese Gruppe der Hochleistungskraftstoffe, daß sie einen Mindest-Aromatengehalt von 50% aufweisen müssen. Das Welheim Benzin wird den 87er-Benzinen zu 70% zugesetzt, so daß der Aromatengehalt der Mischung auf 40% kommt.

Das Welheim Benzin wird hergestellt in einer Kammer, die 10,5 m<sup>3</sup> Kontakt enthält. Sie besteht aus:

- 2 Regeneratoren
- 1 gasbeheiztem Vorheizser  
(Heizgasverbrauch 4 000 m<sup>3</sup>/h mit 5 500 WB)  
mit 25 Hearnadeln
- 2 Öfen
  - 1 Ofen 900 mm Ø, 12 m lang und
  - 1 Ofen 1000 mm Ø, 15 m lang.Beide Öfen sind normal isoliert.

Die Öfen haben keine Blenden, trotzdem ist die Temperaturverteilung im Ofen ausgezeichnet. Bei einer Einspritzung <sup>1)</sup> von

9 t/h Frischöl : B-Mittelöl = 1 : 1, <sup>2)</sup>  
28 000/Eingangsgas (72-74% Wasserstoff = 450 atm. <sup>3)</sup>  
H<sub>2</sub> Partialdruck),  
5 000 m<sup>3</sup>/h Kaltgas,

waren die Temperaturen folgende:

Ofen I.

Elemente	1	2	3	4	5	6
Millivolt	25,1	25,5	25,7	26,2	26,2	26,2

Ofen II.

Elemente	118	111	110	109	108	107	106	105	104	103	102	101
Millivolt	25,0	25,1	25,5	25,8	26,0	26,2	26,0	26,2	26,2	26,0	26,2	26,0

1) Während früher mit Dreistufigen Balokopumpen gefahren wurde, welche aber hinsichtlich ihrer Regulierfähigkeit in keiner Weise befriedigten, wird jetzt mit 5 m<sup>3</sup> Breipressen gefahren. Diese Methode ist sehr teuer aber sicher, da die Regulierfähigkeit ausgezeichnet ist.

2) Es wird die Rückführung möglichst in der Nähe von 1:1 gehalten, da mit starker Rückführung der Ofen am ruhigsten liegt. Auch beim Anfahren neuen Kontaktes wird, auch in der Kleinapparatur, von we herein mit Rückführung gearbeitet. Dies ist auch wegen des Phasen gehalten wichtig, welcher in der Einspritzung nicht mehr als 10% betragen soll, da bei höherem Gehalt das Kontaktabklingen merklich wird.

Die Beherrschung der Temperatur bietet bei Leistung 0,4 keine größeren Schwierigkeiten als bei einer <sup>schon</sup> länger in Betrieb befindlichen 5058-Kammer. Erst 3 Mal in dem zweijährigen Betrieb ist die Kammer hochgegangen, wobei jedes Mal mechanische Gründe, die außerhalb des Verfahrens liegen, den Anlaß gegeben haben. Bei einer Einspritzung von 10,5 t/h beträgt die Eingangsgasmenge 28 000 m<sup>3</sup>/h, die Kaltgasmenge 6 000 m<sup>3</sup>/h. Die Abstreiferkonzentration beträgt 50 - 55 Vol.%. Bei der Benzinierung von Sumpfbenzin + Sumpfmittelöl aus der Pochkammer betragen die Verluste im Hochdruck 12,4%, die Verluste in Stabilisierung und Transport nach Scholven 3,1 - 5,1%. Herr Dr. Winkler wird eine C-Bilanz aufstellen, aus welcher sich auch die genaue Zusammensetzung der Vergasung einschließlich Stabilgas ergibt. In vorläufigen Untersuchungen ergab sich als Zusammensetzung des vergastem C, ohne Stabilgas, folgende:

C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>4</sub>
16,2	22,1	31,8	21,1	8,8.

Der Wasserstoffverbrauch beläuft sich auf 700 IG-m<sup>3</sup>/t nicht stabilisiertem Benzins. Eine Kreislaufgaswäsche ist nicht vorhanden. Im Gegenteil wirkt die Aromatisierungskammer als Gaswäsche für die Sumpfkammer, mit welcher sie im gleichen Kreislauf hängt.

Herr Dr. Winkler rechnet mit einer Kontaktlebensdauer von mindestens 1/2 Jahr, wahrscheinlich 1 Jahr. Die bisher <sup>längste</sup> in der Großtechnik erreichte Lebensdauer war 180 Tage. Die Nachprüfung dieses ausgebauten Kontaktes im Kleinofen zeigte, daß er noch gute Aktivität hatte. Auf jeden Fall ist das Abklingen des Kontaktes, sofern es überhaupt vorhanden ist, weit geringer als das des 7019 in Scholven. Der Kontakt wird in Pillen von 10 mm Größe verwendet. Er ist praktisch frei von bewirtschafteten Metallen. Die Lieferung würde durch Wellen erfolgen. Unverbindlich und ganz roh wurden die Kosten des Kontaktes mit etwa 1 500,-RM/m<sup>3</sup> angegeben. Das Schüttgewicht beträgt 0,65. Die Festigkeit ist hervorragend. Der neueste Kontakt ist gegenüber dem früheren dahingehend abgeändert, daß er unmittelbar beim Anfahren aromatenreiches Benzin liefert, während der frühere Kontakt zunächst eine Spitze verlieren mußte, bevor er hocharomatisches Benzin gab.

Zur Frage der Verwendbarkeit der 700 atm. Gasphase im Frieden führte Herr Dr. Winkler aus, daß man im Frieden das Benzin bei 185° abschneiden würde. Er wäre überzeugt, daß man auch für die Verwertung in Automotoren einen Überpreis gegenüber dem 700er-Benzin erzielen würde, da das Welheim Benzin bis 185° unmittelbar Aralqualität besitzt und außerdem ein gesuchtes Mischbenzin für Fischerbenzin darstellt. Wenn aromatenreiches Benzin im Frieden wirklich keinen Absatz finden sollte, so bestünde immer noch die Möglichkeit, mit einem etwas abgeänderten Kontakt bei einer Temperatur von 22 mV wasserstoffreiches Benzin herzustellen.

Zusammenfassung:

Die Besprechung ergab, daß für Ausbau II Blechhammer die Anwendung von 700 atm. in der Gasphase sehr vorteilhaft erscheint. Voraussetzung dafür ist:

- 1.) daß ein Austausch von Sumpfbenzin und Sumpfmittelöl zwischen Ausbau I und Ausbau II möglich ist, ohne die Belange von Ausbau I zu schädigen,
- 2.) daß auch aus Scholvener Mittelöl bei 700 atm. ein Heckleistungskraftstoff erhalten wird, welcher den Anforderungen der Luftwaffe genügt,
- 3.) daß das Reichsamt sich mit der geringeren Menge Isobutan bei der Aromatisierung einverstanden erklärt.

gez. W. Krönig

Verteiler:

Dr. Winkler  
Dir. Josenhans  
Dr. Krönig

Using 700 Atm. in the Vapor Phase  
at Blechhammer Extension II

(Discussion at Welheim, 29 January 1941)

By Dr. Walter Krönig, Schlesien-Benzin, 29 January 1941

Dr. Krönig pointed out that benzinization in Blechhammer I had been definitely set @ 300 atm, and that this could not be changed, but that the question of 300 or 700 atm in the vapor phase was still open for Blechhammer II. This question should be settled not later than April 1, 1941.

For extension II were available 120000 t liquid phase gasoline to 325° C, of which an estimated 48000 t to 200° C.

Dr. Winkler of Ruhröl declared that this quantity was about right for 2 double aromatization converters, though the high proportion of liquid phase gasoline in the injection was a disadvantage.

To this Dr. Krönig remarked that it appeared fundamentally possible to make an exchange between extensions I and II in such a way that extension II would supply liquid phase gasoline to extension I and extension I supply extension II with a corresponding quantity of middle oil. The limits for such an exchange are given by the following considerations:

- 1) In extension I the quantity of liquid phase gasoline must not increase so much and the quantity of middle oil drop so much that the two double 6434-stalls will be underloaded.
- 2) The shifting between gasoline and middle oil in extension I must not go so far as to reduce the anti-knock value of the gasoline from extension I to any extent.
- 3) The exchange must not go so far as to reduce the fraction of heavy gasoline available in extension I for DHD too much.

It may be assumed, without making detailed investigations, that the liquid phase gasoline fraction to 125° C from extension II, which amounts to about 60% of the liquid phase gasoline to 200° C, 29000 t/ann. more or less, can be exchanged for middle oil from extension I. From the standpoint of distillation also, cutting out the fraction to 125° C could be done. Dr. Krönig promised Dr. Winkler to notify him, if an exchange to such a degree were possible in I.G.'s opinion. Dr. Winkler would then discontinue his small experiments along this line. Dr. Winkler will also investigate one 10 Kg sample each of liquid phase gasoline and liquid phase middle oil obtained from running Upper Silesian coal to fuel oil at Ludwigshafen, particularly for their phenol content, since phenols in higher concentration, especially carbolic acid, damage the catalyst, in order to establish a basis for his opinions. On the basis of Dr. Krönig's data and the results of the then discontinued experiments, Dr. Winkler will prepare a flow sheet for extension II at Schlesien-Benzin, which will include all important details for such a decision.



Dr. Winkler submits the following data on VI-706-b, end point 165° C, from pitch liquid phase middle oil @ 700 atm and stabilized in Scholven. (The gasoline is refined with 0.5% of 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and then washed with a 10% solution of caustic soda. It is then redistilled to 3% residue, which is returned to the vapor phase):

Sp. Grav./15° C	0.800
Turbidity point	-4°C
Beginning of crystallization	-60°C
Vapor pressure	0.40 atm
Initial boil	42°C
10%	75.5°
20%	83.5°
30%	91.0°
40%	97.0°
50%	103°
60%	113°
70%	125°
80%	137°
90%	153.5°
95%	164.5°
Boiling end 98%	@ 170°
Residue	0.9%
Reaction of residue is neutral.	
100° point	45%/vol.
Kennziffer (Mean boiling point-?)	114.1
Aniline point	-4.5°
"    " (dearomatized)	+47.5°
Corrosion test	negative
Doctor test	"
Glass dish test	0.02 mg
Bomb test	0.12%
Resin not absorbed (permissible )	18.4 g/100 cc
" directly " (limit is 10 mg)	8.6 mg/100 cc
Lead sludge	12 mg/200 cc
Iodine number	2.4
Aromatics -- Olefins	51%/vol.
Naphthene	37%/vol.
Paraffins	12%/vol.
Elementary Analysis:	
C	88.38%
H	11.61%
S	0.0072%
Octane number, M.M. without lead	81
with 0.05% "	87.5
" 0.12% "	91.0

Dr. Winkler recommends that Schlesien-Benzin get in touch with Dr. Dehmlow of the ministry of aviation in Berlin regarding the evaluation of the Welheim gasoline, as well as CV<sub>2</sub>b or DHD gasoline. As far as Dr. Winkler knows, the CV<sub>2</sub>b from Scholven could not meet the specifications of the air force with respect to iodine number, resin test and light stability. DHD gasoline could not meet the lead sludge test. This group of high test fuels must basically have a minimum aromatics content of 50%. Welheim gasoline is added

899 b

to the 87 octane gasoline to the extent of 70%, so that the aromatics content of the mixture is 40%.

Welheim gasoline is produced in a stall containing 10.5 m<sup>3</sup> catalyst. The stall consists of:

2 heat exchangers

1 gas fired preheater, with 23 hairpin coils (fuel gas consumption = 4000 m<sup>3</sup>/h @ 5500 kcal).

2 converters

1 @ 900 mm Ø x 12 m long, and  
1 @ 1000 mm Ø x 15 m "

Both converters have standard insulation.

The converters have no trays or baffles. Nevertheless, the temperature distribution in the converter is excellent. With an injection x) of

9 t/h fresh oil : B-middle oil = 1:1 xx)  
28000 m<sup>3</sup>/h inlet gas (72-74% H<sub>2</sub> = 4.50 atm H<sub>2</sub> partial pressure)  
5000 m<sup>3</sup>/h cold gas

the converter temperatures were:

Converter I

Elements 1, 2, 3, 4, 5, 6.  
Millivolt 25.1, 25.5, 25.7, 26.2, 26.2, 26.2.

Converter II

Elements 112, 111, 110, 109, 108, 107, 106, 105, 104, 103, 102, 101.  
Millivolt 25.0, 25.1, 25.5, 25.8, 26.0, 26.2, 26.0, 26.2, 26.2, 26.0, 26.2, 26.0.

x) Triplex beam pumps were formerly used. These were entirely unsatisfactory because they could not be satisfactorily regulated. At present, 5 m<sup>3</sup> paste presses are used, which, though more expensive, can be accurately regulated.

xx) The reflux is held around 1:1, if possible, because the converter operates most uniformly with a strong reflux, even when starting a new catalyst. This is also important because of the phenol content, which should not exceed 10% in the injection, since a higher content deteriorates the catalyst appreciably.

