

3445 - 30/5.01 - 37

000031

N i e d e r s c h r i f t

über die Besprechung in Holten am 21.8.1942.

Beginn: 15⁰⁰ Uhr; Ende: 17¹⁵ Uhr.

Anwesend: Ritter von Krupp, Hagemann von RCH, Heger von RCH.

In Erweiterung der Besprechung vom 9.6.1941 in Holten werden folgende Fragen der Olefinsynthese (Wassergaskreislauf über Kobalt-Mischkontakt) besprochen:

1. Unterschiede beider Fahrweisen „mit“ und „ohne Benzin i. Kreislaufgas“

Die bei uns in einem systematischen Versuch erzielten Ergebnisse zur Klärung dieser Frage werden bekanntgegeben:
(Vergl. Bericht Heger vom 1.11.41, Seite 7.)

Fahrweise	ohne Benzin	mit Benzin
Belastung	0,80	0,79
Temperatur °C	210	210
Kreislauf	3,0	3,0
CO + H ₂ -Umsatz	71,5	69,8
CO + H ₂ -Verfl.-Grad prakt. (einschl. Gasöl)	58,4	58,6
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	8,4	7,8
CO ₂ " " CO-	2,2	3,0
<u>Ausbeute an</u>		
flüss. PP g/Nm ³ (CO+H ₂)	120,0	118,0
Gasöl g/Nm ³ (")	12,0	11,5
Ges.-Ausbeute g/Nm ³ (CO+H ₂)	132,0	129,5
Ausbeute-Maßzahl mit Gasöl	184,6	185,5
<u>Siedelage (Widmer, ab 250°C i. Vakuum)</u>		
Gew. % Benzin - 200°C	51	51
" Öl 200 - 320°C	26 - 27	26 - 27
" Weichparaff. 320 - 460°C	15 - 16	15 - 16
" Hartparaff. oberh. 460°C	7	7
" Tafelparaff. aus 320 - 460°C	2 - 3	2 - 3
<u>Olefine "SPL"</u>		
Vol. % im Benzin - 200°C	61,8	57,4
" im Öl 200 - 320°C	46,7	46,3

Es wird ausdrücklich festgestellt, daß bei unseren Versuchen Unterschiede in der Ausbeute bzw. Vergasung und in der Siedelag. der flüss. Produkte nicht aufkamen. Der um 4 - 5 % geringere Olefingehalt im Benzin - 200°C bei der „Fahrweise mit Benzin im Kreislauf“ ist im Hinblick der Weiterverarbeitung des Produktes zu Schmieröl von außerordentlicher Bedeutung: Schmierölausbeute - Abfall und VPH-Anstieg.

Die Zusammensetzung der Gasole aus beiden Fahrweisen wird mitgeteilt: (Vergl. Bericht Heger vom 1.11.41, Seite 12.)

Fahrweise	ohne Benzin Gew. %	mit Benzin Gew. %
C_3H_6	7,8	17,5
C_3H_8	13,1	31,0
C_4H_8	58,3	28,9
C_4H_{10}	20,8	22,6

Die Erstellung einer Druck-Aktivkohle und die Einschaltung dieser Anlage in den Kreislauf ist darum notwendig.

2. Die gegebenenfalls, bedingt durch die Betriebsweise der A.K.-Anlage, im Restgas aus der Wassergaskreislaufsynthese vorhandenen Gasol- und Benzinbestandteile werden in der Konvertierung stark abgesättigt. Nach den Versuchen von Feist ist es hierbei zu Kohlenstoffabscheidung nicht gekommen.

3. Gasanalysen aus einer längeren Versuchsperiode:

Gas	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z.
Wassergas	6,4	—	0,1	38,6	47,8	0,3	6,8	—
Restgas	17,3	0,3	0,1	43,2	18,6	4,3	16,2	1,00
Krsifgas				41,7	25,3			

Vergl. Prod.-Bericht B des Berichtes Heger vom 1.11.41.)

