

B 3 3445-30/5.01-34.

000007

Aktennotiz

Über die Besprechung mit ~~XXXXXXXXXX~~ die Vortragssitzung im grossen Saal des KWI

Verfasser: Dr. Heckel und Dipl.-Ing. Schnur
Durchdruck an: die Herren:

in Mülheim - Ruhr am 23. Okt. 1941
Anwesend:

- Prof. Martin
- Herr. Hagemann
- Herr. von Asboth
- Herr. Koesler
- Herr. Heger
- Herr. Heckel
- Dipl.-Ing. Schnur

Zeichen: Datum:

Abt. 74. Schn./Mit. 3. November 1941

Betrifft:

Vorträge der Herren Geheimrat Fischer, H. Koch und F. Pichler.

Ziele und Ergebnisse unserer Arbeiten in den letzten Jahren. (Geheimrat Fischer).

Herr Geheimrat Fischer gab einen Überblick über das Arbeitsprogramm seines Institutes.

In der Abteilung Koch wurde hauptsächlich die Aromatisierung sowie die Isolierung der einzelnen Olefine der bei der CH_2 -Synthese anfallenden Aromate behandelt und ihr Einfluss auf die Schmieröleigenschaften untersucht.

In der Abteilung Pichler wurde untersucht, wie weit sich die Synthese-Ausbeute durch Variation des CO_2 & H_2 -Verhältnisses verändert und wie weit sie einen Einfluss auf die Bildung von Olefinen besitzt. Ferner wurde der Einfluss der Temperatur und der Alkalisierung von Kontakten geprüft. Bei der CH_2 -Synthese von Kobalt-Kontakten erreicht man das Optimum der Ausbeute bei Drucken zwischen 5 und 20 atü.

Bei Ruthenium-Katalysatoren kann vorwiegend Paraffin gebildet werden. Unter anderem entstehen hier bei 130° schmelzende Paraffine.

Die Untersuchungen mit Eisenkontakt zeigten, dass das Arbeiten bei normalem Druck unwirtschaftlich ist. Die optimalen Bedingungen für Arbeiten des Eisenkontaktes erfordern erhöhten Druck und ein CO-reiches Gas, wodurch verstärkt Olefine gebildet werden.

Untersuchungen über die Stadtgaserzeugungsmöglichkeiten aus Wassergas zeigten, dass die reine Methanisierung des CO wirtschaftlich unzweckmäßig ist. Die Erzeugungskosten für flüssige Produkte und für Methan sind ungefähr gleich hoch, sodass es richtiger ist, die Stadtgaserzeugung aus Syntheserestgas vorzunehmen.

Andere Kontakte sind in Bearbeitung zur Herstellung von Aromaten und klopffesten Isoparaffinen.

Polymerisation definierter Mono-Olefine zu viskosen Ölen.

(Dr. Koch)

Aus der amerikanischen Literatur ging hervor, dass man bisher der Ansicht war, dass:

- 1.) die besten Schmieröle aus unverzweigten KW entstehen,
- 2.) die Temperaturabhängigkeit der Viskosität um so geringer ist, je grösser die Kettenlänge ist,
- 3.) je verzweigter das Molekül, desto steiler die Kurve der Temperaturabhängigkeit verläuft.

Diese Charakterisierung reicht aber zur Erklärung der Eigenschaften der Schmieröle nicht aus. Es wurden deshalb weitere Untersuchungen über Olefinstruktur und Zähigkeitsverhalten angestellt. Hierzu wurde eine größere Zahl definierter Mono-Olefine der Kogasin-Synthese von Propen bis Hepten isoliert. Sie wurden erhalten

- 1.) durch fraktionierte Destillation,
- 2.) durch Aufarbeitung nach der Mercuri-Acetat-Methode.

Die Untersuchungen zeigten, dass bestimmte Typen und zwar die unverzweigten und einfach methylierten bevorzugt erhalten werden.

Zur Schmierölpolymerisation wurde 6 % Aluminiumchlorid, bezogen auf Olefin, angewandt. Die Arbeitstemperaturen waren 0° C. Sie stiegen im Laufe der Versuche auf 15° C an. Als Verdünnungsmittel wurde n-Heptan verwendet.

Verzweigungen:

Anhand einer Tabelle wurde gezeigt, dass das verzweigte Alpha-Olefin eine nur wenig höhere Polhöhe als das unverzweigte hat, jedoch etwa die 100-fache Zähigkeit. Dieses Untersuchungsergebnis steht im Gegensatz zu den Rückschlüssen, die sich aus den bisher vorliegenden Ansichten der amerikanischen Literatur ergeben.