Controlling the temperature with a thruput (space time) of 0.4 offers no greater difficulties than a 5058 stall in operation for some time. Within 2 years of operation the stall temperature has risen beyond control only 3 times, in each case for mechanical reasons not connected with the process. With an injection of 10.5 t/h the inlet gas is 28000 m<sup>3</sup>/h. the cold gas 6000 m<sup>3</sup>/h. The cold catch pot product concentration is 50-55%/vol. (Abstreiferkonzentration). In the benzinization of liquid phase gasoline + liquid phase middle oil from the pitch stall the high pressure losses are 12.4%, the losses in stabilization and transportation to Scholven 3.1-5.1%. Dr. Winkler will make up a C-balance, from which the accurate composition of gasification, including stable gas, can also be determined. In previous experiments the composition of the gasified C, without stable gas, was as follows:

899c

C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>5</sub>
16.2	22.1	31.8	21.1	8.8

The H<sub>2</sub> consumption is 700 IG-m<sup>3</sup>/t (@ 735 mm & 15° C) of unstabilized gasoline. There is no circulating gas wash. On the contrary, the aromatization stall acts as a gas wash for the liquid phase stall, since it is on the same gas circuit.

Dr. Winkler figures on a catalyst life of at least 1/2 year, possibly over 1 year. The longest catalyst life so far obtained in large scale production has been 180 days. A check of this catalyst in a small converter showed that it was still quite active. In any case, the deterioration of the catalyst is much less than with 7019 in Scholven. The catalyst is used in pills of 10 mm. It is practically free of government controlled metals. It would be supplied by Welheim. The cost of the catalyst was roughly estimated at about RM. 1500/m<sup>3</sup>. Its bulk weight (Schüttgewicht) is 0.65. Its strength is outstanding. The latest catalyst differs from that formerly used in that it produces gasolines rich in aromatics from the very start, while the former catalyst had to be run in for some time before it would produce highly aromatic gasoline.

To the question of using 700 atm vapor phase in peace time, Dr. Winkler declared that in peace time the gasoline would be cut off at 185°C. He was convinced that a premium would also be paid for its use in automobiles, compared to 70 octane gasoline, that Welheim gasoline to 185°C possesses benzene-gasoline blend quality (Aralqualität) and is a desirable blend gasoline for Fischer gasoline as well. If gasoline rich in aromatics should really find no sale in peace time, there was always the possibility of producing H<sub>2</sub>-rich gasoline with a different catalyst at a temperature of 22 mV.

#### Summary.

The discussion brought out that the use of 700 atm in the vapor phase would appear to be very advantageous for Blochhammer II, assuming that:

- 1) an exchange of liquid phase gasoline and liquid phase middle oil between extensions I and II is possible without harming the requirements of extension I.
- 2) a high test gasoline able to meet air force specifications can also be obtained from Scholven middle oil @ 700 atm.
- 3) the government (Reichsamt) is satisfied with the reduced quantity of isobutane.

(V17A-105)

7-363

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pfeiffer

Hochdruckversuche  
Lu 558

4. März 1945 Tro/Sb

Aromatisierung von Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl, der sauren Bestandteile (Phenole) daraus und des Restöls über Tonerde-Terrrena Kontakt von Typ 8688.

Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl Schölven (P 1871), 160-325° wurde mit Zn NaOH in saure Bestandteile (Phenole) und Restöl zerlegt. Bei der Aromatisierung der einzelnen Komponenten bei 250° sind folgende Ergebnisse erzielt:

Kontakt	7019		Typ 8688			
	P 1271		P 1871		Phenole aus P 1271	
	mit Phenolen	Restöl	mit Phenolen	Restöl	Da 1,0	Da 0,6
165° Benzin						
Konzentration	30	35	31	22	64	74
Leistung	0,26	0,21	0,27	0,20	0,50	0,38
% Verg./Di+V	26	36	26	37	18,5	10,6
G <sub>4</sub> in Verg	29	33	23	15	33	27
i-C <sub>4</sub> in Ges.	22	13	22	14	10	41 (7)
Spez. Gew.	0,797	0,774	0,735	0,780	0,792	0,795
A.P. 1/II	1/48	9/49	2/48	5/50	6/43	9/48
% > 100°	32	36	42	41	43	39
Gew.% Aromaten	53	42	47	46	30	37
O.Z. Motor	78,5	75,5	77	77,5	77	77
+0,12 Pb	89,5	90,6	90	90	90	90
Restöl						
% > 100	41,5	55	50			60
O.Z. Motor	65	65	70			73

Ähnlich wie mit Kat. 7019 wird auch mit Tonerkontakt 8688 ein deutlicher Unterschied zwischen der Verarbeitung von phenolhaltigen und entphenolierten Steinkohle-Verflüssigungsmittelöl beobachtet. Die Versuchsdaten zeigen, dass auch bei der Aromatisierung mit Tonerde-Terrrena- statt die Phenolentfernung von großem Einfluss auf die Verflüssigungsergebnisse ist.

Die 160° Benzingleistung ist bei 25% zurückgegangen, von 0,27 auf 0,20; gleichzeitig ist die Vergasung erheblich angehtiegen,

von 26% auf 57%, jedoch zeigt die Zusammensetzung der Vergasung, abgesehen von den etwas niedrigeren Isobutanengehalt, keine nennenswerten Unterschiede. In Gegensatz zu Kat. 7019 haben die Benzine in beiden Fahrperioden die gleiche Zusammensetzung und unterscheiden sich nicht im Siedeverhalten und in Klopfeseigenschaften.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Phenole aus P 1271 bei Durchsatz 1,0 und 0,6 aromatisiert, dabei wurden bei Durchsatz 1,0 64% und bei Durchsatz 0,6 74% Benzol bis 165° gebildet. Die Vergasung bezogen auf Benzol + Vergasung beträgt hierbei 16,5 bzw. 10,6%. Die Benzine zeigen das gleiche Siedeverhalten wie das bei dem Aromatisierungsbenzol aus P 1271. Das Benzol besteht aus 6% Paraffinen, 54% Naphthenen und 40% Aromaten, ist demnach sehr naphthenreich. Das Restbenzol daraus setzt sich aus 90% Naphthenen und 10% Paraffinen zusammen und hat bei 60° bis 100° siedenden Anteilen eine Oktanzahl nach Motor Methode 73, mit 0,12 Pb 88,5.

Das Mittelöl hatte einen um 10° tieferen Anilinpunkt als das P 1271 Aromatisierungs-Mittelöl. Es enthält noch 8-10% Phenole.

Der Kontakt hatte nach Fahren von Phenolen ca. 85% seiner Aktivität eingebüßt.

Wie der Versuch 7019, so zeigt auch dieser Versuch, dass beim Fahren von phenolhaltigen Mittelölen die Phenole einen wesentlichen Anteil an der Benzolbildung haben. Die Phenole sind aber an der Aromatebildung viel weniger beteiligt, als bei 7019.

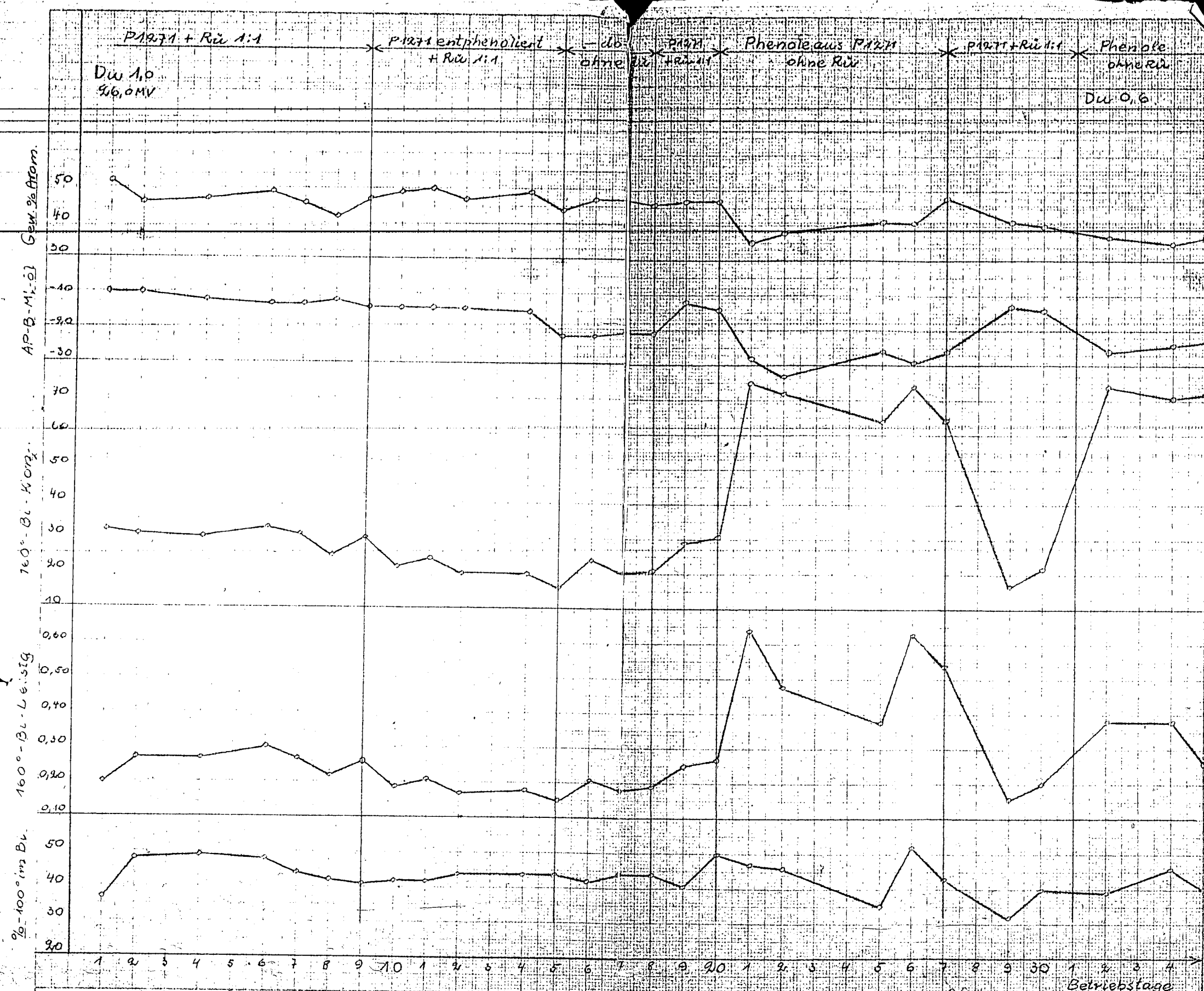
gez Profimow

Gemeinsam mit:

- |            |               |
|------------|---------------|
| Dr. Peters | Dr. v. Flunck |
| " Günther  | " Fierst      |
|            | " Seiler      |
|            | " Dohn        |
|            | D. Dr. Lejus  |

Tabelle I.

Einspritz-Produkt	P 1271 v.	P 1271 ent-phenoliert	P 1271 v.	P 1271 ent-phenoliert	Phenole aus	
	6.10.41	v. 7.1.41	16.9.42	v. 9.1.42	P 1271	
Spez. Gewicht	0,968	0,954	0,970	0,960		
Anilinpunkt	-18	-15	-19	-22		
Siedegrenzen	175/327	191/335	170/328	200/340		
Phenolgehalt	18,0	0,23	17	0,2		
Kontakt	7019		Typ 8688			
Druck atü	250		250		250	
Temperatur MV	26,5		26,0		26,0	
Durchsatz	1,0		1,0		1,0	0,6
Gas Öl	2,0		2,0		2,0	
RH	1:1	ohne	1:1	ohne	ohne	
Spez. Gewicht	0,860	0,870	0,870	0,880	0,834	0,825
Densinkonzentr.	30	23	31	22	64	74
Leistung	0,26	0,21	0,27	0,20	0,54	0,38
% Vergasung/B+W	26,2	36,0	26,0	37	16,5	10,6
Gew. % C <sub>4</sub> im Gas	29	31	23	15	33	27
% i C <sub>4</sub> im Gesamt-C <sub>4</sub>	24	13	22	14	10	1(?)
Reinheit spez. Gew.	0,797	0,774	0,785	0,780	0,792	0,793
A.P. I/II	1/48	9/49	2/48	5/50	6/43	9/43
Siedebeginn	39	34	42	45	62	60
% - 70	6	11	7	5	1	1
% - 100	32	36	42	41	43	39
% - 150	92	91	91	92	94	94
% - 160	97	94	96	96	-	-
Endpunkt	167	170	160	165	163	160
Zusammensetzung						
Paraffine	12	18	15	18	6	6
Naphthene	33	38	37	35	55	57
Aromaten	53	42	47	46	39	37
Ungesättigte	2	2	1	1	2	
O.Z. Mot.	78,5	75,5	77	77,5	77	77
Mot. + 0,12Pz	89,5	90,0	90	90	90	90
Mitteldl spez. Gew.	0,890	0,908	0,910	0,924	0,916	0,929
A.P.	-11	-8	-14	-20	-20	-20
Endpunkt	298	308	310	315	315	320
Ofen/Datum	18		21		Phenol 10%	
Betriebsstd.	4394 a+b		4798		4854	
Ofenblatt	4394 a+b		4798		4854	
Bemerkungen:					Resthl -165° % -100 : 60 Paraffin 10 Naphthene 30 O.Z. Motor 75,0 O.Z. Motor + 0,12 Pz : 89,5	



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

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

Abb. 1.