Zur Orientierung über die Vollanalyse des Kreislaufgases wird aus einem 120-tägigen Versuchsabschnitt mitgeteilt:

Krsifgas	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z.
	14,4	0,2	0,1	42,0	27,4	2,4	13,5	1,00

wobei aber bemerkt wird, daß diese nicht zur obenstehenden Restgas-analyse gehört. (Vergl. Prod.-Bericht A des Berichtes Heger v. 1.11.41)

4. Einfluß des H_2/CO -Verhältnisses

- a.) im Frischgas,
- b.) im Kreislaufgas

auf Umsatz und Olefinbildung:

Die bei uns erzielten Ergebnisse (siehe Bericht Heger vom 11.3.42) werden zahlen- und kurvenmäßig mitgeteilt. Es wird aber besonders darauf hingewiesen, daß eben nicht nur das H_2/CO -Verhältnis für eine gutlaufende Olefinsynthese von Bedeutung ist, sondern daß zur Durchführung der Synthese und zur Bildung der gewünschten Produkte eine bestimmte Gasgeschwindigkeit, hervorgerufen durch den Kreislauf, notwendig ist.

- 5. Es werden die Anfahrversuche zur Olefinsynthese besprochen und hierbei besonders hervorgehoben, daß die mildeste Form für das Ingangkommen des Wassergaskreislaufes erforderlich ist: Anfahren mit Restgas zum Abfahren der Aktivitätsspitzen am Kontakt und Umschalten auf Wassergas bei vorangegangener Temperatursenkung bei zunächst kleiner Belastung, vorsichtiger Steigerung der Temperatur bis zum gewünschten Umsatz, nachfolgender Erhöhung von Temperatur und Belastung entsprechend den gesetzten Aufgaben; alles unter Kreislaufführung 1 + 3. (Vergl. Ofen 10, 17. Füllg.)
- 6. Es werden nacheinander die Punkte
 - a.) Einfluß des H_2O -Gehaltes im Synthesegas auf Umsatz,
 - b.) " " Inertgehaltes im " " "im allgemeinen besprochen.
- 7. Kurze Aussprache über die Bewertung der Kraftstoffe.



Ddr.: Hg.

(3)

Niederschrift über die Besprechung in Holten

am 9. Juni 1941 .

Anwesend:

Dr. Ritter	v. Krupp
Dr. Kohry	v. "
Dr. Hagenann	v. RCH
Dr. Velde	v. "
Heger	v. "

- A.) Es werden die Ergebnisse aus der Glefinsynthese, Wassergaskreislauf 1 + 3 unter MD von RCH bekanntgegeben und dann mit den Herren von Krupp eingehend besprochen.

Heger berichtet über die Ergebnisse in Ofen 10, (10. Füllung):

MD-Ofen 10 ist, wie bei RB, ein Doppelrohrföfen von 4 m Länge mit den gleichen Rohrprofilen wie bei RB. Der Wassergaskreislauf wurde so betrieben, daß nach der Ölkondensation die Restgasmenge für den Kreislaufstrom abgeseigt wurde.

Zur Anfarbeitung kam das in Betrieb der RB erzeugte feingereinigte Wassergas. Eine besondere Nachreinigung für den Versuchsbetrieb wurde nicht vorgenommen.

Der Versuchsbetrieb unterlag wie die RB stromseitig wie gassseitig den gleichen Störungen.

Der Ofen 10 hat ein Kontaktvolumen von 372 Liter .

Die Belastung ist nach dem Kontaktvolumen gemessen, d.h. eine Aufgabe von 37,2 Nm³ Wassergas, Std. heißt normal und hat die Massahl 1,00 .

Der verwendete Kontakt war ein normaler Kobalt-Nischkontakt aus der Katorfabrik der RCH.

Die Ergebnisse aus drei Versuchen mit dem Doppelrohröfen 10 waren:

a.) bei Normallast = 1,00
= 37,2 Nm³ Wassergas/Std.
Betriebszeit 83. - 116. Betr.-Tag = 33 Betr.-Tage
Temperatur 207 °C 1.ß
Ausbeute = 102 g flüss. Prod./Nm³ CO + H₂
CO + H₂-Umsatz = 61,2 %
CO + H₂-Verfl.-Grad = 58,6 % (analytisch)
CO + H₂- " " = 53,0 % (praktisch ohne Gasol)
CH₄ bez. auf CO-Umsatz = 9,3 %
CO₂ " " " " = 1,3 %

Siedelage des Gesamtproduktes:

- 200 °C = 51 Gew. %
200 - 320 " = 25 "
320 - 460 " = 17,5 "
oberh. 460 " = 6,5 "
Dichte v. Benzol - 200 °C = 0,70
" v. Öl 200 - 320 °C = 0,74 - 0,75
Ortanzahl des Benzol - 200 °C = 66 nach H.E.
Olefine SPL im Benzol - 200 °C = 61 Vol. %
" SPL im Öl 200 - 320 °C = 43 "

b.) bei 20 % Überlast = 1,20
= 44,5 Nm³ Wassergas/Std.
Betriebszeit 118. - 154. Betr.-Tag = 36 Betr.-Tage
Temperatur 220 °C 1.ß
Ausbeute = 101,3 g flüss. Prod./Nm³ CO+H₂
CO + H₂-Umsatz = 67 %
CO + H₂-Verfl.-Grad = 55,1 % (analytisch)
CO + H₂- " " = 47,8 % (prakt. ohne Gasol)
CH₄ bez. auf CO-Umsatz = 11,6 %
CO₂ " " " " = 2,9 %

Siedelage des Gesamtproduktes:

- 200 °C = 60 Gew. %
200 - 320 " = 25 "
320 - 460 " = 12 "
oberh. 460 " = 3 "

Dichte v. Benzol	- 200 °C	= 0,70
" v. Öl	200 - 320 °C	= 0,74 - 0,75
Ordnungszahl des Benzol	- 200 °C	= 66 nach H.R.
Olefine SPL i. Benzol	- 200 °C	= 58 Vol.-%
" SPL i. Öl	200 - 320 °C	= 41 "

e.) bei 20 g Unterlast = 0,80
= 29,8 Nm³ Wassergas/Std.

Ofen 10, 11. Füllung.

Kohalt-Mischkontakt aus der Katorfabrik der ROH.
Versuchsergebnis über die ersten 100 Betriebstages:

Temperatur 200 °C i. b

Ausbeute = 124 g Tilsen-Prod./Nm³ CO + H₂
CO + H₂-Umsetz = 70 %
CO + H₂-Verfl.-Grad = 52 % (prakt. ohne Gasol)

Siedelage des Gesamtproduktes:

- 200 °C = 45 - 47 Gew.-%
200 - 320 " = 25 - 27 "
320 - 460 " = 16 - 17 "
oberh. 460 " = 11,5 "

Olefine SPL im Benzol - 200 °C = 65 Vol.-%
" SPL im Öl 200 - 320 °C = 48 "

Heger betont noch einmal besonders, daß die Olefine
nach Kattwinkel mit H₂SO₄ · P₂O₅ bestimmt sind.

B.) Es wurden spezielle Fragen aus der Synthese besprochen:

1.) Einfluß der Vernetzungsfläche auf den Verflüchtigungs-
grad.

Heger zeigt eine Kurve über die bezügl. Versuche mit
Öfen, die in bezug auf das Kontaktvolumen verschieden
große Kühltischen (wasserberührt) besitzen.
Ergebnisse aus Versuchen dieser Art mit Sygas und
Wassergas im Kreislauf (Ofen 10 und 11).

2.) Einfluß der primär im Sygas vorhandenen CH_4 -Menge
inbezug auf Vergasung.

Nach Ansicht von Krupp handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion dergestalt, daß eine große CH_4 -Menge im Sygas die Methanbildung unterdrückt. Ritter glaubt diese Erklärung aus den Ausbeutesiffern von E.St. ableiten zu können.

3.) Einfluß der Anfangsaktivität
eines Kontaktes für den weiteren Verlauf der Synthese.

Hagemann berichtet über Versuche der DVA mit nur 25 % der Normallast, wobei die Temperatur mit Absicht schnell gesteigert wurde, um so 100 %ige $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ -Bildung zu bekommen. Nach einigen Tagen stellte sich die normale Verflüssigung ein, und auch das weitere Verhalten des Kontaktes war normal. Andere Werke hingegen flachen die Anfangsaktivität durch hohe Anfangsbelastungen ab.

4.) Einfluß des Benzinsuffahrens bei Kreislaufwassergas-
betrieb auf den Olefingehalt im Benzin.