Kettenlänge:

Den Einfluss der Kettenlänge auf die Schmieröleigenschaften zeigte eine Tabelle. Die Polhöhe des Penten(2) betrug etwa 3,8, die des Hepten(2) etwa 2,3.

Gemische:

Es wurde untersucht, ob sich die Schmieröleigenschaften von Gemischen additiv aus den Komponenten zusammensetzen.

Anhand einer Tabelle wurde gezeigt, dass dieses für die Polhöhe recht genau zutrifft, z.B. Hexen und Hepten, während das für die Zähigkeit nur annähernd gilt.

Reaktionszeit:

Bei einer Erhöhung der Einwirkung von 6 auf 48 Stunden steigerte sich der Umsatz nur wenig und die erhaltenen Produkte änderten ihre Eigenschaften nicht.

Temperatur:

Es wurden Versuche gegenübergestellt mit Arbeitstemperaturen von 0 bis 15° C und - 40° C. Anhand des Beispiels des Isobuten wurde gezeigt, dass sich die Polhöhe von 3,52 bei 15° C auf 1,52 bei - 40° C erniedrigt und dass die Viskosität von etwa 800 auf etwa 51.000 c. St. steigt. Die Arbeitstemperatur hat also einen sehr grossen Einfluss auf den Charakter der Produkte.

Stadtgaszerzeugung in Verbindung mit der Kogasin-Synthese.
(Dr. Pichler).

Die Kombination der Stadtgaszerzeugung mit der KW-Synthese ist insbesondere für die Deckung von Spitzenbedarf von Bedeutung.

Auf Einladung des Herrn Dr. Müller wurde das KWI an den Arbeiten des Vergasungs-Unterausschusses zur Klärung der Wirtschaftlichkeitsfragen beteiligt. Im März ds. Js. wurde bereits von Herrn Dr. Pichler bei einem Vortrag die grundsätzliche Verwendungsmöglichkeit des Synthese-Restgases zur Erzeugung eines Stadtgases von 4200 bis 4500 kcal und einer Ottzahl von etwa 66 bis 100 bejaht.

Es wurde festgestellt, dass sich eine Wirtschaftlichkeit der Stadtgaszerzeugung aus Wassergas nur auf der Basis der Verbindung mit einer Synthese ergibt.

Dr. Pichler wies darauf hin, dass er im Verlauf seines Berichtes auf die Beschreibung der angewandten Katalysatoren verzichten würde.

An sich wäre es wünschenswert, wenn das Gas direkt aus der Kohle mit dem erforderlichen Heizwert gewonnen werden könnte. Die drucklose Vergasung ergibt aber kein CH_4 -reiches Gas. Die Vergasung unter Druck (nach Lurgi) bei 20 atü liefert bei der Verwendung von Braunkohle ein Gas mit 4500 kcal, das direkt als Stadtgas verwendbar ist.

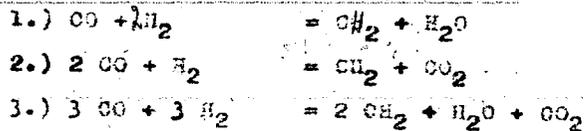
Die allgemeine Anwendung dieses Verfahrens bei der Steinkohle ist bis jetzt noch nicht möglich. Die Umwandlung des Wassergases mit etwa 2800 kcal durch teilweise Konvertierung und Methanisierung mittels Nickelkatalysatoren wurde bereits von Sabatier und Senderens beschreiben. Die Arbeiten hieran wurden häufig wieder angenommen. Ihre wirtschaftliche Verwirklichung scheiterte aber bisher. Eine einfache Überlegung zeigt, dass das Stadtgas etwa 5 Rpfl/m³ kosten wird, da gewichtsmäßig betrachtet die Methanbildung etwa ebenso teuer ist, wie die Bildung höherer KW in der Kogasin-Synthese. Bei einer Kombination der Synthese mit der Stadtgaszerzeugung übernehmen die Synthese-

3. Nov. 41

produktpreise einen Teil der Kosten, sodass die Stadtgas-
erzeugung aus Restgas dadurch wirtschaftlicher wird. Es
lässt sich insbesondere noch eine Verbilligung durch Vereinfachung der Synthese erreichen unter Verzicht auf max. Ausbeuten und unter vereinfachter Apparatenausbildung. (Gasolwäsche).

Die bisher veröffentlichten Berechnungen von Rosenthal und Ostermayer bejahen die kombinierte Möglichkeit, während Brückner in seinen Untersuchungen zu keinem positiven Ergebnis kommt. Seine Ansicht, dass Synthesegas in seiner Zusammensetzung stärkeren Schwankungen unterworfen ist, dürfte nicht zu recht bestehen, da die Synthese unter sehr gleichmäßigen Bedingungen gefahren werden muss und bei der großen Ofenzahl der in der Praxis verwendeten Einheiten eine Gewähr für die gleichmäßige Zusammensetzung des Gases gegeben ist.

