

Oberhausen-Haltern, den 6. 8. 1939

3446-30/5.01-6

Herrn Dr. Hehr.

In der beiliegenden Zeitschrift ist auf Seite 797 eine Veröffentlichung, die für uns Interesse hat. Die eutektische Mischung von Diphenyl und Diphenyloxyd kann als Wärmüberträger für Temperaturen, die zwischen 250 und 350°C liegen, verwendet werden. Ich bitte, doch an Hand der Veröffentlichung zu prüfen, ob nicht diese Mischung von Diphenyl und Diphenyloxyd für unsere Zischkatalysatorversuche zu verwenden ist, wobei ich den Hauptvorteil darin sehen würde, daß unter diesen Umständen die normalen Drucksyntheseapparaturen Verwendung finden können. Überlegen Sie sich bitte die Sache und dann bitte ich um Rücksprache.

Logemann

Anlage.

Kohl hat Methyl-naphthalen verwendet.
misch von 1000

Tem. Kp.	Dr. Mochel (15.8.39)	reim	glt	d
70° 250°	Diphenyl	10,00 ml	6, - 00 ml / kg	1,16
76° 288°	Diphenyloxyd	6, -	3, -	

französisch hat 12,5 m³ Wasserstoff

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Obb.-Holten, den 14.12.42
000763 Abt. DTA. Hr./Bal.

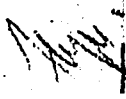
Herrn Dir. Dr. H e g e m a n n.

Betr.: Olefinsynthese unter Normaldruck mit inertreichem Gas in
Geraden Durchgang.

Beiliegend erhalten Sie die gewünschten Daten über den bei uns durchgeführten Versuch in der Normaldrucksynthese. Der Versuch wurde in einem typgerechten Lamellen-Ofen durchgeführt.

Die Belastung lag bezogen auf Vol. bei 1,45 und entspricht so einer Belastung von 1.800 Nm³ Sygas II pro Großofen. Bei Einsatz von 32.400 Nm³ Sygas-II/Stde. sind demnach 18 ND-Öfen erforderlich.

Die Lebensdauer des Kontaktes wird bei dieser Fahrweise nach unserem Versuch voraussichtlich geringer sein, als diese bei Anwendung von Synthesegas mit $H_2/CO = 2,0$ in der ND-Synthese ist. Immerhin ist es aber auf diese Weise möglich, jährlich 650 t Öl-Olefine, d.h. rd. 10 % der Menge aus der Wassergaskreislauf-Synthese unter Mitteldruck in 1. Stufe mehr zu erzeugen.



Druckversuchsanlage				Verwendetes von 13./14.3. = 8.4. 192							
000764											
Olen-Nr. 9 Füllung: 4 Co-f-halt 30,2 kg				Betriebsstunden 148.-749. Gesdruck 0,12 atü Temperatur 191 -197,4 192 1,6 196 °C							
Sy-W-Gas Nm' " " " " " " " 63,8 Nm'/h				Restgas - Nm' " 45,6 Nm'/h Kreislaufgas - Nm' Kreislauf -							
Belastung 2,12				Nm' / kg.h 1,45				Nm'/Norm.-Vol., h			
Analysen: CO ₂ C _m H _n O ₂ CO H ₂ CH ₄ N ₂ C-2 N ₂ -F Übergewicht											
Sygas	24,4	0,1	0,1	22,8	34,4	5,2	13,0	1,00	+)		
Restgas	35,4	0,4	-	17,8	18,5	9,4	18,5	1,05			
Gesamt-Inerte (Idealgas) 42,8 %				H ₂ :CO im Sygas 1,51				H ₂ :CO im Restgas 1,04			
Verbrauch von H ₂ :CO 2,08				Kontraktion nach Menge 28,5 %				" " N ₂ 29,6 %			
				" " CO ₂ - %				Durchschnittliche Kontraktion 29,5 %			
umgesetzt				% CO 45,2				% H ₂ 62,2			
verflüssigt								% CO+H ₂ 55,4			
Verfl.-Grad A											
" " P								44,6			
CH ₄ + C _m H _n 13,7				CO ₂ 5,5				bezogen auf CO-Umsatz			
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch kg %						SB 60°C 13 Gew.-% °C					
Öl-Kondensat %						60 - 200°C 55 " %					
A.-K. Benzin %						200 - 320°C 23 " %					
Flüssige Prod. 100 %						> 320°C 9 " %					
Sywasser kg = × flüss. Produkte						Olefine Vol. %					
						- 200 53,6; 200-320 22,5					
Ausbeute											
Flüssige Prod.	44,7	g/Nm ³ Sygas	78,2	g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)	g/Nm ³ Idealgas						
Gasol	13,2	" "	23,0	" "	" "						
Gesamt-Produkt	57,9	" "	101,2	" "	" "						
Sywasser		" "		" "	" "						
Bemerkungen:											
Olefingehalt SPL 1. Tiefk. - 60°C = 63 Vol. %											
" SPL 1. Destillat - 60 - 200°C = 50 " "											
+) Die Sygaszusammensetzung wurde durch Mischen von Restgas KW, ND-Sygas und Wassergas erreicht. b.w.											