DIN - Form (A 4 T) (210 x 297 mm)

DIN - Form (A 4 T) (210 x 297 mm)

Siedekurven der Abstreifer.

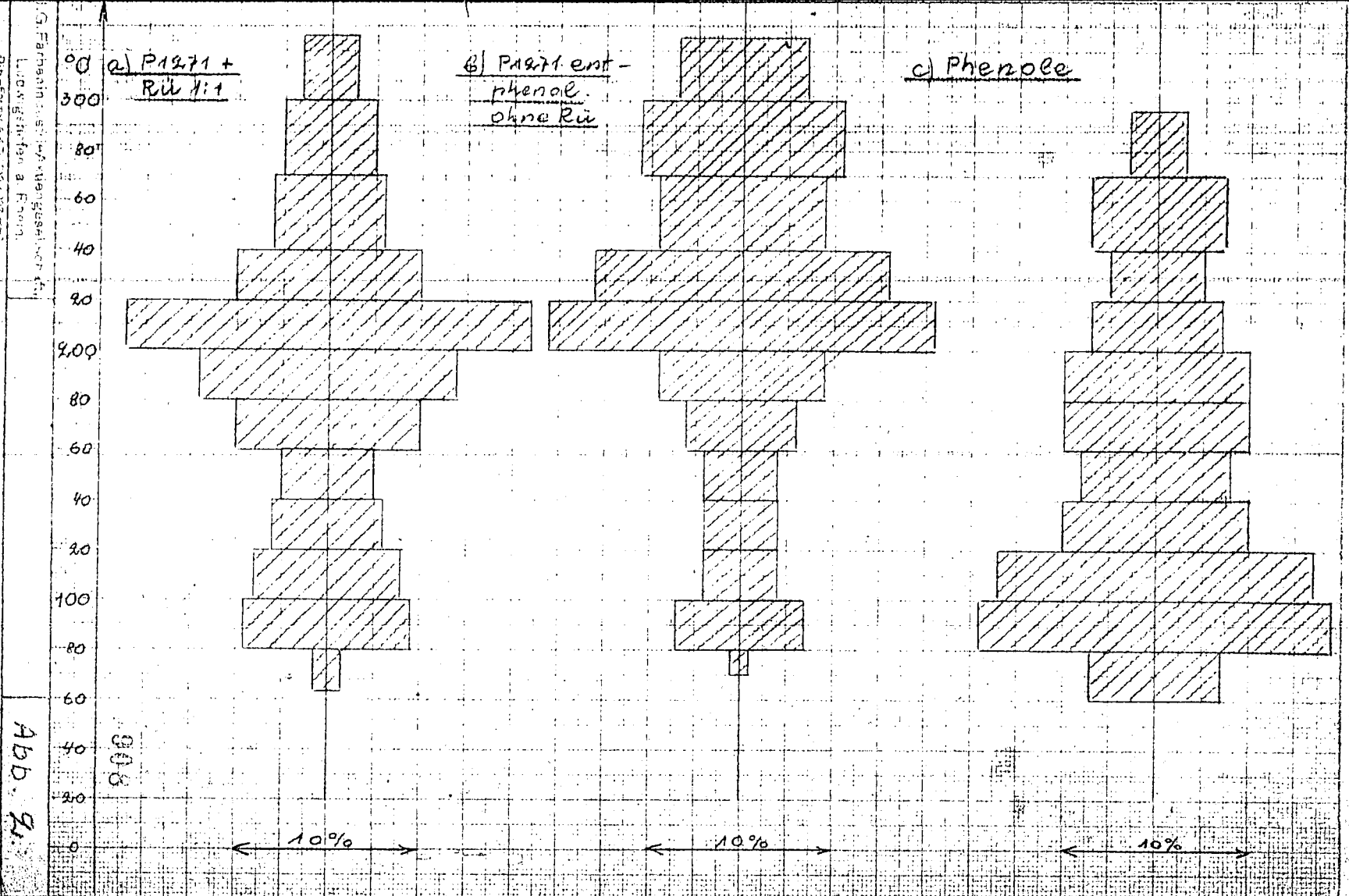


Abb. 21.

908

G. Farhain, Institut für Angewandte Chemie, Universität zu Köln, Lehrstuhl für a. Physik.



KCBraun  
5-21-47

Aromatization of Bituminous Coal  
Liquefaction Middle Oil, Its Acid Constituents  
and the Residual Oil over Alumina-Terrana Catalyst,  
Type 8688.  
By Trofimow, Ludwigshafen, 4 March 1943

Bituminous coal liquefaction middle oil from Scholven (P 1271),  
180-325°C, was decomposed into acid constituents (phenols) and residual oil  
by 2nNaOH. The following results were obtained in aromatization of the  
separate constituents at 250 atm:

Catalyst	7019		Type 8688		Phenols from P 1271	
	P 1271		P 1271			
	With Phenols	Residual Oil	With Phenols	Residual Oil	Space-Time	Thruput
165°C Gasoline Concentration	30	23	31	22	$\frac{1.0}{64}$	$\frac{0.6}{74}$
Space-Time- Yield	0.26	0.21	0.27	0.20	0.54	0.38
% Gasification of Gasol. + Gasif.	26	36	26	37	16.5	18.6
C <sub>4</sub> in Gasif.	29	31	23	15	33	27
i-C <sub>4</sub> in total C <sub>4</sub>	24	13	22	14	10	41 - 7
Spec. Grav.	0.797	0.774	0.785	0.780	0.792	0.793
A.P. I/II	1/48	9/49	2/48	5/50	6/43	9/43
% - 100° C	32	36	42	41	43	39
%/Wt. Aromatics	53	42	47	46	39	37
Oct. No. - M.M.	78.5	75.5	77	77.5	77	77
+0.12% Pb	89.5	90.0	90	90	90	90
<u>Residual Gasol.</u>						
% - 100° C	41.5	55	50	-		60
Oct.No. - M.M.	66	65	70	-		73

908a

Just as with catalyst 7019, there is a distinct difference between the processing of dephenolized bituminous coal liquefaction middle oil and that containing phenols with alumina catalyst 8688. Experimental data show that, in aromatization with alumina-terra catalyst, removing the phenols also greatly influences the results.

The 160° C gasoline yield has dropped 25%, from 0.27 to 0.20. At the same time, gasification rose from 26 to 37%. However, the composition of gasification shows no appreciable differences, apart from the somewhat low isobutane content. Contrary to catalyst 7019, the gasolines of both operating periods have the same composition, boiling behavior and anti-knock properties.

In another series of experiments the phenols from P 1271 were aromatized with thruputs of 1.0 and 0.6. With a thruput of 1.0, 64% gasoline to 165° C was formed, and 74% with a thruput of 0.6. Gasification, based on gasoline plus gasification, herewith was 16.5 and 10.6%, respectively. The gasolines show the same boiling behavior as the aromatization gasoline from P 1271. The gasoline consists of 6% paraffins, 54% naphthenes and 40% aromatics. It is, therefore, very rich in naphthenes. The residual gasoline therefrom is composed of 90% naphthenes and 10% paraffins, and with 60% constituents boiling to 100° C has an octane number, by the motor method, of 73, or 88.5 with 0.12% Pb.

The middle oil had an aniline point lower by 10° C than the P 1271 aromatization B-middle oil. It still contained 8-10% phenols.

After running phenols, the catalyst had lost about 25% of its splitting activity.

Just as experiment 7019, this experiment also shows that phenols have an important part in the formation of gasoline. But the phenols participate much less than with 7019 in the formation of aromatics.

908 k

TABLE I

Injection Product	P 1271	P-1271 dephenol	P-1271	P-1271 dephenol	Phenols from P 1271	
	6.10.41	7.1.41	16.9.42	9.1.42		
Spec. Grav.	0.968	0.954	0.970	0.960		
Aniline Point	-18	-15	-19	-22		
Bolling Limits						
Phenol Content						
Catalyst	7019		Type 8688			
Press. atm		250		250		250
Temp. mV		26.5		26.0		26.0
Thruput, kg/L/h		1.0		1.0	1.0	0.6
Gas:Oil		2.0		2.0		2.0
Recycle	1:1	no	1:1	no		no
Spec. Grav.	0.860	0.870	0.870	0.880	0.834	0.825
Gasol. Concentr.	30	23	31	22	64	74
Yield, kg/L/h	0.26	0.21	0.27	0.20	0.54	0.38
% Gasif./Gasol. + Gasif.	26.2	36.0	26.0	37.0	16.5	10.6
%Wt. C <sub>4</sub> in Gas	29	31	23	15	33	27
% i-C <sub>4</sub> in total C <sub>4</sub>	24	13	22	14	10	41 - ?
Gasol: Spec. Grav.	0.797	0.774	0.785	0.780	0.792	0.793
A.P. I/II	1/48	9/49	2/48	5/50	6/43	9/43
Initial Boil	39	34	42	45	62	60
% - 70° C	6	11	7	5	1	1
% - 100	32	36	42	41	43	39
% - 150	92	91	91	92	94	94
% - 160	97	94	96	96	-	-
End Point	167	170	160	165	163	160
Composition:						
Paraffins	12	18	15	18	6	6
Naphthenes	33	38	37	35	53	57
Aromatics	53	42	47	46	39	37
Unsaturated	2	2	1	1	2	-
Oct. No. - M.M.	78.5	75.5	77	77.5	77	77
+0.12% Pb	89.5	90.0	90	90	90	90
Hi-Oil: Spec. Grav.	0.890	0.908	0.910	0.924	0.916	0.929
A.P.	-11	-8	-14	-20	-26	-26
End Point	298	308	310	315	275	320

Phenols 10%  
Resid. Gasol. -  
165°C  
%-100 : 60  
Paraffins: 10  
Naphthenes: 90  
Oct.No.-M.M.: 73.0  
+0.12%Pb: 88.5

/fkp

908c

20. Juni 1944 Gth/gi

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

Benzinierung von B-Produkten aus den Hydrierwerken.

Zusammenfassung.

1.) B-Mittelöl aus bei uns in den Monaten Dezember 1943 bis März 1944

eingegangenen Vorhyabstreifern aus den Hydrierwerken Scholven, Gelsenberg, Wesseling, Leuna und Pölitze waren durchweg ausgezeichnet raffiniert und sehr gut benzinierbar. Die aus den Abstreifern durch Benzinierung der B-Mittelöle und Mischung der 6434-Benzine mit den Vorhydrierbenzinen hergestellten Fertigbenzine hatten bei Siedeende 145° durchweg 87er-Qualität.

2.) In Brück wurde nur in der Anfahrperiode der Vorhydrierkammern gut benzinierbares B-Mittelöl (AP 55) erzeugt. Inzwischen ist die Aktivität der Vorhydrierkontakte stark abgesunken, sodaß trotz sehr hoher Temperatur der B-Mittelöl-AP nur noch 41 beträgt. Die Raffination ist zwar auch dabei noch sehr gut, jedoch ist das B-Produkt nicht mehr gut benzinierbar. Ferner hat das Vorhydrierbenzin so schlechte OZ und ist mengenmäßig so viel, daß bei Siedeende 145° das Fertigbenzin nicht 87er-Qualität hat. Zur Einstellung von 87er-Qualität müßte das Benzin bei 135 - 140° abgeschnitten werden.

