

3454-30/5.01-14

Cobalt Catalyst Recirculation

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Vergleich der Gasumsetzung von Synthesegas
und Wassergas am Kobalt- und Eisenkontakt.

Beim Arbeiten mit unserem normalen Kobalt-Kontakt und Synthesegas erweist sich im allgemeinen die Aufstellung der CO-Bilanz als ausreichend, um ein Bild der erzielten Gasumsetzung zu erhalten. Dies ändert sich beim Übergang auf Wassergas und noch mehr beim Arbeiten mit Eisenkontakten. Hier erweist es sich als erforderlich, auch dem Verbleib des Wasserstoffes nachzugehen und eine $CO + H_2$ - Bilanz aufzustellen.

In der Anlage D.V.A. Nr.65 ist eine derartige $CO + H_2$ -Bilanz aufgestellt worden für die drei folgenden in unserer Anlage durchgeführten Versuche:

- a) Normaler Kobalt-Mischkontakt und Synthesegas (Versuchsdauer 17 Tage)
- b) Kobalt-Mischkontakt auf gereinigter Kieselgur u. Wassergas (Versuchsdauer 42 Tage)
- c) Eisenkontakt (Lurgi) und Wassergas (Durchschnittsergebnis von 2 Tagen des gegenwärtig laufenden Versuches).

Es sei bei dieser Gegenüberstellung der drei Versuchsbedingungen von Fragen der Kontaktaktivität und Lebensdauer abgesehen, sondern es soll lediglich der unterschiedliche Reaktionsmechanismus beim Arbeiten mit Synthesegas und Wassergas einerseits und mit Kobalt- und Eisenkontakt andererseits verglichen werden.

Es ergibt sich dann folgendes.

Spalte 1 - 9.

Durch Arbeiten mit Wassergas wird sowohl am Kobalt - wie am Eisenkontakt die Methanbildung nicht unbeträchtlich herabgesetzt.

Am Kobalt-Kontakt wird der Sauerstoff sowohl beim Arbeiten
mit

mit Synthesegas als auch mit Wassergas fast ausschließlich als Wasser abgeführt. Zu Kohlensäure wird nur ein geringer, 4 - 8 % des umgesetzten Sauerstoffes betragender Anteil umgesetzt.

Am Eisenkontakt wird der Sauerstoff des Wassergases überwiegend (im vorliegenden Beispiel zu 54 %) zu Kohlensäure umgesetzt, jedoch entsteht auch hier noch beträchtlich Wasser.

Spalte 10.

In allen Fällen entspricht das H_2/CO - Verbrauchsverhältnis nicht demjenigen im Ausgangsgas. Dies führt infolgedessen zu einer mehr oder weniger starken Verschiebung im Restgas, die, ein gleiches ~~das~~ Verbrauchsverhältnis wie in der 1. Stufe vorausgesetzt, ohne entsprechende Auffrischung eine restlose Aufarbeitung der Komponenten nicht mehr zuläßt.

Rein rechnerisch ergibt sich (Spalte 14), daß die hier eingesetzten Kontakte, mit Synthesegas oder Wassergas betrieben, bei vollständiger CO-Aufarbeitung dieselben Ausbeuten erzielen würden.

Am Kobalt-Kontakt ist sowohl beim Arbeiten mit Synthesegas wie Wassergas der zu hohe Wasserstoffverbrauch in der 1. Stufe daran Schuld, daß das restliche Kohlenoxyd nicht mehr voll aufgearbeitet werden kann. (Das unter b aufgeführte Restgas 1. Stufe würde z.B. für die Weiterverarbeitung am Eisenkontakt geeignet sein.)

Beim Eisenkontakt wird diese Verschiebung des $CO-H_2$ - Verhältnisses im Restgas durch die zu hohe Kohlensäurebildung bzw. zu niedrige Wasserbildung verursacht. Es hinterbleibt hier ein nicht aufarbeitbarer Wasserstoffüberschuß im Restgas.

Entscheidend für die Wahl des Ausgangsgases und der Kontaktart werden folgende Gesichtspunkte sein:

1. Die Kosten des Synthesegases im Vergleich zum Wassergas.
2. Die Beschaffungsmöglichkeit und die Kosten des Kobalt - Kontaktes im Vergleich zum Eisenkontakt.
3. Die Art der herzustellenden Produkte hinsichtlich Olefingehalt und Zusammensetzung.

Ddr.: A.,

Hg.

B. C. C.

Vergleich der Gasumsetzung von Syngas u. Wassergas an Co- u. Fe-Kontakt bei 7 atü.

Gasbeladung: 1.0 N.m³ / N Vol. / Mde.
 a. b. c.