Einsatz = 75000 Nm³ Wassergas mit CO = 38,5 %
 H₂ = 48,5 %

300 000 Nm³ Kreislaufgas

000765

I. Stufe
 63%
 Umsatz
 ND-Olefinsynthese
 mit Wassergas
 im Kreislauf 1 → 3

225 000 Nm³ Rücklauf

34 200 Nm³ Restgas I mit CO = 44 %
 H₂ = 25 %

18 000 Nm³ Konv.

16 200 Nm³

25 400 Nm³

Konvertgas mit CO = 40 %
 CO = 2 %
 H₂ = 46 %

16 200

32 400 Nm³ Sygas II
 mit CO = 23 %
 H₂ = 35 %

9 200 Nm³ Konvertgas

II. Stufe
 16 %
 Umsatz
 ND-Olefinsynthese
 1. gerad. Durchgang
 CO+H₂ = 58 %
 H₂/CO = 1,5

22 800 Nm³ Restgas II
 mit CO = 18 %
 H₂ = 19 %

9 200 Nm³

Entsprechend dem Ergebnis
 auf der Vorderseite sind
 im Großbetrieb zu erwarten
 flüss. PP. = 12500 t/a
 Benzin - 200°C = 8500 "
 " 60 - 200°C = 6880 "
 mit 50 % Olefine = 3440 "
 Öl 200 - 320°C = 2880 "
 mit 22,5 % Olefin = 650 "

32 000 Nm³ Sygas III
 mit CO = 13,5 %
 H₂ = 27 %

III. Stufe
 11,5 %
 Umsatz
 ND-Synthese
 1. gerad. Durchgang
 zur Restaufarbeitung

Gesamt-Umsatz
 92,5 %

24 000 Nm³ Restgas III
 mit CO = 6 %
 H₂ = 12 %

März

Die Zahlen wurden im Monatsbericht 1942 mitgeteilt.

000766

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

Betr.: Einfluß des Gehaltes an Inerten und
Kohlenoxyd/Wasserstoff auf die Synthese.

Zu Ihrem Schreiben vom 20.11.1940 teile ich Ihnen mit,
daß wir diese Versuche in Ofen 2 (Kruppofen mit Sterneinsatz)
unter Mitteldruck im Kreislauf 1 + 3 durchführen wollen:

1. Versuchsfolge:

Variieren des CO/H_2 -Verhältnisses im Frischgas.

Der Ofen wird mit Restgas RB angefahren und nach 5 Betriebstagen
auf den Betrieb

- a.) mit Sygas ,
- b.) " Mischgas (1 Sygas + 1 Wassergas) ,
- c.) " Wassergas

umgestellt.

Die Verschiebung des Kohlenoxyd/Wasserstoffgehaltes von
1,26 über 1,55 bis 2,0 läßt dann die Verschiebung der Olefin-
bildung in den flüssigen-Produkten, die Vergasung und die übrigen
charakteristischen Synthesemerkmale erkennen. Jede der Versuchs-
phasen soll zweimal 15 Tage (zur Ausschaltung des Einflusses der
Kontakalterung) betrieben werden, sodaß nach 65 - 70 Betriebs-
tagen die 1. Versuchsfolge abgeschlossen sein kann.

2. Versuchsfolge:

Variieren des Inergehaltes im Frischgas.

Der Ofen wird wie unter 1 angefahren und dann

- a.) mit Sygas + N_2 (1 + 1) ,
- b.) " Mischgas + N_2 (-1 + 1) ,
- c.) " Wassergas + N_2 (1 + 1)

betrieben.

Die einzelnen Versuchsphasen sollen zeitlich wie reihen-
folgerichtig wie unter 1 durchgeführt werden.

Hei

Bei dieser Versuchsfolge ist die Belastung bei der Auswertung der Ergebnisse besonders zu beachten.

Auch wird in diesem Zusammenhang die Möglichkeit einer weitgehenden Aufarbeitung des Restgases RB mit nur 25 % aktiven Bestandteilen bei einem Verhältnis von $CO : H_2 = 1 : 2,5$ über längere Zeit gefahren von Interesse sein.