3.) Untersuchungen und Versuche mit Abstreiferprodukten aus den Pölitzer Vorhydrierkammern (8376) mit und ohne nachgeschaltetem 5058 ergeben, daß lediglich hinsichtlich der Menge des Vorhydrierbenzins im Abstreifer, nicht aber hinsichtlich der Qualität dieses Benzins und des B-Mittelöls Unterschiede bestehen. Die Unterschiede im Benzingehalt der Vorhyabstreifer wirken sich so aus, daß bei nachgeschaltetem 5058 in der Vorhydrierung das Fertigbenzin eine etwas schlechtere Klopfzahl hat als bei reiner 8376-Vorhydrierung. Eine Erleichterung der Arbeit des 6434 durch Nachschaltung von 5058 in der Vorhydrierung, wie sie von Pölitze angenommen wird, konnte in unseren Versuchen nicht beobachtet werden.

gez. Günther

gemeinsam mit

Dr. Peters            Dr. Dehn  
Dr. Mesée            Dr. Meier  
D.C. Trofimow        Dr. Wittmann

A-Mittel = ...  
B-Mittel = ...  
Klopfzahl ...  
Tabelle

Wir erhielten im ersten Vierteljahr 1944 aus den Hydrierwerken Scholven, Gelsenberg, Wesseling, Brück, Leuna und Pöhlitz Vorhydrierabstreifer. Diese wurden jeweils in Benzin -150° und Mittelöl über 150° zerlegt, Benzin und Mittelöl untersucht, das Mittelöl über 6434 benziniert und sowohl das 6434-Benzin als auch die Mischung mit dem zugehörigen Vorhydrierbenzin untersucht.

Von Pöhlitz erhielten wir neben dem normalen Vorhydrierabstreifer aus der Produktion zur Bearbeitung von Frager über die Wirkungswiese von hinter 8376 geschaltetem 5058 noch je ein Faß Abstreifer aus der reinen 8376-Kammer und aus den 8376-5058-Kammern.

Sämtliche Abstreifer wurden bei 150° in Benzin und Mittelöl zerlegt und das Mittelöl über Kontakt 6434 mit Durchsatz 1,5 bei 250° at  $H_2$  unter Rückführung des C-Mittelöls auf Benzin mit 55-60% bis 100° C (Siedepunkt 140-150°) gefahren. Die Versuche wurden in 50 ccm-Öfen durchgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Abstreifer und der daraus durch Destillation gewonnenen Benzine und Mittelöle befinden sich die normalen Produkte der Werke auf Tabelle I, für die Pöhlitzer Produkte auf Tabelle IV. Außerdem befinden sich auf Tabelle IVa die AI-Kurven der Pöhlitzer Produkte. Auf den Tabellen II und V befinden sich die Ergebnisse der Benzinierversuche sowie Angaben über die Qualität der 6434-Benzine. Auf den Tabellen III und VI befinden sich die Ergebnisse der Untersuchungen der jeweiligen Mischbenzine aus Vorhydrier- und 6434-Benzin im Anfallverhältnis.

## I. Diskussion zu den Tabellen I, II und III.

### A. Diskussion zu Tabelle I.

Die Untersuchungen und Versuche beziehen sich auf 2 -Steinkohleverflüssigungs-B-Mittelöle (Scholven, Gelsenberg), auf 2 Braunkohleverflüssigungs-B-Mittelöle (Heinbraun, Leuna) auf 2 Braunkohlenteer-B-Mittelöle (beide aus Brück) und ein Erdöl (ca. 70°) -Steinkohleverflüssigungs (ca. 30°) - B-Mittelöl (Pöhlitz). Die Anilinpunkte der Produkte liegen im Verhältnis zueinander so, wie man es nach den Ausgangsprodukten erwarten konnte bis auf das Brücker B-Mittelöl vom 9.3.1944, das mit einem außerordentlich tiefen AP aus dieser Reihe herausfällt. Alle B-Mittelöle, auch das aus Brück mit dem tiefen AP sind ausgezeichnet raffiniert (Phenole meist unter 0,01 %, Eisenzahlen sämtlich unter 3,0 mg  $Fe_2$ /l. Die Produkte aus Scholven, Gelsenberg, Wesseling, Leuna und Pöhlitz stammen aus Kammern mit Kontakt 8376/5058 bzw. 5058/8376, die schon längere Zeit, teilweise mehr als 2 Jahre im Betrieb sind und bei denen die Kontaktaktivität praktisch noch nicht nachgelassen hatte. Die Brücker Öle stammen gleichfalls aus 8376-5058-Kammern. Das Produkt vom 27.3.1943 stammt aus der Anfahrperiode, wurde aber schon bei normalem Durchsatz gewonnen. Das Mittelöl daraus hat AP 55. Im Laufe der nächsten Zeit 7 Monate hat dann die Aktivität der Vorhydrierkontakte in Brück sehr nachgelassen, sodaß trotz inzwischen erfolgter beträchtlicher Temperaturerhöhung im Februar schließlich nur noch B-Mittelöl-AP 41 erhalten wurde.

B. Diskussion zu Tabelle II.

Tabelle II zeigt, daß die B-Mittelöle aller Werke bis auf das derzeitige Brüxer B-Mittelöl sehr gut benziniert sind (Benzinierbarkeiten 60 bis 72). Die Vergasungen lagen sämtlich mit über 20 etwas hoch, was vielleicht daran liegt, daß im allgemeinen auf etwas zu hohe Benzinkonzentration gefahren wurde. Die 6434-Benzine stellen übrigens sämtlich bei ca. 55 % -100° im Benzin und Siedende 145° C mit Oktanzahlen über 72 (Mot.) und über 89,5 (Mot.+ 0,12 % Blei) gute 87er-Kraftstoffe dar.

C. Diskussion zu Tabelle III.

Bei der Benzinierung der B-Produkte aller Werke außer bei Brüx kommen etwa auf 2 Teile 6434-Benzin ein Teil Vorhydrierbenzin. Da das Vorhy-Benzin jeweils schlechtere Klopf Eigenschaften als das 6434-Benzin hat, werden die Klopfzahlen des 6434-Benzins durch Zursetzen des Vorhy-Benzins verschlechtert. Die Fertighbenzine aus Schönewer, Gelsenberger, Wesseling, Leunaer und Pölitzer Vorhyabstreifer haben trotzdem noch 87er-Qualität. Lediglich bei Brüx wird wegen der größeren Menge Vorhydrierbenzin und wegen dessen besonders schlechter OZ bei Siedende 150° nicht 87er-Qualität erreicht. Bei Siedende 135-140° wird wahrscheinlich 87er-Qualität erreicht werden.

II. Diskussion zu den Tabellen IV, V und VI.

Den Untersuchungen und Versuchen, deren Ergebnisse auf den Tabellen IV, V und VI mitgeteilt sind, liegen folgende Ausgangsprodukte zu Grunde:

- 1.) Vorhyabstreifer aus der normalen Pölitzer Produktion, Punktprobe von Ende Januar 1944. B-Mittelöl AP 56
- 2.) Abstreifer der 8376-5058 Kammern 1,6,7 und 8 in Pölitze Sammelprodukt aus Tagesproben aus dem Zeitraum Nov. 1943 bis März 1944, FaB HWP 4356 B-Mittelöl AP 58,5
- 3.) Abstreifer der reinen 8376-Kammer 5 in Pölitze Sammelprodukt aus Tagesproben aus dem Zeitraum Nov. 1943 bis März 1944, FaB HWP 5105 B-Mittelöl AP 60,5

Die Untersuchungen und Versuche sollten vor allem Aufklärung über spezifische Unterschiede in Analyse und hydriermäßigem Verhalten zwischen den Abstreifern der 8376/5058-Kammern und der reinen 8376-Kammern erbringen.

A. Diskussion zu Tabellen IV und IVa

Obgleich bei der reinen 8376-Kammer etwas höher aufhydriert wurde (B-Mittelöl-AP!) als bei den Kammern mit nachgeschaltetem 5058, enthält der Abstreifer der Kammern mit nachgeschaltetem 5058 wesentlich mehr Benzin (26,5%) als der Abstreifer der reinen 8376-Kammer (19,5%). Dies besagt, daß der nachgeschaltete 5058 deutlich spaltet, obwohl er bewußt bei sehr tiefer Temperatur gefahren wird. Wie danach zu erwarten, enthält das Benzin von den 8376-5058-Kammern auch ein wenig mehr Paraffine als das Benzin der reinen 8376-Kammern. Da aber bei der reinen 8376-Kammer etwas höher aufhydriert wurde, enthält dieses weniger Aromaten (3% in der Summe der ringförmigen Verbindungen gegenüber 10% bei nachgeschaltetem 5058).

*cyclic*

Diese beiden Effekte gleichen sich anscheinend in der Oktanzahl gerade aus, sodaß hier keine Unterschiede festgestellt werden konnten.

~~Im Raffinationsgrad der B-Mittelöle sind praktisch auch keine Unterschiede zu sehen. Der beinahe noch innerhalb der Fehlergrenze liegende Unterschied zwischen den Basenzahlen der beiden Produkte liegt im gleichen Sinn wie der Aufhydrierungsgrad. Hinsichtlich des Siedeendpunktes der B-Mittelöle hätte man erwarten können, daß diese beim nachgeschalteten 5058 etwas tiefer liegen würden. Die Analysen geben aber keinen Hinweis auf einen solchen Effekt. Hin- gegen kommt in der Siedekurve zum Ausdruck, daß der 8376-5058-Abstreifer oben "dünnere" ist als der 8376-Abstreifer. Dies gilt besonders für die Fraktionen über 250°.~~

Die Anilinpunktskurven des 8376-5058 und des 8376-Abstreifers sind einander ziemlich ähnlich. Die Unterschiede liegen in der erwarteten Richtung, nämlich, daß bei Mitverwendung von 5058 gegenüber Verwendung von 8376 allein die oberen Fraktionen relativ besser aufhydriert werden als die unteren, d.h., daß bei Mitverwendung von 5058 die AP-Kurve steiler verläuft als bei Verwendung von reinem 8376.

#### B. Diskussion zu Tabelle V.

In Benzinierbarkeit der beiden B-Mittelöle sowie Ausbeute und Qualität der daraus hergestellten 6434-Benzine liegen keine Unterschiede vor. Im 6434-C-Mittelöl ist der höhere Aufhydrierungsgrad bei der reinen 8376-Kammer noch zu erkennen, im 6434-Benzin jedoch nicht mehr. Die geringen Unterschiede in den Oktanzahlen dürften auf kleine Verschiedenheiten in den Siedekurven zurückzuführen sein, sofern sie überhaupt außerhalb der Bestimmungsfehlergrenze liegen.

#### C. Diskussion zu Tabelle VI.

Die Spaltwirkung des nachgeschalteten 5058 kommt deutlich im Mischungsverhältnis Vorhydrier-:6434-Benzin zum Ausdruck. Bei reinem 8376 in der Vorhydrierung enthält das Fertigbenzin 21, bei 8376/5058 29% Vorhydrierbenzin. Da das Vorhydrierbenzin aber schlechtere Klopfzahlen als das 6434-Benzin hat, muß sich daraus auch bei jeweils gleichen Klopfzahlen in den Vorhydrierbenzinen und in den 6434-Benzinen bei der Mischung mit höherem Vorhy-Benzingehalt (also hier bei nachgeschaltetem 5058 in der Vorhydrierung) eine schlechtere OZ des Fertigbenzins ergeben. Dies wurde auch durch die Ergebnisse der motorischen Untersuchungen bestätigt. Wenn auch die gemessenen Unterschiede noch beinahe in die Messfehlergrenze fallen, so ist doch bezeichnend, daß alle gefundenen Unterschiede in der diskutierten Richtung liegen.

TABLE I.

T-384

Tabelle I

From Hydrogenation Works  
B-Produkt aus den Hydrierwerken

(Vapor phase-106)

Lu. Designation  
Date Recd. at Lu.