Heger berichtet über entsprechende Versuche, wobei eine Absättigung des ungefahrenen Benzins bei Wassergaskreislaufbetrieb infolge des hohen CO -Partialdruckes wie bei Sygasbetrieb nicht stattfindet. In den Ausbeutesiffern wurden bei Betrieb mit und ohne Benzin im Kreislauf keine Unterschiede festgestellt.

C.) Bei Anwesenheit von Velde:

Auf Fragen von Ritter, weshalb das Weichparaffin seine obere Siedegrenze bei 460°C und nicht bei 450°C hat, berichtet Velde, daß dieser Schnitt nur des Vergleiches wegen mit früheren Untersuchungen vom Labor durchgeführt wird. Nach Velde können aber hierdurch kaum mehr als 0,5 Gew.% vom Gesamtprodukt für das Weichparaffin herauskommen. Zur Frage über HZ - Korrosionstest bestätigt Ritter die Werte von Velde.

Es werden dann nacheinander folgende Punkte besprochen:

- 1.) Kosten der Heißraffination.
- 2.) Wertmäßigkeit der Kraftstoffe,
OZ - Literheizwert - Kiloheizwert.
- 3.) Spezifisches Gewicht.
- 4.) Dampfdruck nach Reid.
- 5.) Über die Lagerbeständigkeit des Dieselsie
berichtet Velde, daß innerhalb von 2 Jahren
bei Aufenthalt in der Dunkelheit keine
Veränderung festgestellt wurde.

Inbezug auf Punkt 4.) sind alle Herren der Ansicht, daß
eine Gleichmäßigkeit in den Untersuchungsmethoden ange-
strebt werden muß.

Ddr.: Ha.

Abschrift.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

S y n t h e s e .

TW., den 18. Dezember 1940
Mo/B8.

000039

A k t e n v e r m e r k

Jy.
über die Besprechung im Hauptverwaltungsgebäude der
Frhr.Krupp A.-G. Essen, Zimmer 26 am 13. Dezember
1940, 15⁰⁰ Uhr.

Teilnehmer: Herr Dir.Dr. Hagemann (Ruhrchemie),
" Bergwerksdirektor Dr. Müller,
(Geschäftsführung TW).
" Dir. Dr. Ritter (Treibstoffwerk)
" Dir. Rauchenberger (")
" Dr. Mohry (").

Thema: Kohlenwasserstoffsynthese direkt aus Wassergas.

Herr Dir.Dr. Hagemann berichtete über Versuche in der halbttech-
nischen Anlage der Ruhrchemie, wodurch Wassergas am Co-Kontakt
zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wurde.

Versuchsbedingungen: Mitteldrucköfen, normaler Cobaltkontakt,
Kreislauf 1 + 3 .

Bei diesem Kreislauf erfolgt fast keine Dampferzeugung
mehr. Der Versuchsofen sprang bei 195^{0C} ^{an} und hat augenblicklich
nach 110 Tagen eine Temperatur von 206^{0C}. Der Gasweg liegt folgen-
dermaßen fest:

Das gereinigte Wassergas geht zum Kompressor und dann in
den Druckofen. Nach dem Verlassen des Ofens werden die flüssigen
Anteile nur grob entfernt. Danach wird der Kreislaufstrom aus dem
Endgas abgezweigt und zwischen Kompressor und Druckofen der Syn-
these wieder zugeführt. Erst nach der Abzweigung des Kreislauf-
stromes tritt das abgehende Gas in die Druckkondensation ein und
~~geht nach der Entspannung über eine Aktiv-Kohle-Anlage.~~

Nach Vermischung mit Konvertgas kann dieses Restgas in einer Normaldrucksynthese als II. Stufe weiter aufgearbeitet werden. Der letzte Teil der Normaldrucksynthese bleibt bei den folgenden Ausführungen unberücksichtigt.