Wir sind mit der Einrichtung des Ofen 2 für diese Versuche beschäftigt und werden Anfang Dezember die 1. Versuchsfolge aufnehmen können.

Die 2. Versuchsfolge soll dann zweckmäßig mit einem frischen Kontakt durchgeführt werden.

Nachstehend sind die für diese Versuche infrage kommenden Frischgase zusammengestellt:

Versuchsfolge	1.			2.		
	Sygas	Mischgas	W-gas	Sygas + H_2	Mischgas + H_2	W-gas + H_2
CO_2	14,0	10,3	6,7	7,0	5,2	3,3
CO	27,0	32,7	38,5	13,5	16,3	19,3
H_2	53,0	50,8	48,5	26,3	25,4	24,2
CH_4	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
N_2	5,7	5,9	6,0	52,8	53,0	3,0
$H_2 : CO$	1,96	1,55	1,26	1,96	1,55	1,26
Vol. f. Mischung	1	1 + 1	1	1+1	1+1	1+1
Inerte	20	16,5	13	60	58,3	56,5

Ddr.: Ma.

Durchschrift

Vergasung der Kontakte in der Mitteldruck-synthese.

<u>Zeit</u>	<u>Kontakt</u>	<u>CO-U.</u>	<u>Cl₂ bez. CO-U.</u>	<u>c/Sm³</u>
Okt. 37 - Jan. 38	ThO ₂ EK. 1-3mm DVA	77 %	13 %	118
Juli 38	MgO-ThO ₂ EK. 1-2mm Ofen 131 RB.	75 %	13 %	131
Okt. 38	MgO-ThO ₂ EK. 2-3mm DVA.	75 %	14 %	118
Anfang März 39 nach 1000 Betr.h	MgO-ThO ₂ 2-3mm vorr. Eisfischkorn Gesamtanlage RB.	80 %	21 %	-
April 39 7. Betr. Tag 181	MgO-ThO ₂ EK. 2-3mm gereinigte Gur Block 29	77 %	13 %	-
Mitte März 39 26 Betr. Tag	MgO-ThO ₂ EK. 2-3mm Ofen 314	75 %	15 %	-

Handwritten signature or initials

W. K. K. K. K.
Dr. / Ml.

000769

Helten, den 31. Januar 1939

Herrn Direktor K e l t i n g.

Nach Rücksprache mit Herrn Dr. Volde habe ich im folgenden die Kohlenoxyd-Bilanz der Drucksynthese (7 atü) aufgestellt

- 1.) für geraden Durchgang bei 75 %igen CO-Umsatz
- 2.) bei Kreislauf und ebenfalls 75 %igen CO-Umsatz
- 3.) bei Hochtemperatur-Kreislauf und 94 %igen CO-Umsatz.

Es handelt sich teils um Durchschnittswerte aus einem umfangreichen Versuchsmaterial (1 + 2), teils um ein einmaliges Versuchsergebnis (3) der Druckversuchsanlage.

Im einzelnen ist zu den Zahlen folgendes zu bemerken: Bei den Kreislaufversuchen (2) wurden s.Zt. die Bedingungen häufig variiert und ferner schlossen die Bilanzen hier meist mit verhältnismässig hohen Verlusten ab. Es war deshalb nicht möglich einwandfrei zu erkennen, ob hinsichtlich der Art der Gasumsetzung (Methanbildung), (Gasolzerzeugung und Verflüssigungsgrad) nennenswerte Unterschiede gegenüber der betriebweise mit geradem Durchgang bestanden. Im Gesamteindruck war die Methanbildung beim Kreislauf nicht kleiner als bei der normalen Fahrweise. Deutliche Unterschiede bestanden lediglich in der Art der Produkte, dargestellt, daß mit Kreislauf ein leichteres Produkt mit höherem Olefin-Gehalt erzielt wurde.

Unter 3.) sind die Ergebnisse des sog. Hochtemperatur-Kreislaufs aufgeführt. Hier ist unter Berücksichtigung des hohen Aufarbeitungsgrades eindeutig zu sehen, daß die Vergasung geringer ist als bei der normalen Fahrweise. Allerdings bleibt ein Bilanzloch in Höhe von 7 % des eingesetzten Kohlenoxyds, der Verlust ist mutmasslich der Gasseite zuzuschlagen.

000770

Reaktionen-Mitteilung
Verfahrenstechnik

- 2

Zohr: Abdichtung der Druckentlastung (7 at) 1.) bei 5-
 fachen Zerschlagung. 2.) bei Kreislauf. 3.) bei Hochtemperatur-Kreislauf.