Werk-Works	Scholver	Gelsenberg	Wesseling	Leuna	Brün	Brün	PG.
Ing. Dat. Lu.	2.2.44	3.1.44	15.3.44	23.2.44	27.8.43	9.3.44	2.244
Bezeichnung Lu	P 1422	P 1596	P 1508	P 1521	P 1539	P 1589	P 1475
spez. Gewicht	0,830	0,817	0,827	0,814	0,812	0,800	0,811
A.P. Spec. Grav	43,0	46,0	49,0	49,5	51,0	41,5	51,0
Initial Boil	84/00	66/00	59/00	75/00	70/00	62/00	62/00
Siedebeginn							
% - 150	29	31	27	27	26	43	31
180	42	45	36	39	41	55	42
225	69	70	56	62	66	77	69
300	-	-	89	95	93	-	95
Siedeende Boil. End	296/98	295/98	330/96	305/98	315/98	298/98	305/98
Benzin -150 <sup>0</sup> %	29,0	30,0	28,3	23,3	28,8	39,3	28,5
Mittelöl >150 <sup>0</sup> %	71,0	70,0	71,7	76,7	71,2	60,7	71,5
Benzin big	-145	-140	-145	nicht unter-sucht.	-150	-150	-145
Spec. Gew.	0,757	0,743	0,740		0,751	0,748	0,740
AP I/II	40/47	43/52	44/48		43/50	42/52	47/50
Initial Boil	72/00	56/00	52/00	Flieger-schaden	59/00	56/00	55/00
Siedebeginn							
% - 70	-	4	4		2	3	3
- 100	43	56	50		34	44	46
Siedeende Boil. End	145/99	140/99	153/98		150/98	150/99	149/99
% Paraffins	21	35	26		30	34	31
Naphthenes	69	53	68		60	54	63
Aromatics	10	11	5		9	12	5
Ungesättigte	0	1	1		1	0	1
Jodzahl-Iodine No.	0,1	0,8	0,4		5,0	0,7	0,4
ON Motor	69,5	69,5	68,0		62,5	65,0	67,5
Mo 0,12 Pb	86,0	87,5	-		82,5	85,5	85,5
Tests	gut-good	gut	gut		gut	gut	gut
Mittelöl >150 <sup>0</sup> %	0,860	0,852	0,857	0,841	0,842	0,850	0,842
Spec. Gew.	48	48,5	53,0	54,0	55,0	41,0	56,0
AP	158/00	156/00	160/00	149/00	156/00	148/00	153/00
Initial Boil							
Siedebeginn							
% - 180	9	11	7	12	10	13	11
225	44	48	38	55	44	56	48
300	95	96	85	99	93	97	94
325	-	-	98	-	-	-	-
Siedeende Boil. End	315/99	305/99	326/99	300/99	320/98	310/99	317/99
% Phenols	0,006	0,002	0,007	0,020	0,013	0,003	0,008
NAC (mg)	0,0	0,0	0,0	2,7	1,5	1,2	0,0
Benzinierbarkeit	5	12	3	5	13	10	11
Record Page-Blatt	5720	5603	5705	5572	5413	5689	5722
Temp. (MV)	19,5	19,0	19,5	19,5	18,5	20,5	19,5
Benzinierbarkeit	67	72	72	60	99	39	65

Base No.

Index of Benzination



7-384

TABLE II  
Tabelle II  
Benzinierung der B-Produkte aus den Hydrierwerken.

Works	Scholven	Colsenberg	Wesseling	Leuna	Brück	Brück	Witt
<i>Feed</i> Produkt Mittelöl > 150 aus H-Dil	P 1422	P 1596	P 1508	P 1521	1589 v. 27.8.43	P 1589 v. 9.3.44	F 1475
AP	48,0	48,5	53,0	54,0	55,0	41,0	56,0
Phenole	0,006	0,002	0,007	0,020	0,013	0,003	0,008
Basenzahl Number	0,0	0,0	0,0	2,7	1,5	1,2	0,0
Siedeende-Boil. End	315	305	326	300	320	310	317
Temperature c.c.p.p.	19,5	19,0	19,5	19,5	18,5	20,5	19,5
Spez. Gew. Abstr.	0,744	0,755	0,738	0,746	0,742	0,754	0,740
% BI-150 in Abstr.	67	62	72	60	69	56	65
Benzinierbarkeit Index of Refraction	67	72	72	60	99	39	65
% BI in Abstr. stabilisiert	60/145	50/140	62/145	52/145	62/145	46/145	61/145
BI-Leistung	0,82	0,70	0,84	0,72	0,85	0,62	0,83
Vergasung-Gasific.	22	22	24	22%	17,5	-	23
Benzin: Spez. Gew. AP I/II	0,729 53/55	0,734 51/54	0,726 53/55	nicht unter- sucht.	0,728 52/57	0,724 52/57	0,722 54/55
Initial Boil Siedebeginn	55/00	63/00	54/00	Fliegen- schaden	58/00	54/00	55/00
% - 70	6	2	6		8	10	5
% - 100	55	55	57		55	56	60
Siedeende-Boil. End	145/99	140/98	147/99		145/98	146/98	149/99
% Paraffins	48	44	48		52	51	48
% Naphthenes	48	53	49		41	42	49
% Aromatics	3	3	3		6	6	2
% Ungesättigte	1	0	1		1	1	1
Jodzahl iodine No.	0,3	0,9	0,4		0,6	0,4	0,2
ON Motor	73,5	73,0	72,5		71,5	72,5	72,5
Mo 0,12 Pb	90,0	89,5	-		89,0	90,0	90,0
Tests	gut-good	gut	gut		gut	gut	gut
C-Mittelöl: Spez. Gewicht	0,819	0,814	0,806	0,814	0,808	0,820	0,810
AP	53	52	52,5	57	55	51	57
Siedeende-Boil. End	278/99	250/99	265/99	-	294/99	300/99	284/99
Ofen-Converter	5	12	3	5	13	10	11
Blatt-Record Page	5720	5603	5705	5572	5413	5689	5722

**TABLE III**  
 (Tabelle III)  
 Properties of ~~Distillated Gasolines~~ from B-products from Hydro-works.  
 Eigenschaften der Mischbenzine (~~Verhy-Hywork = 6434 Bl~~) aus  
 B-Produkten aus den Hydrierwerken.  
 (Prehy)

Works	Scholven	Gelsenberg	Wesse-ling	Leuna	Brück (27.8.43)	Brück (9.3.40)	Pölitz
Mixtura Mischung: Prehy-Gasol.	35	35	33	28	32	45	35
Parts Teile Verhy Bl	55	65	67	72	68	55	65
Teile 6434 Bl Gasol							
Spec. Gewicht	0,737	0,737	0,728	nicht	0,735	0,736	0,728
AP I/II	49/52	49/53	51/54	unter-	49/55	48/55	51/54
Critical Boil Siedebeginn	59/00	62/00	55/00	sucht.	58/00	55/00	57/00
- 70	3	2	5	(Flieger-	6	7	4
- 100	52	55	54	scha-	49	51	56
(G) Siedende Boil. End	145/99	140/99	151/98	den)	150/99	150/99	150/98
% Paraffins	38	41	41		45	43	43
% Naphthenes	57	53	54		47	47	53
% Aromatics	5	6	5		7	9	3
% Ungesättigte	0	0	1		1	1	1
Jodzahl/Iodine No.	0,2	0,5	0,4		2,0	0,5	0,5
ON Motor	74,0	72,0	72,5		69,0	69,0	71,0
Mo 0,12 Pb	89,5	89,0			86,5	88,0	88,0
For comparison: zum Vergleich:							
ON 6434 Bl Gasol.	73,5	73,0	71,5		71,5	72,5	72,5
Prehy-Gasol.	69,5	69,5	68,0		62,5	65,0	67,5
ON Verhy Bl							
Bemerkungen Remarks					Entire column calculated by mix- ture rule.	ganze Spalte nach Mischungs- regel errech- net.	

TABLE IV  
Tabelle IV

Pflanzl. B-Produkte

Produkt	C.C.P. product from	C.C.P. from	C.C.P. from
	Abstreifer vom 2.2.1944, Mischung aus allen Kammern mixture fr. all stalls	Abstreifer von 8376-5058-Kammern mern (Vab) HWP Bbl. 4356	Abstreifer von 8376-Kammer. Stall Bab HWP 5165 Bbl.
Spez. Gewicht	0,811	0,810	0,822
A.P.	51,0	54,5	57,5
Siedebeginn-Initial Boil	62/00	77/00	88/00
% - 150	31	25	18
180	42	37	30
225	69	61	50
300	95	91	89
Siedende-Boil. End	305/98	327/99	330/99
Benzin - 150° %	28,5	26,5	19,5
(Mittelöl > 150° %)	71,5	73,5	80,5
Benzin bis:	145	145	140
Spez. Gewicht	0,740	0,736	0,739
API/II	47/50	48/53	50/51
Siedebeginn Initial Boil	55/00	62/00	70/00
% - 70	3	2	-
100	46	45	43
Siedende-Boil. End	149/99	144/99	140/99
% Paraffins	31	41	36
Naphthenes	63	53	62
Aromatics	5	6	2
Ungesättigte	1	0	0
Jodzahl-Iodine No.	0,4	0,4	0,5
ON Motor	67,5	65,5	65,5
No 0,12 Pb	85,5	85,0	85,5
Tests	gut - good	gut	gut
Mittelöl > 150° : 6p ea.	0,842	0,838	0,842
A.P.	56,0	58,8	60,5
Siedebeginn-Initial Boil	153/00	161/00	150/00
% - 180	10	9	8
225	48	45	39
300	94	91	85
Siedende-Boil. End	317/99	318/98	318/98
% Phenols	0,008	0,006	0,007
HAc (mg)	0,0	1,4	0,7
benzinert Ofen	11	6	4
Record Page Blatt (MV)	5722	5710	5709
Temperatur	19,5	19,0	19,0
Benzinierbarkeit	65	71	72

Base No.

Index of Benzination

TABELLE IVa

A.P. Fraktionen der Pölitze-Produkte.

Produkt:	E.P. Kapof phase	8376-5059- Abstreifer	8376- c.c.p. Abstreifer
% Gehalt im Abstreifer und AP d. Fraktion		- c.c.p. product	
- 80°	51 -	1,5 50 - 2,0	
80 - 100°	42 -	1,5 48 - 6,5	49 - 5,0
100 - 120°	39 -	4,0 46 - 9,5	47 - 8,0
120 - 140°	38 -	3,0 48 - 8,0	50 - 6,5
140 - 160°	38 -	2,0 50 - 5,0	52 - 3,5
160 - 180°	34 -	5,5 50 - 7,5	52 - 8,0
180 - 200°	25 -	6,5 49 - 12,0	52 - 12,0
200 - 225°	13 -	13,0 51 - 13,5	54 - 14,5
225 - 250°	9 -	13,0 57 - 11,5	59 - 10,0
250 - 275°	10 -	10,0 62 - 10,5	63 - 14,5
275 - 300°	13 -	15,0 69 - 8,5	69 - 11,0
über 300°	17 -	23,0 81 - 4,5	81 - 6,0

product

% Content in c.c.p. product  
 & A.P. of Fractions.

TABLE  
 Tabell V  
 Benzination of Pölitzer B-Produkten.  
 B-M-Oil fr. c.c.p.prod. fr.

Produkt	B-Mittelöl aus Abstreifer vom 2.2.44, Mischung aus allen Kamern	B-Mittelöl aus Abstreifer der 8376-5058 Kamern (FaB HWP stalls 4356r 8bl.)	B-Mittelöl aus Abstreifer der 8376-Kammer (FaB HWP 5165)
<i>mixture fr. all stalls</i>			
Anilinpunkt	56,0	58,5	60,5
Phenols	0,008	0,006	0,007
Basenzahl-Number	0,0	1,4	0,7
Siedende-Boiling End	317	318	318
Temperature c.c.p.prod. Spez.Gewicht Abstreifer	19,5	19,0	19,0
% -150 in Abstreifer c.c.p.prod.	0,740	0,742	0,744
Benzinierbarkeit	65	59	60
Index of Benzination	65	71	72
BI in c.c.p.prod. stabil.	61/145	54/145	56/145
BI-Leistung Yield	0,83	0,72	0,77
Vergasung-Gasification	23	22	20
Benzin: Spez.Gewicht AP I/II	0,722	0,722	0,719
Siedebeginn-Initial Boil	54/55	55/57	56/57
% - 70	5	8	7
- 100	60	56	57
Siedende-Boiling End	149/99	145/99	145/99
% Paraffins	48	54	56
Naphthenes	49	44	43
Aromaten	2	2	1
Ungesättigte	1	0	0
Jodzahl-Iodine No.	0,2	0,5	0,5
ON Motor	72,5	72,0	73,0
Mo 0,12 Pb	90,0	91,5	92,0
Tests	gut-good	gut	gut
B-M-Oil: Spez.Gew. AP B.E.	0,810	0,803	0,805
	57	57	59
	284/99	246/99	275/99
Ofen-Converter	11	6	4
Blatt-Record Page	5722	5710	5709

TABLE V  
 Tabella VI  
 Properties of Blend of Gasolines Prähv.  
 Eigenschaften der Mischbenzine (Vorh. Pölitz - 6434 Lu)

*calculated from it by mixture rule.*

Ausgangsprodukt <i>Starting Material</i> <i>mixture for all stalls</i>	Abstreifer vom 2.2.44. Mischung aus allen Kam- mern	Abstreifer der 8376-5058 Kammern Pölitz HWP 4356	Abstreifer der 8376-stalls Kammern Pölitz HWP 5165
Mischung - <i>Mixture</i> <i>Parts Prähv. Gasol.</i> Teile Vorh. - B1 Teile 6434 - B1 <i>Gasol.</i>	35 65	29 71	21 79
Spez. Gewicht AP I/II	0,728 51/54	0,726 53/56	0,724 55/56
Siedebeginn <i>Initial Boil</i> % - 70	57/00 4	57/00 5	60/00 5
- 100 Siedende - <i>Boil End</i>	56 150/98	54 144/99	53 145/99
% Paraffins	43	49	58
Naphthenes	53	46	46
Aromaten	3	4	2
Unsat. <i>Unsaturated</i>	1	1	0
Jodzahl - <i>Iodine No.</i>	0,5	0,3	0,5
ON Motor	71,0	70,0	71,0
No 0,12 PD	88,0	89,0	91,0
Zum Vergleich <i>Prähv. Gasol.</i> ON Vorhydrierbenzin	67,5	65,5	65,5
ON 6434 - Benzin	72,5	72,0	73,0
Mixed Gasoline ON Mischbenzin daraus nach Mischungs- regel errechnet	70,7	70,1	71,4

*calculated from it by mixture rule.*

KCBraun  
6/11/47

Benzenation of B-Products from  
Hydrogenation Works  
By Günther, Ludwigshafen, 20 June 1944

Synopsis.