Die Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches kann nach folgenden 3 Gleichungen vor sich gehen.



Die Gleichung 3.) lässt sich z.B. verwirklichen, wenn man die Synthese derart 2-stufig führt, dass in einer Stufe mit einem CO_2 -bildenden und in der anderen mit einem wasserbildendem Katalysator gearbeitet wird.

~~Die zulässigen Stickstoffgehalte für das Syntheseeinsatzgas~~
in Abhängigkeit von der Dichte und Ottzahl wurden an 2 Schaubildern für ein Stadtgas mit $H_o = 4200$ und solches mit $H_o = 4500$ kcal gezeigt. Vergleiche Zeichnung Be 0 119.

Beim Gas mit 4200 kcal darf der Stickstoffgehalt des Einsatzgases max. 4,5 % betragen. Die Ottzahl ist $\frac{100}{86}$. Die Dichte kann zwischen 0,4 und 0,5 bezogen auf Luft liegen. Beim Gas mit 4500 kcal darf der N₂-Gehalt max. nur 3,2 % betragen. Für die Dichte steht die Schwankungsbreite von 0,4 bis 0,46

zur Verfügung. Die Ottzahl liegt zwischen 82 und 100.

Der Einfluss des Methangehaltes im Syntheseeisengas wirkt sich günstig aus. Es wurden 2 Gase, a) mit 0 %, b) mit 2 % Methan gegenübergestellt.

Hierbei ergeben sich folgende Werte:

	a)	b)
Zusammensetzung des Wassergases:		
CO + H ₂	94	92
CH ₄	0	2
CO ₂	3	3
N ₂	3	3
Prozentausbeute	139 gr	136,5 gr
Gasausbeute	146 l	165 l
Wärwert dieses Gases	4790 kcal	5330 kcal
konvertiertes Wassergas (zugemischt)	37 l	91 l
<hr/>		
Stadtgasausbeute	183 l	255 l
Wärwert des Stadtgases	4450 kg	4900 kg
Stickstoffgehalt	17 %	12,8 %
Dichte, bezogen auf Luft 0,43		0,46

Die Abhängigkeit der Ausbeute an Stadtgas und flüssigen Produkten vom Methangehalt des Synthesegases wurde an Hand eines Kurvenblattes gezeigt. Vergleiche Zeichnung Nr. 0 120.

Die Gesamtzeugung an Stadtgas der Gasanstalten Deutschlands betragen 1935 2,8 Mrd. m³. Würde man das gesamte Restgas der zur Zeit laufenden Synthesewerke auf Stadtgas verarbeiten, so würde man neben den 600 000 t Produkten an 1 Mrd. m³ Stadtgas erhalten.

Zur Zeit wird in RWI insbesondere an der Weiterentwicklung der Eisenkontakte gearbeitet. Die Forschungsergebnisse hierüber sind nicht veröffentlicht, sondern nur den Interessenten mitgeteilt. Die Ausbeuten an Eisenkontakten liegen zwischen

Die Methanifizierung des aus dem Eisenkontaktsynthesegas erhaltenen Restgases bei 1.5. Kohlenwasserstoffgehalt 11,87%

80 bis 100 % der Kobaltkontaktausbeuten. Die Produkte sind wertvoller. Es werden mehr Olefine erzeugt. Im Gegensatz zu den Produkten beim Kobaltkontakt ist die C₂-Fraktion auch vertreten. N₂ und CH₄-Gehalt wirken sich gleich aus wie beim Kobaltkontakt.

Sowohl bei der Eisenkontaktsynthese als auch bei den Kobaltkontaktsynthesen hat das Restgas nach der CO₂-Wäsche noch eine zu hohe Dichte, um als Stadtgas direkt verwendet werden zu können. Es ist in beiden Fällen eine Konvertierung notwendig, wodurch ein weitgehend entgiftetes Stadtgas anfällt. Ist im Restgas neben CO + H₂ vorhanden, z.B. beim Arbeiten mit Eisenkontakt, und Wassergas mit CO : H₂ = 1 : 1, so kann der Rest von CO + H₂ zu CH₄ umgesetzt werden. Liegt der Heizwert des so gewonnenen Gases über 4500 kcal, so kann man konvertiertes Wassergas zuzischen, das im Gegensatz zum Synthesegas nur grob gereinigt zu sein braucht.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

- 1.) den Idealfall der 100 %igen Verflüssigung des im Synthesegas vorhandenen CO + H₂, wobei eine Ausbeute von 208 gr erhalten wird,
- 2.) die reine Methanisierung.

Zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt die Gesamtheit der Prozesse, die durch Wahl geeigneter Katalysatoren und Synthesbedingungen technisch verwirklicht werden können. Die Anpassungsfähigkeit der Synthese an vorhandene Bedingungen ermöglicht hierbei die Ausnutzung von nicht hochwertigen Brennstoffen.

Eine Diskussion fand im Anschluss an die Vorträge nicht statt.

Die Ausführung des Herrn Dr. Fichler brachte uns über die Stadtgaszerzeugung keinen neuen Gesichtspunkt, es wurde auch in diesem Bericht bei der Referierung der Vorträge auf eine Stellungnahme verzichtet.

2 Anlagen:

Zeichnung Be 0 119

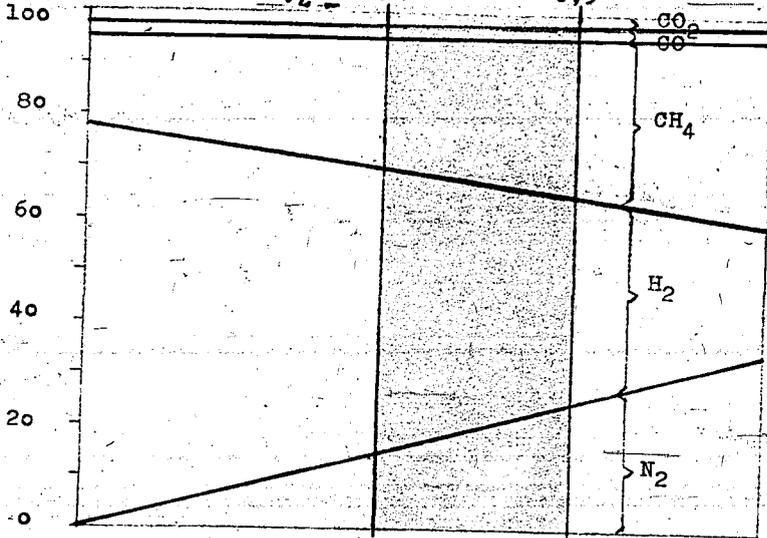
Zeichnung Be 0 120

Müller *Schmitt*

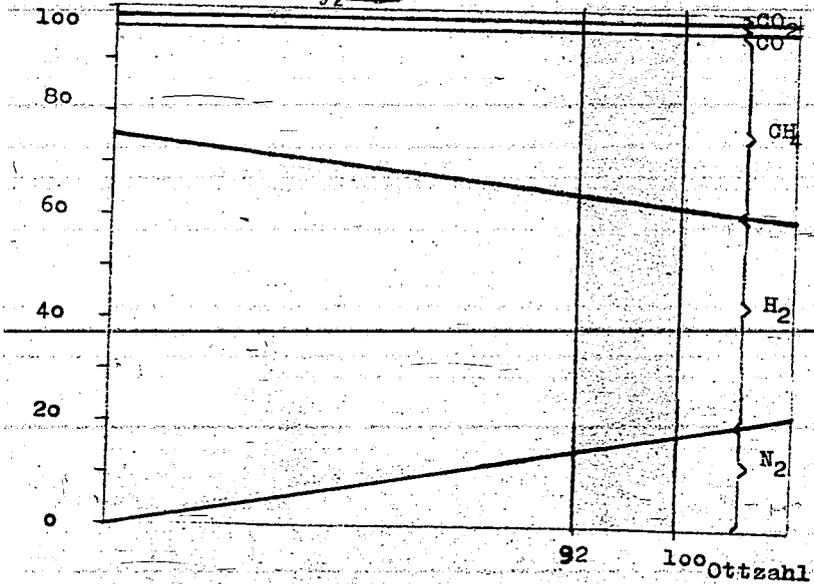
Bemerkung: gehört zur Aktennotiz vom 3. November 1941

Silber 3.11.41

Vol. % $H_o = 4.200 \text{ kcal/Nm}^3$ **000014**
 $\gamma_c = 0,4$ $0,5$



Vol. % $H_o = 4.500 \text{ kcal/Nm}^3$ Ottzahl
 $\gamma_c = 0,4$ $0,445$



Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Stadtgasausbeute und CH_4 -Gehalt des Wassergases (Prinzipskizze)	Be 0-120
		Maßstab 1:
Bemerkung: gehört zur Aktiennotiz vom 3. November 1941		<i>Silber 7/11/41</i>

000015