Bestandteile	1		2		3
	sonstiger Durchgang		Kreislauf		Hochtemperatur- Kreislauf
Kreislauf:	0		1 - 2 - 1: 4		1:2,2
Zerschlagung	120/190°		105/105°		200°
CO-Umsatz	75 %		75 %		94 %
CO als C ₁₄ ⁺			10 - 12 %		10 %
als CO ₂			1 - 2 %		4 %
als Gasöl			bis 4 %		2 %
als fl. Prod.			57 - 60 %		71 %
Verlust			---		1 %
Verflüssigungsgrad			76 - 80 %		75 %
Ausbeuten g/Km ³ Idealgas					
Gasöl			6 - 8 g		5 g
fl. Produkte			120 - 125 g		150 g
davon:					
Benzin (bis 200°)	40 - 45		52 - 57		60 Gew. %
Öl (200-320°)	30		28 - 30		27 "
Paraffin (> 320°)	25 - 30		13 - 20		13 "
Olefine im Benzin	15 - 20		30 - 35		35 Vol. %

Bemerkungen:

Die Bezeichnung Kreislauf 1 & 2 heißt, daß auf 1 Teil Frischgas 2 Teile Restgas zurückgeführt wurden.

Das Verhältnis Methan zu Ethan betrug bei der Druckentlastung etwa 10 : 1.

Ddr. Volde

Bark

Herrn Prof. Martin.

Im Schreiben vom 20.12.41 möchte ich folgendes mitteilen:

Zu Punkt 1) Die Belastung des bei uns laufenden Ofens für die Olefinsynthese wurde bei Aufnahme der Versuche so gewählt, dass die gleiche Ofenleistung erreicht wurde, wie diese s.Zt. bei RB durch einen $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz von 92 - 93 % gegeben war. Die wichtigste Aufgabe für uns aber war in jedem Falle eine bestimmte Menge und Art von Olefinen zu erzeugen. Betrug damals die Leistung bei einer stündlichen Belastung von 600 m^3 Sygas (20 % Inerte enthaltend) je MD-Synthese-Ofen in der Stunde

$$\frac{600 \cdot 0,80 \cdot 92,5}{100} = 445 \text{ m}^3 \text{ CO}+\text{H}_2\text{-Umsatz,}$$

so sollte beim Wassergaskreislauf pro Ofen zumindest die gleiche Leistung erzielt werden.

Es wurden 2 Versuche über mehrere Monate

$$\text{a) mit } \frac{1000 \cdot 0,87 \cdot 63}{100} = 550 \text{ m}^3 \text{ CO}+\text{H}_2\text{-Umsatz}$$

$$\text{b) " } \frac{800 \cdot 0,87 \cdot 70}{100} = 487 \text{ m}^3 \text{ " "}$$

geführten, über deren Ergebnis in den Berichten vom 29.4.41 und vom 1.11.41 eingehend gesprochen wurde. Über die Vorteile bei Betrieb mit geringerer Belastung, so wie unter b, ist oft hingewiesen worden: Neben der höheren Ausbeute gegenüber a waren aus den bekannten Gründen einmal höhere Olefingehalte in den Produkten, sodann für die Weiterverarbeitung der Olefine zu Schmieröl geeigneteres Olefine erhalten worden. Jedenfalls lag die s.Zt. von uns gewählte Belastung so, dass die damalige Leistung der MD-Syntheseöfen in jedem Falle erhalten blieb.

Inzwischen hat sich nun bei RB gezeigt, dass eine Belastungserhöhung um 50 % bei der Mitteldrucksynthese zweckmässig erscheint, wodurch die Leistung eines jeden

Durchschnitt

~~Ofens ebenso entsprechend steigt; d.h. der Ofen hat z.Zt. folgende Leistung:~~

$$\frac{900 \cdot 0,60 \cdot 90}{100} = 647 \text{ m}^3 \text{ CO+H}_2\text{-Umsatz.}$$

Wollte man diese Umsatzleistung bei Durchführung der Olefinsynthese erreichen, so müsste man den Ofen mit

1140 Nm³ Wassergas/Std.

belasten.

Nach unseren bisherigen Versuchen ist es erforderlich, um zu dem gewünschten Olefingehalt in den flüss. Produkten zu kommen, den Umsetzungsgrad (% CO+H₂-Umsatz) bei 65 % zu halten.

Die Leistung eines MD-Syntheseofens beträgt dann

$$\frac{1140 \cdot 0,87 \cdot 65}{100} = 645 \text{ m}^3 \text{ CO+H}_2\text{-Umsatz,}$$

d.h. sie ist so gross, wie diese z.Zt. in den Öfen der RB bei Belastung der Öfen mit 900 m³ Synthesegas/Std. erzielt wird.