1. B-middle oil from prehydrogenation cold catchpot products from Scholven, Gelsenberg, Wesseling, Leuna and Pöhlitz, received by us from December 1943 to March 1944, were exceptionally well refined, without exception, and very well suited to benzenation. The finished gasolines, produced from the cold catchpot products by benzenation of the B-middle oils and mixture of the 6434-gasolines with the prehydrogenation gasolines, were of 87 octane quality throughout, at a boiling end point of 145° C.

2. In Brux, B-middle oil (AF 55), well suited to benzenation, was produced only in the starting period of the prehydrogenation stalls. In the meantime the activity of the prehydrogenation catalysts has deteriorated very much, so that the AP of the B-middle oil is only 41, in spite of very high temperature. To be sure, the refining is still very good, but the B-product is no longer readily benzenated. Furthermore, the prehydrogenation gasoline has such a low octane number and the quantity is so great that the finished gasoline is not of 87 octane quality at 145° C boiling end point. To produce 87 octane quality the gasoline would have to be cut off at 135-140° C.

3. Tests and experiments with cold catchpot products from the Pöhlitz prehydrogenation stalls (8376), with and without subsequent 5058, showed that differences exist purely with regard to the quantity of prehydrogenation gasoline in the cold catchpot product, but not with regard to the quality of this gasoline and the B-middle oil. The differences in the gasoline content of the prehydrogenation cold catchpot product have this effect, that with subsequent 5058 in prehydrogenation, the finished gasoline is of somewhat lower anti-knock quality than with pure 8376 prehydrogenation. No easing of the work of 6434 could be observed in our experiments by subsequent 5058 in prehydrogenation.

In the first quarter of 1944 we received prehydrogenation cold catchpot products from Scholven, Gelsenberg, Wesseling, Brux, Leuna and Pöhlitz. These were decomposed into gasoline -150°C and middle oil above 150° C. The middle oil and gasoline were analyzed, the middle oil was benzenated over 6434 and the 6434 gasoline, as well as the mixture with the prehydrogenation gasoline belonging to it, was analyzed.

From Pöhlitz we received an additional barrel each of cold catchpot product from the pure 8376 stall and the 8376-5058 stalls, besides the normal prehydrogenation cold catchpot product from production, for the examination of questions of the effectiveness of 5058 connected behind 8376.

All c.c.p. products were decomposed into gasoline and middle oil at 150° C and the middle oil run over catalyst 6434, with a thruput of 1.5 at 250 atm H<sub>2</sub> and recycling the C-middle oils, to gasoline with 55-60% to 100°C, (boiling end point 140-150° C). The experiments were made in 50 c.c. converters.

915a

Results of investigations of the c.c.p. products and the gasolines and middle oils recovered from them are given in Table I for the normal products of the plants, and in Tables IV and IVa for the Pöhlitz products. Tables II and V show the results of the benzination experiments, as well as data on the quality of 6434-gasolines. Tables III and VI show the results of investigations of the current mixture gasolines from prehydrogenation and 6434 gasoline in the proportion produced.

### I. Discussion of Tables I, II & III.

#### A. Table I.

The investigations and experiments cover 2 bituminous coal liquefaction B-middle oils (Scholven & Gelsenberg), 2 brown coal liquefaction B-middle oils (Rheintraun & Leuna), 2 brown coal tar B-middle oils (both from Brück), and a petroleum (abt. 70)-bit. coal liquefaction (abt. 30)-B-middle oil (Pöhlitz). The aniline points of the products, compared to each other, are such as would be expected from the starting materials, with the exception of Brück B-middle oil of 9.2-10.4, which must be removed from this series because of its extraordinarily low A.P. All B-middle oils, including that from Brück with the low A.P., are outstandingly well refined, phenols mostly below 0.01%, all base numbers (American) below 3.0 mg NH<sub>3</sub>/l. The products from Scholven, Gelsenberg, Wesseling, Leuna and Pöhlitz are from stalls with catalysts 8376/5058 or 5058/8376, which have been in operation for some time, over 2 years, in part, and in which the catalyst activity has not yet deteriorated for all practical purposes. The Brück oils are also from 8376-5058 stalls. The product of the 27.8.1943 is from the starting up period, but was produced at already normal throughput. The middle oil from it has an A.P. of 55. In the course of the following 7 months the activity of the prehydrogenation catalyst in Brück dropped very much, so that in February 1944 only B-middle oil with an A.P. of 41 was obtained, in spite of a considerable increase in temperature in the meantime.

#### B. Table II.

Table II shows that the B-middle oil from all plants, except the Brück B-middle oil at the time, are readily benzinated. The index of benzination varies between 60 and 72. Gasification was high in all cases, over 20%, which is possibly due to the fact that, generally speaking, too high a gasoline concentration was aimed at. All 6434-gasolines generally represent good 87 octane fuels at approximately 55% -100° C in the gasoline and a boiling end point of 145° C and with octane numbers above 72 (motor) and above 89.5 (motor + 0.12% lead).

#### C. Table III.

In the benzination of B-products from all works, except Brück, one part of prehydrogenation gasoline goes with approximately 2 parts of 6434 gasoline. Since the prehy-gasoline has poorer anti-knock properties than the 6434-gasoline, the octane numbers of the 6434-gasolines are deteriorated by the admixture of prehy-gasolines. The finished gasolines from the c.c.p. products from Scholven, Gelsenberg, Wesseling, Leuna and Pöhlitz are still of 87 octane quality, in spite of it. Only in the Brück gasoline is 87 octane quality not obtained, due to the larger quantities of prehy-gasoline and its especially low octane number at 150° C boiling end point. At a boiling end point of 135-140° C 87 octane quality will probably be obtained.

9156



II. Discussion of Tables IV, V & VI.

The investigations and experiments, the results of which are shown in Tables IV, V and VI, are based on the following starting materials:

- 1) Fresh c.c.p. products from normal Politz production, sample of the end of January 1944. B-middle oil. A.P. 56.
- 2) C.c.p. products from 8376-5058 stalls 1, 6, 7 and 8 in Politz. Product collected from daily samples in the period from Nov. 1943 to March 1944, barrel HWP-4356. B-middle oil. A.P. 58.5.
- 3) C.c.p. products from the pure 8376 stall in Politz. Product collected from daily samples in the period from Nov. 1943 to March 1944, barrel HWP-5105. B-middle oil. A.P. 60.5.

The investigations and experiments were primarily to clarify specific differences in analysis and hydrogenation behavior between the c.c.p. products from the 8376-5058 stalls and the pure 8376 stalls.

A. Tables IV and IVa.

Although hydrogenation was somewhat stronger in the pure 8376 stall than in the stalls followed by 5058, the c.c.p. product from the latter stalls contains considerably more gasoline (26.5%) than the c.c.p. product from the pure 8376 stall (19.5%). This indicates that 5058 following 8376 clearly splits, although it is deliberately run at a very low temperature. As might be expected, the gasoline from 8376-5058 stalls also contains a little more paraffins than that from the pure 8376 stalls. But since hydrogenation is somewhat stronger in the pure 8376 stall, it contains less aromatics, 3% in the combined cyclic compounds, compared to 10% with subsequent 5058. Both of these effects are apparently equalized in the octane number, so that no differences could be found here.

In the degree of refining, also, practically no differences can be found. The difference between the base numbers of the 2 products, so slight it is almost within the limits of errors, is in the same class with the degree of hydrogenation. As far as the boiling end points of the B-middle oils is concerned, one might have expected that these would be somewhat lower with the subsequent 5058. However, the analyses show no such effect. On the contrary, the boiling curve shows that the 8376-5058 c.c.p. product is thinner on top than the 8376. This is particularly true of the fractions above 250° C.

The aniline point curves of the 8376-5058 and 8376 c.c.p. products closely resemble each other. The differences, as expected, are that with the supplementary use of 5058, the upper fractions are relatively better hydrogenated than the lower, compared with using pure 8376 alone, i.e. the A.P. curve is steeper with the supplementary use of 5058 than with the pure 8376.

B. Table V.

There are no differences in the index of benzination of the 2 B-middle oils, as well as in the yield and quality of 6434 gasolines pro-

915c

duced from them. The greater degree of hydrogenation in the pure 8376 still is still recognizable in the 6434-C-middle oil, but no longer in the 6434-gasoline. The slight differences in the octane numbers might be due to small variations in the boiling curves, where they are outside of the limits of errors in the determinations at all.

C. Table VI.

The splitting effect of the supplementary 5058 is clearly expressed in the mixture proportion of prehy: 6434-gasoline. With pure 8376 in prehydrogenation the finished gasoline contains 21% prehy-gasoline, with 8376/5058 it contains 29%. Since, however, the prehy-gasoline has lower octane numbers than the 6434-gasoline, a lower octane number in the finished gasolines must result, even with equal octane numbers in the prehy- and the 6434-gasolines, in a mixture with greater prehy-gasoline content, or, in this case, with supplementary 5058 in prehydrogenation. This has also been verified in the motor tests. Even though the measured differences are still almost within the limits of errors, it is significant, that all differences found are in the direction in question.

/Etp

9/5d

TABLE 1

T-354

## B-Products from Hydrocracktion Works

Works	Scholven	Geisonberg	Wesseling	Leuna	Brix	Brix	Pollitz
Date Rec'd at Im.	2.2.44	3.1.44	15.3.44	23.12.43	27.3.43	9.3.44	2.2.44
Im. Designation	P 1422	P 1596	P 1508	P 1421	P 1588	P 1589	P 1475
Spec. Grav.	0.830	0.817	0.827	0.814	0.812	0.800	0.811
A.P.	43.0	46.0	49.0	49.5	51.0	41.5	51.0
Initial Boil	84/00	66/00	59/00	78/00	70/00	62/00	62/00
% - 150	29	31	27	27	26	43	31
180	42	45	36	39	41	55	42
225	69	70	56	62	66	77	69
300	-	-	59	95	93	-	95
Boil. End	293/98	295/98	300/96	305/98	315/98	293/98	305/98
Gasol. <150°: %	29.0	30.0	23.3	23.3	28.8	39.3	29.5
M-Oil >150°: %	71.0	70.0	77.7	76.7	71.2	60.7	71.5
Gasol. to:	-14.5	-14.0	-14.5	-	-13.0	-15.0	-14.5
Spec. Grav.	0.757	0.743	0.740	-	0.751	0.748	0.740
AP I/II	40/47	43/52	42/43	-	43/50	42/52	47/50
Initial Boil	72/00	56/00	52/00	-	59/00	56/00	55/00
% - 70	-	4	4	-	2	3	3
100	43	56	50	-	34	44	46
Boil. End	145/99	140/99	140/99	-	150/98	150/99	149/99
% Paraffins	21	35	26	-	30	34	31
Naphthenes	69	53	62	-	60	54	63
Aromatics	10	11	5	-	9	12	5
Unsaturated	0	1	1	-	1	0	1
Iodine No.	0.1	0.8	0.4	-	5.0	0.7	0.4
OH Motor	69.5	69.5	68.0	-	62.5	65.0	67.5
Mo 0.12 Pb	86.0	87.5	-	-	82.5	85.5	85.5
Tests	good	good	good	-	good	good	good
M-Oil >150°:							
Spec. Grav.	0.860	0.852	0.857	0.841	0.842	0.850	0.842
AP	48	48.5	53.0	54.0	55.0	41.0	56.0
Initial Boil	158/00	156/00	160/00	149/00	156/00	148/00	153/00
% - 180	9	11	7	12	10	13	10
225	44	48	38	55	44	56	48
300	95	96	85	93	93	97	94
325	-	-	98	-	-	-	-
Boil. End	315/99	305/99	326/99	300/99	320/98	310/99	317/99
% Phenols	0.006	0.002	0.007	0.020	0.013	0.003	0.008
Base No. (mg)	0.0	0.0	0.0	2.7	1.5	1.2	0.0
Benzinated in Conv.	5	12	3	5	13	10	11
Record Page	5720	5603	5705	5572	5413	5639	5722
Temp. (MW)	19.5	19.0	19.5	19.5	18.5	20.5	19.5
Index of Benzination	67	72	72	60	99	39	65