Versuchsergebnisse:

Es wurde eine Kontraktion von durchschnittlich 53 % erreicht; der (CO + H₂)- Umsatz betrug 63 %. Der Verflüssigungsgrad von normal 50 - 53 % stieg von 58 - 60 %. Es wurde eine spezifische Ausbeute von 103 gr/Nm³ Nutzgas erzielt. Die Produkte zeigen zunächst einen sehr starken ^{stark} gesättigten Charakter und es fällt viel Paraffin an. In den ersten 2 - 3 Wochen fallen diese Merkmale jedoch etwas ab und dann erscheinen die Produkte in konstanter Qualität. Die Produkte sind ferner etwas mehr sauerstoffhaltig als die bei der gewöhnlichen Synthese erhaltenen. Die flüssigen Produkte sind in folgende Fraktionen gegliedert:

	Ausbeute Gew. %	Spez. Gew.	Olefin- gehalt Vol. %	Neutr. zahl	Oktan- zahl.
Fraktion bis 200°C (Benzin)	50-52	0,706	58-60	0,4	44 bzw. n.d. Heißraffination 66
Fraktion 200-320° (Dieselöl)	25	-	40	0,2	Cetanzahl 81-83
Fraktion 320-460°	17	-	-	-	-
Fraktion über 460° (Hartparaffin)	6-8	Schmelzpunkt (drehb. Therm.) ca. 83°			

Die 40 % Olefine der Dieselölfraction können in die Oxy-
synthese gegeben werden, in der sie zu 80 % verwertet werden;
der Rest von 20 % wird dann katalytisch gespalten auf C₄ und C₅
Kohlenwasserstoffe, welche der Polymerisation zugeführt werden
können.

Herr Dir. Dr. Hagemann gab folgende Analysen an:

	<u>Wassergas-</u> <u>analyse.</u>	<u>Restgas-</u> <u>analyse.</u>
CO ₂	6,0	14,3
CO	38,5	44,5
H ₂	49,0	23,4
CH ₄	0,5	3,5
N ₂	6,0	14,3

Für das Treibstoffwerk würde sich folgende Möglichkeit ergeben:

Von einer Gesamtwassergasmenge von 58850 m³/h würden 22000 m³ durch die Drucksynthese mit 66000 m³ Restgas I im Kreislauf gehen. Bei einer Kontraktion von 53 % würden ca. 10300 m³ Restgas mit dem anderen Teilstrom von 36850 m³, nachdem diese stark konvertiert worden sind, vereinigt zur Normaldrucksynthese ~~stark~~ geführt werden. Hier würden sodann schätzungsweise 53000 m³/h Sygas mit einem (CO + 2H₂)-Gehalt von 74 % für die Normaldrucksynthese, die 2-stufig zu fahren wäre, zur Verfügung stehen. Die Anwendungsmöglichkeiten für das Treibstoffwerk sollen auf Wunsch von Herrn Dir. Dr. Müller unter sehr vorsichtiger Kalkulation durchgerechnet werden.

gez. Dr. M o h r y .

Ddr.: Herrn Dir. Dr. Hagemann,
" Dr. Ritter,
" Dr. Rauchenberger,
" Dr. Mohry,
Betrieb Synthese.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Höfen

Obh.-Holten, den 24. Dezember 1940.
RCH.Abt.DVA. Hr./Wg.-

Druckversuchsanlage.

000042

Herrn Direktor Dr. H a g e m a n n .

Betr.: Berichtigung zum Aktenvermerk über
die Besprechung im Hauptverwaltungs-
gebäude der Friedr.Krupp A.G., Essen,
Zimmer 26, am 13.12.1940, 15⁰⁰ Uhr.

Zu Seite 1, letzter Abschnitt:

Das gereinigte Wassergas geht zum Kompressor und dann in den Druckofen. Nach dem Verlassen des Ofens scheidet sich der Paraffingatsch in einer Vorlage aus dem Gas und in der Druckkondensation das Kondensatöl ab. Danach wird der Kreislaufstrom aus dem Endgas abgeseigt und zwischen Kompressor und Druckofen der Synthese wieder zugeführt. Erst nach der Abseigung des Kreislaufstromes geht das abgehende Gas nach der Entspannung über eine Aktiv-Kohle-Anlage.

Zu Seite 3, Restgasanalyse:

Die Zusammensetzung des Restgases ist wie folgt:

CO ₂	13,0
CO	43,0
H ₂	28,0
CH ₄	3,0
N ₂	13,0

Die der Fa. Friedr. Krupp A.G. Essen mitgeteilte Restgasanalyse mit

14,3 CO₂ , 44,5 CO und 23,4 H₂

würde der Zusammensetzung eines Restgases entsprechen bei einem CO + H₂-Umsatz von 67,7 % .