Wir haben in unserem Arbeitsprogramm einen Versuch vorgesehen, der diesen Leistungsforderungen genügen soll. Durch diese höhere Belastung, d.h. 1140 Nm³ Wassergas/Std. Ofen im Durchschnitt über 6 Monate ist dann belastungsmässig die demnächst nach Ausbau der RB zur Verfügung stehende Gasmenge mit 75000 Nm³ auf 64 - 68 MD-Syntheseöfen untergebracht. Bei diesem Versuch, der zu Beginn des kommenden Jahres angefahren wird, liegt die Belastung in den ersten Wochen über dem Mittel von 1140 Nm³ Wassergas/Ofen u. Stunde und wird im Laufe der 6-monatigen Laufzeit stufenweise so gesenkt, dass die Durchschnittsbelastung über 6 Monate bei 1140 Nm³ liegt, wobei aber in jeder Belastungsphase 65 % CO+H₂-Umsatz gehalten werden.

Zu Pzunkt 2) wäre zu sagen, dass verfahrensmässig der Paraffinanteil kaum gesteigert werden kann, mit Sicherheit schon dann nicht, wenn, wie unter 1 dargelegt, eine so hohe Leistung im Ofen erzielt werden muss.

Die für die Olefinbildung notwendige Wassergas-Kreislauf-führung unter erhöhter Temperatur lässt naturgemäss

den Paraffingehalt gegenüber der HD-Synthese in geradem Durchgang stark abfallen.

Die Versuche mit kobaltreichen Kontakten sind bei uns vorgesehen und sollen gleichzeitig als Vorversuche für den in Aussicht gestellten Synthesebetrieb mit kobaltreichen Kontakten - 2 Öfen werden bei RB nach Zuteilung der notwendigen Kobaltmengen durch die Reichsstelle mit kobaltreichen Kontakten betrieben - geföhren werden. Wenn hierdurch gegebenenfalls der Paraffingehalt auch gesteigert werden kann, so erhebt sich schon jetzt die Frage, ob Menge und Qualität der Olefine im Hinblick auf die Weiterverarbeitung besonders zu Schmieröl, erreicht werden, wie diese unter Einsatz normaler Kobaltmischkontakte zu bekommen sind.

Ddr. Hg,
A,
Roe,

000774

Herrn Dr. P o i s t .

Betr.: Neutralisationszahlen der Produkte aus der
Ölfeinsynthese, Wassergas im Kreislauf 1 + 3
unter einem Druck von 7 atü, Kobalt-Kieselkontakt.

Die Neutralisationszahlen der Produkte aus der
Wassergas-Kreislaufsynthese wurden in verschiedenen Labora-
torien festgestellt und ergaben im Mittel folgende Werte:

A.K.-Benzin	0,02 - 0,10 mg KOH/g
Ölkondensat	1,2 - 1,7 " "
Paraffingatsch	1,0 " "
Reaktionswasser	1,2 - 1,4 " "
A.K.-Wasser	0,1 - 0,15 " "
(Spüldampfkondensat der A.-Kohle)	

Bei folgendem Anfall der Produkte:

A.K.-Benzin	33 kg	} Reaktionsprodukte
Ölkondensat	50 kg	
Paraffingatsch	17 kg	
Reaktionswasser	165 kg	
A.K.-Wasser	96 kg	

errechnet man eine Neutralisationszahl für das Gesamtprodukt
von

1,18 mg KOH/g Gesamtreaktionsprodukt. (flüssig)

Ebenso wie diese Neutralisationszahl für das Gesamtprodukt
synthesebedingt Schwankungen unterlegen sein kann, ist für die
Neutralisationszahlen in den einzelnen Produkten, bedingt durch
die Fahrweise z.B. mit oder ohne Benzin im Kreislauf, eine
Verschiebung möglich, ohne daß aber hierbei die NZ für das
Gesamtprodukt sich ändert. Denn bei einem Siedende des
A.K.-Benzins von 180 - 190°C wird die NZ im A.K.-Benzin höher
liegen, als bei einem Siedende dieses Produktes von
140 - 150°C. Andererseits ist in diesem Falle die Neutrali-
sationszahl des Ölkondensats entweder kleiner oder größer.
Diese Tatsache findet eine Erklärung bei der Bestimmung der
Neutralisationszahlen in den einzelnen Benzinfractionen. So
ist z.B. die NZ im Benzindestillat bis 200°C 0,6 - 0,7,
wohingegen diese im A.K.-Benzin nur 0,02 - 0,10 beträgt.

Ddr.: Hg.