9/5 a

TABLE II

## Benzination of B-Products from Hydro-Works

Works	Scholarz	Solmsberg	Wesseling	Leuna	Embr	Erbr	Pölitz
Feed product M-Oil > 150°	P 1422	P 1596	# 1508	P 1521	1566 v. 27.8.43	P 1589 v. 9.3.44	P 1475
AP	48.0	48.5	55.0	54.0	55.0	41.0	56.0
Phonols	0.006	0.002	0.007	0.020	0.013	0.003	0.008
Base Number	0.0	0.0	0.0	2.7	1.5	1.2	0.0
Ecil. End	315	305	326	300	320	310	317
Temperature	19.5	19.0	19.5	19.5	18.5	20.5	19.5
Spec. Grav. c.c.p.p.	0.744	0.755	0.738	0.746	0.742	0.754	0.740
% Gasol. 150 in c.c.p.p.	67	62	72	60	69	56	65
Index of Benzination	67	72	72	60	59	39	65
% Gasol. in c.c.p.p. stabilized	60/145	50/140	62/145	52/145	62/145	46/145	61/145
Gasol.-Yield	0.52	0.70	0.84	0.72	0.85	0.62	0.83
Gasific.	22	22	24	22%	17.5	-	23
Gasol. Spec. Grav. AP I/II	0.723 53/55	0.734 51/54	0.726 53/55		0.723 52/57	0.724 52/57	0.722 54/55
Initial Boil	55/00	63/00	54/00		58/00	54/00	55/00
% - 70	3	2	6		8	10	5
% - 100	55	55	57		55	56	60
Boil. End	145/99	140/98	147/99		145/98	146/98	149/99
% Paraffins	48	44	40		52	51	48
% Naphthenes	48	53	49		41	42	49
% Aromatics	3	3	3		6	6	2
% Unsaturated	1	0	1		1	1	1
Iodine No.	0.3	0.9	0.4		0.6	0.4	0.2
ON Motor	73.5	73.0	72.5		71.5	72.5	72.5
No 0.12 Pb	90.0	89.5	"		89.0	90.0	90.0
Tests	good	good	good		good	good	good
C-M-Oil: Spec. Grav. AP	0.819 53	0.814 52	0.806 52.5	0.814 57	0.808 55	0.820 51	0.810 57
Boil. End	278/99	250/99	265/99	-	294/99	300/99	284/99
Converter Record Page	5 5720	12 5603	3 5705	5 5572	13 5413	10 5689	11 5722

915 f

TABLE III

## Properties of Blended Gasolines from B-Products from Hydro-Works

Works	Scholven	Golson- berg	Wesoo- ling	Louna	Brux (27.8.42)	Brux (9.3.44)	Pölitä
Mixture: Parts Prehy-Gasol.	35	35	33	28	32	45	35
Parts 6434-Gasol.	65	65	67	72	68	55	65
Spec. Grav.	0.737	0.737	0.728		0.735	0.736	0.728
AP I/II	49/52	49/53	51/54		49/55	48/55	51/54
Initial Boil	59/60	62/60	55/60		58/60	55/60	57/60
% - 70	3	2	5		6	7	4
- 100	52	55	54		49	51	56
Boil. End	145/99	140/99	151/98		150/99	150/99	150/98
% Paraffins	38	41	41		45	43	43
% Naphthenes	57	53	52		47	47	53
% Aromatics	5	6	3		7	9	3
% Unsaturated	0	0	1		1	1	1
Iodine No.	0.2	0.5	0.4		2.0	0.5	0.5
ON Motor	72.0	72.0	72.5		69.0	69.0	71.0
Mo 0.12 Pb	89.5	89.0	-		86.5	88.0	88.0
For Comparison: ON 6434 Gasol.	73.5	73.0	72.5		71.5	72.5	72.5
ON Prehy-Gasol.	69.5	69.5	68.0		62.5	65.0	67.5
Remarks						Entire column calculated by mix- ture rule.	

9/5 g

TABLE IV

T-384

## Folitz B-Products

Product	c.c.p.p. product of 2.2.1944, (Mercur) from all Stalls	c.c.p.p. from 8376-5051- Stalls 531. HWP 4356	c.c.p.p. from 8376-Stall Dbl. HWP 5165
Spec. Grav.	0.811	0.810	0.822
A.P.	51.0	54.5	57.5
Initial Boil	62/00	77/00	83/00
% - 150°	21	25	18
180	42	37	30
225	69	61	50
300	96	91	89
Boil. End	305/90	327/99	330/99
Gasol. - 150°:%	28.5	26.5	19.5
M-Oil > 150°:%	71.5	73.5	80.5
Gasol. Cor	145	145	140
Spec. Grav.	0.740	0.736	0.739
AP I/II	47/50	48/53	50/51
Initial Boil	55/00	62/00	70/00
% - 70	3	2	-
100	46	45	43
Boil. End	149/99	144/99	140/99
% Paraffins	31	41	36
Naphthenes	63	53	62
Aromatics	5	6	2
Unsaturated	1	0	0
Iodine No.	0.4	0.4	0.5
ON Motor	67.5	65.5	65.5
Mo 0.12 Fb	85.5	85.0	85.5
Tests	good	good	good
M-Oil > 150°: Spec. Grav.	0.842	0.838	0.842
A.P.	56.0	58.5	60.5
Initial Boil	153/00	162/00	150/00
% - 180	10	9	8
225	46	45	39
300	94	91	85
Boil. End	317/99	318/98	318/98
% Phenols	0.008	0.006	0.007
Ease No. (mg)	0.0	2.4	0.7
Benzinated in Conv.	11	6	4
Record Page	5772	5710	5709
Temp. (KV)	19.5	19.0	19.0
Index of Benzination	65	71	72

915 L

TABLE IVa

## A.F. Fractions of Ethylz Products

Product	Vapor Phase Feed	8376-5058- c.c.p. product	8376- c.c.p. product
% Content in c.c.p. product & I.P. of Fractions			
- 80°	51 - 1.5	50 - 2.0	
80 - 100°	42 - 1.5	48 - 6.5	49 - 5.0
100 - 120°	39 - 4.0	46 - 9.5	47 - 8.0
120 - 140°	38 - 3.0	48 - 8.0	50 - 6.5
140 - 160°	38 - 2.0	50 - 5.0	53 - 3.5
160 - 180°	34 - 5.5	50 - 7.5	52 - 8.0
180 - 200°	25 - 6.5	49 - 12.0	52 - 12.0
200 - 225°	13 - 13.0	51 - 13.5	54 - 14.5
225 - 250°	9 - 13.0	57 - 11.5	59 - 10.0
250 - 275°	10 - 10.0	62 - 10.5	63 - 14.5
275 - 300°	13 - 15.0	69 - 8.5	69 - 11.0
above 300°	17 - 23.0	81 - 4.5	81 - 6.0

TABLE V

T-384

## Benzination of Polaris B-Products

Product	B-M-Oil fr. c.c.p. prod. of 2.2/44, Mixture fr. all stalls	B-M-Oil fr. c.c.p. prod. fr. 8376-5058 Stalls Bld. Exp 4356	B-M-Oil fr. c.c.p. prod. fr. 8376-Stall Bld. WHP-5165
Aniline Point	56.0	58.5	60.5
Phenols	0.008	0.006	0.007
Base Number	0.0	1.4	0.7
Boiling End	317	318	318
Temperature	19.5	19.0	19.0
Spec. Grav. c.c.p. prod.	0.740	0.742	0.744
% - 150 in c.c.p. prod.	65	69	60
Index of Benzination	65	71	72
% Gasol. in c.c.p. product stabil.	61/145	54/145	56/145
Gasol.-Yield	0.83	0.72	0.77
Gasification	23	22	20
Gasol.: Spec. Grav.	0.722	0.722	0.719
AP I/II	54/55	55/57	56/57
Initial Boil	55/00	54/00	57/00
% - 70°	5	8	7
- 100	60	55	57
Boiling End	149/99	145/99	145/99
% Paraffins	43	54	56
Naphthenes	49	44	43
Aromatics	2	2	1
Unsaturated	1	0	0
Iodine No.	0.2	0.5	0.5
CN Motor	72.5	72.0	73.0
No 0.12 Fb	90.0	91.5	92.0
Tests	good	good	good
C-M-Oil: Spec. Grav.	0.810	0.803	0.805
AP	57	57	59
B.E.	284/99	246/99	275/99
Converter	11	6	4
Record Page	5722	5710	5709

915 j



TABLE VI

Properties of Blended Gasolines (Prehy. Polim. - 6434 In)

Starting Material	c.c.p. prod. of 2.2.4. Mixture fr. all stalls	c.c.p. prod. fr. 6376-5058 Stalls Bbl. HWP 4356	c.c.p. prod. fr. 8376-Stall Bbl. HWP 5165
Mixture			
Parts Prehy-Gasol.	35	29	21
Parts 6434-Gasol.	65	71	79
Spec. Grav.	0.728	0.726	0.724
AP I/II	51/54	53/56	55/56
Initial Boil	57/00	57/00	60/00
% - 70°	4	5	5
- 100	56	54	53
Boil. End	150/98	144/99	145/99
% Paraffins	43	49	52
Naphthenes	53	46	46
Aromatics	3	4	2
Unsaturated	1	1	0
Iodine No.	0.5	0.3	0.5
ON Motor	71.0	70.0	71.0
Mo 0.12 Pb	88.0	89.0	91.0
For Comparison			
ON Prehy. Gasol.	67.5	65.5	65.5
ON 6434-Gasol.	72.5	72.0	73.0
ON Mixed Gasoline calculated from it by mixture rule.	70.7	70.1	71.4

915-k

V. Ph - 107

T-367

A b s c h r i f t .

Buer-Scholven, den 26. 2. 1942. Do.-

R e i s e b e r i c h t

Über Besuch in Ludwigshafen am 24. u. 25. 2. 42.

1) Es sollte geprüft werden, ob für die Gladbecker Anlage statt 5058-6434 Gasphase bei 300 Atm nach den neuesten Gesichtspunkten eine 700 Atm Gasphase zweckmäßigerweise zu errichten sei, zumal Oberschlesien im 2ten Ausbau eine solche Gasphase vorsieht.

Für Oberschlesien wurden auf Grund von 10 l Versuchen mit Oberschlesischem Mittelöl folgende Grundlagen gegeben.

Kleinapparatur Lu mit Mittelöl allein  Kat 8239 Druck 540 Atm H <sub>2</sub>  Durchsatz = 1.1 Gasbelastg. 1500 m <sup>3</sup> /t Öl Temp. 23-24 Nv/40° Basis Bi-Leistg. -165° = 0,44 Bi-Gonz. 1. Abstreifer = 43% C-Vergasung = 13,1 %	geschätzt f. Anlage Oberschlesien mit 45 % Kobi-200 + 55 % Mittelöl.  Kat 8239 550 Atm  1.4 1500 m <sup>3</sup> + 1000 m <sup>3</sup> Kaltgas 23.5 Nv/Wärmetöng. ca. 250-300 WE/kg Bi 0,55 Gesamtlatg. incl. Kobi 50 % - 155° Bi 10.5%  Wasserstoffbedarf = 500 m <sup>3</sup> /t Bi und M. Öl-Einsatz = 550 m <sup>3</sup> /t Bi
---	---

Die Kleinversuche mit Scholvenex 40 Teile Kohlebenzin und 60 Teile Mittelöl-Mischung ergeben mit Rückführung des B-Öles folgende Daten:

Benzin -155° = $d_{15}$ = 0,762 = Anllinpunkt I = + 26.4° = Jodsahl 1.0 Dampfdr. 0.45 Aromaten 28.5 Gw.% Ungesättigte 1.0 Gw.% Naphtene 42.5 " Paraffin 28 "  Siedeverhalten -70° = 7.5% 100° = 74 150 = 92  Endpunkt 163°	OZ 74 verbl. 89 OZ          OZ 73 verbleibt mit 0.12 = OZ 91
--	---

Wazu ist die Gesamtausbeute = 89 kg Bi aus 100 kg öriger Mischung Kobi + Mittelöl, d.h. C-Vergasung 9%, Bi-Gonz. im Abstre. er 65 Vol.% bei einem Durchsatz von 1.5 bei 24 Nv/40°.

Das Mittelöl allein benziniert ergab ein Benzin folgender Qualität.

d-15 = 0,772

AP = + 17°

Jodzahl 2.0 Dämpfr. 0.45

Aromaten 37 Gw.-%

Ungesättigte 1 Gw.-%

02 77

Naphtens 37 %

Paraffin 25 %

O-Vergasung 13%

verbleibt mit 0.12 = 02 90

Zweckmäßigerweise sollte man das Kohlebenzin nicht zusammen mit dem Mittelöl benziniieren, sondern das Kohlebenzin bei 170° abschneiden und über eine 50 Atm-DHD-Kammer gleich dehydrierend raffinieren.

Roh-Kohlebenzin    dehydr. bei 26 My    dehydr. bei 38 My

d = 0.776

AP = 23.3

Siede benzin 69°

- 80°            1.5

-100°           26.5

-150°           88.5

E.P.            170    4% Vergasung  
36.5 Gw.-% Aromaten 39% Aromaten

14% Vergasung

59% Aromaten

02 79-80

verbleibt 02 89-90

} = 0V<sub>2</sub>U-Qualität

Übertragen auf Gladbeck ergeben sich folgende Änderungen:

Zu benziniieren sind im Fall VIIa = Fahrweise 35:65

Kobi-200°                    = 11.3 t/h

Mittelöl 200-325°           = 27.6 t/h

Gesamt:                    38.9 t/h

Gesamtbenzinierung von Kobl. + Mittelöl = 36.9 t/h  
 erforderliches Katvolumen 700 Atm) = 58 m<sup>3</sup>  
 bei Bi-Leistung 0.55 } 37 t = 8.3 Ofenmäntel à 7 m<sup>3</sup>  
 und 87 Gw. Gesamtausbeute } B1 = 3 Kammerysteme  
 (Dreifachöfen)

im Falle VI b = Fahrweise 50 : 50

Kobl = 11.4 t

KoMl = 18.3 t

29.7 t/h entsprechend 87% Ausbeute = 25.9 t B1

erforderliches Katvolumen = 47 m<sup>3</sup>

= 6.7 Ofenmäntel

= 3 Kammerystem = 2 x Zweifachkammern  
+ 1 x dreifach

Würde jedoch das Kohlebenzin statt bei 200° bei 170° abgeschnitten und getrennt bei 50 Atm dehydrierend raffiniert werden, so würde folgendes Bild entstehen:

statt 11.4 t -200° = 9 t -170° <sup>Vergasung</sup> 14% = 7.75 t B1 Ausbeute mit Restbenzin 170-200° = 2.4 t zum Mittelöl. 59 % Aromaten

statt 25.6 t Mittelöl } = 28 t -170-375°: Vergasg. 15% = 23.8 t B1 mit 37% Aromaten.  
2.4 t Restbenzin

Dieses Benzin läßt sich auch im DHD-Verfahren infolge seines großen Naphtengehaltes bei milden Bedingungen ohne große Verluste auf einen Aromatengehalt von mindestens 55-60 % bringen.

a) erforderlich bei Belastung 0.3 für Dehydr. = 30 m<sup>3</sup> Katvolumen  
= 1 DHD-System

b) " für Mittelölbrenzinierung 0.44 = 54 m<sup>3</sup> Katvolumen  
= 2 ... Systemen  
= 1 .. "

Auf jeden Fall werden 3 x 700 Atm Kammern benötigt, statt bei 505B-6434 Kombination mindestens 4, wahrscheinlich 5 Kammern bei 300 Atm.

Oberschlesien errechnete sich einen Geldmehraufwand von ca. RM 3.5 Mill. bei 700 Atm gegen 300 Atm Gasphase aus, die durch die geringere Vergasung trotz höherem Aromatengehalt in 1 Jahr eingespart werden.

B1-Ausbeute bei 300 Atm, aus 30 t B1 + M1 x 82% = 24.6 Stute = 197 000 Jato (Aromaten 10-15 %)

B1-Ausbeute bei 700 Atm aus 30 t B1 + M1 x 87% = 26.1 Stute = 209 000 Jato (Aromaten 25-30 %)

Mehrausbeute von ca. 12 000 Jato x RM 400.- = ca. RM. 5.000.000.-

Außerdem ist die Wasserstoffersparnis bei 700 Atm Gasphase beträchtlich

Bei den Wasserstoffmengen gemäß unserem Fließschema Ma G 1-2 H8

bestehen insofern Differenzen, <sup>x</sup> als die I.G. bei VIa Sumpphase 91 000 m<sup>3</sup>/Std. rechnet statt 108 000 m<sup>3</sup>

" " Gasphase 24 000 m<sup>3</sup>/h rechnet statt 29 000 m<sup>3</sup>

bei VIb Sumpphase 85 000 m<sup>3</sup>/h rechnet statt 100 000 m<sup>3</sup>

" VIb Gasphase 18 500 m<sup>3</sup>/h rechnet statt 22 500 m<sup>3</sup>.

Gegenüber diesen Zahlen wird der Wasserstoffverbrauch bei der 700 Atm Gasphase

Fall VIa =  $\frac{31.0 \text{ t} \cdot 87}{82}$  32.6 t Bi • 575 m<sup>3</sup> auf 19 000 m<sup>3</sup>/h vermindert

Fall VIb =  $\frac{24.6 \cdot 87}{82}$  = 26.3 t Bi • 575 m<sup>3</sup> auf 15 500 m<sup>3</sup>/h " .

II) Durch Wegfall der 6434 Kontakte wird der Isobutananteil der Gladbecker Anlage auf etwa 50 % vermindert.

In der 700 Atm Sumpphase sind gemäß Großversuch Lu in der Vergasung nur ca. 17% C<sub>4</sub> K.W. mit ca. 10% Iso C<sub>4</sub> im Butan zu erwarten. Bei ca. 19.5 t K.W. Vergasung <sup>xx</sup> entsprechend 0,3 t/h Isobutan.

In der 700 Atm Gasphase enthält die Vergasung ca. 45 % C<sub>4</sub> Kw mit ca. 40% Iso C<sub>4</sub> im Butan bei ca. 4.3 t K.W. Vergasung <sup>xxx</sup> entspr. 0,7 t/h Isobutan.

d.h. Gesamt Isobutan = 1 t/h

nach Analyse = 8 000 Jato Isobutan

Rechnet man mit einer Gewinnungsmöglichkeit von 75 % der Gesamtbutanmengen (3.3 + 1.9 = 5.2 t • 75%) so stehen technisch für eine Alkylanlage ca. 3.9 t/h = 30 000 Jato Gesamtbutan mit einem Gehalt von ca. 6 000 Isobutan zur Verfügung. Eine Isomerisierungsanlage für ca. 9 000 t müßte das erforderliche 50:50 Verhältnis von Butan zu Isobutan einstellen.

x) zu diesen Differenzen wird die I.G. noch Stellung nehmen.

xx) gerechnet mit 80 t Reinkohleeinsatz/Std. bei 21% C-Vergasung auf 75 t abgebautes C = 15.8 t vergastetes C = 19.5 t K.W-stoffe = 3.3 t Butan und Isobutan/Std.

xxx) gerechnet mit einer mittleren Benzinerzeugung von 29 t/Std. bei 12% Ölvergasung = 4 t/Std. Öl = 4.3 t K.W., darin 1.9 t Butan u. Isobutan/h

gez.: Dr. Urban

Ø an: Herrn Dir. Dr. Pier,  
Herrn Dr. Jost,  
Herrn Obring. Schiwy.

KCBraun  
5-22-47

700 or 300 Atm. in the Vapor Phase  
at Gladbeck

By Dr. Urban, Buer-Scholven, 26 February 1942

1) The question was raised, whether it was better to use 700 atm. in the 5058-6434 vapor phase at Gladbeck, instead of 300 atm., since Blechhammer proposes to use 700 atm. in the vapor phase for its second plant extension.

The following figures serve as a basis for Blechhammer, based on 10 liter experiments with Upper Silesian middle oil.

Small Apparatus at Lu with M1-Oil alone.	Estimated for Blechhammer with 45% coal gasoline - 200° C and 55% M1-Oil
Catalyst, \$239	\$239
Pressure, 540 atm H <sub>2</sub>	550 atm
Thruput, 1.1	1.4
Gas load, 1500 m <sup>3</sup> /t oil	1500 m <sup>3</sup> + 1000 m <sup>3</sup> cold gas
Temp, 23-24 mV/40° basis	23.5 mV/heat of reaction abt. 250-300 Kcal/kg
Gasol. yield - 165° C = 0.44	0.55 total yield, incl. coal gasol.
Gasol. Concentr. in C. Catchpot = 43%	50% - 155° C gasoline
C-gasification = 13.7%	10.5%
O.N. 74, with Pb 89.	H <sub>2</sub> reqmt = 500 m <sup>3</sup> /t gasol. & M1-Oil input = 550 m <sup>3</sup> /t gasol.

The small experiments with Scholven 40 part coal gasoline and 60 part middle oil mixture gave the following results with recycling of the B-oil:

Gasoline - 155° C

Density @ 15° C = 0.762  
Aniline Point I = +26.4° C  
Iodine Number = 1.0  
Vapor Pressure = 0.45  
Aromatics = 28.5%/wt.  
Unsaturated = 1.0%/wt.

919a

Naphthenes = 42.5%/wt.  
 Paraffin = 28%/wt.  
 Octane Number = 75, (with 0.12 Pb = 91)  
 Boiling - 70°C = 7.5%  
           "    100 = 74%  
           "    150 = 92%  
 End Point = 163°C.

The total yield = 89 kg gasoline from 100 kg of above mixture of coal gasoline and middle oil, i.e. C-gasification = 9%, gasoline concentration in cold catch pot = 65%/vol. with a thruput of 1.5 @ 24 mV/40°.

Middle oil benzinated alone gave a gasoline of the following quality:

Spec. Grav. @ 15° C = 0.772  
 Aniline Point = +17° C  
 Iodine Number = 2.0  
 Vapor Pressure = 0.45  
 Aromatics = 37%/wt.  
 Unsaturated = 1%/wt.  
 Naphthene = 37%  
 Paraffin = 25%  
 C-gasification = 13%  
 Octane Number = 77 (with 0.12 Pb = 90)

Properly, the coal gasoline should not be benzinated together with the middle oil, but cut off at 170° C and then refined in a 50 atm DHD stall.

Raw Coal Gasoline	DHD @ 26 mV	DHD @ 28 mV
Spec.G. = 0.776 A.P. = 23.3 Initial boil = 69°C -80°C, 1.5% -100, 26.5 -150, 88.5 E.P. = 170°C Aromatics = 36.5%/wt	4% gasification 3% aromatics	14% gasification 5% aromatics O.N. 79-80, with Pb.89-90 = CV2b quality.

When applied to Gladbeck, the following changes result:

To be benzinated in Case VIa	= Oper. Meth. 35:65,
Coal gasoline - 200°C	= 11.3 t/h
Middle oil 200-325°C	= 25.6 t/h

Total = 36.9 t/h

Required catalyst volume, 700 atm	= 58 m <sup>3</sup>
@ 0.55 gasoline yield	= 8.3 Converters @ 7 m <sup>3</sup>
& 87%/wt. total yield	= 3 Stalls (triple (converters))

719 &

Naphthenes = 42.5%/wt.  
 Paraffin = 28%/wt.  
 Octane Number = 75, (with 0.12 Pb = 91)  
 Boiling - 70°C = 7.5%  
       "      100 = 74%  
       "      150 = 92%  
 End Point = 163°C.

The total yield = 89 kg gasoline from 100 kg of above mixture of coal gasoline and middle oil, i.e. C-gasification = 9%, gasoline concentration in cold catch pot = 65%/vol. with a thruput of 1.5 @ 24 mV/40°.

Middle oil benzinated alone gave a gasoline of the following quality:

Spec. Grav. @ 15° C = 0.772  
 Aniline Point = + 17° C  
 Iodine Number = 2.0  
 Vapor Pressure = 0.45  
 Aromatics = 37%/wt.  
 Unsaturated = 1%/wt.  
 Naphthene = 37%  
 Paraffin = 25%  
 C-gasification = 13%  
 Octane Number = 77 (with 0.12 Pb = 90)

Properly, the coal gasoline should not be benzinated together with the middle oil, but cut off at 170° C and then refined in a 50 atm DHD stall.

Raw Coal Gasoline	DHD @ 26 mV	DHD @ 28 mV
Spec.G. = 0.776 A.P. = 23.3 Initial boil = 69°C -80°C, 1.5% -100, 26.5 -150, 88.5 E.P. = 170°C Aromatics = 36.5%/wt	4% gasification 3% aromatics	14% gasification 5% aromatics O.N. 79-80, with Pb. 89-90 = CV2b quality.

When applied to Gladbeck, the following changes result:

To be benzinated in Case VIa	= Oper. Meth. 35:65.
Coal gasoline - 200°C	= 11.3 t/h
Middle oil 200-325°C	= 25.6 t/h

Total = 36.9 t/h

Required catalyst volume, 700 atm	= 58 m <sup>3</sup>
@ 0.55 gasoline yield	= 8.3 Converters @ 7 m <sup>3</sup>
& 87%/wt. total yield	= 3 Stalls (triple (converters))

919 d