1 Kontakt	Kobalt-Misch-Kontakt 2-3 %	Kobalt-Misch-Kontakt 2-3 %	Eisenkontakt (Lurgi)
2 Gasart	Syngas	Wassergas	Wassergas
3 Ofen/Füllung	10/1	3a/1	1/2
4 ϕ Temperatur	184,4°	186,9°	257,0°
Ausgangsgas			
5 % CO	27,0	38,0	37,4
% H ₂	53,6	48,6	48,6
H ₂ :CO	1,99	1,28	1,30
6 ϕ Kontraktion	63,8	61,5	50,5
7 CO-Umsatz	79,6	86,5	72,2
CO-verflüssigt	62,9	40,6	46,0
CO-Verfl.-Grad	79,0	87,5	62,7
CH ₄ % vom CO	17,3	10,8	8,1
CO ₂ Umsatz	3,7	1,7	2,1
H ₂ -Umsatz	86,8	73,0	66,1
H ₂ -verflüssigt	27,5	20,7	28,7
H ₂ -Verfl.-Grad	31,7	42,0	49,6
CH ₄ % vom H ₂	15,7	9,9	11,8
H ₂ O Umsatz	42,8	48,1	38,3
9 CO+H ₂ -Umsatz	84,4	61,1	68,8
CO+H ₂ -verflüssigt	42,5	14,7	38,5
CO+H ₂ -Verfl.-Grad	53,8	56,9	56,0
10 H ₂ -CO-Verbr.-verhältnis	2,16	2,04	1,19
Ausbeute			
11 g/Nm ³ Ausgangsgas			
analytisch	133,2	126,5	126,0
praktisch	127,2	122,8	121,6
Restgas			
12 % CO	15,1	42,5	21,1
% H ₂	29,7	27,0	23,3
H ₂ :CO	1,81	0,64	1,58
Aufg. CO im Restgas 1)	9,1	13,2	2,1
analytisch mög.			
13 min Restgasaus- scheidung	45,5	73,0	42,7
g/Nm ³ Restgas			
14 Gesamtausbeute			
analytisch	133,2	126,5	126,0
+ 20,4		+ 20,9	+ 24,3
g/Nm ³ Ausgangsgas	153,6	147,4	150,3

D.K.A. 11/55

1) Berechnet nach dem H₂ CO-Verbrauchsverhältnis der 1. Stufe für vollständige CO-Aufarbeitung. Angenommen ist für die 2. Stufe der gleiche Verflüssigungsgrad wie in der 1. Stufe.

Druckversuchsanlage.

Betrifft: Verhalten von Eirichkorn-Mischkontakt 2 - 3 ^m/m
im Ofen 8 (2. Füllung.)

Ofen 8 war ursprünglich mit seiner 2. Füllung für den Versuch "Fahrweise von unten nach oben" bestimmt und darum in den ersten drei Tagen auch in dieser Richtung gefahren worden.

Der verwendete Kontakt, Eirichkorn-Mischkontakt 2 - 3 ^m/m, hatte folgende Zusammensetzung:

CO	28,81 %
Th O ₂	1,42 %
Mg O	2,04 %
Kgr.	54,60 %

100 CO,	4,94	Th O₂,	7,43	Mg O,	193	Kgr (direkt).
Schüttgewicht:	431					
Kobaltdichte:	124					
Staub:	0,0 %					
Abrieb:	2,07 %	nach 5 Minuten				
Reduktionswert:	50,8 %					

Infolge des hohen Schüttgewichts des Kontakts nahm der Ofen etwa 100 kg Kobalt auf, d.h. rund 40 kg Kobalt mehr als bei Normal-Mischkontakt 2 - 3 ^m/m, (Schüttgewicht etwa 280).

~~Die schon gleich in den ersten Betriebstagen festgestellte starke Vergasung ließ zunächst vermuten, dass die Fahrweise von "unten nach oben" hieran schuld sei. Der Ofen wurde deshalb nach vorhergehender Ausspülung mit N₂ und Herabminderung der Temperatur auf 143° auf die übliche Fahrweise, d.h. von "oben nach unten" umgeschaltet. Hierdurch blieb die Aufarbeitung jedoch in Hinsicht auf die Vergasung unverändert. Im Mittel wurden über die Zeit der 12 Betriebstage folgende Daten festgestellt:~~

15.2. - 1.3.1939:

Belastung:	78,5 Nm ³	Sygas/Std
	0,78 "	" /kg CO, h
	0,97 "	/ Norm. Vol.
Temperatur =	183 - 190° C	= 184° C

Kontraktion (nach N ₂)	=	43,8 %
CO - Umsatz (nutzbar)	=	63,8 %
CH ₄ + + Cn Hm vom CO-Umsatz	=	35,9 %
CO ₂ vom CO-Umsatz	=	9,7 %
Gesamtvergasung vom CO-Umsatz	=	45,6 %
CO-Verfl.-Grad nach Analysen	=	54,4 %
Verbrauchverhältnis CO : H ₂	=	1 : 1,97
praktische Ausbeute an flüssigen Produkten	=	42 g/Nm ³ Idealgas.

Diese ungewöhnlich hohe Vergasung des Eirichkorn-Mischkontaktes 2 - 3^m/m wurde auch von der Lurgi - Frankfurt (Schreiben vom 6.3.1939) festgestellt. Desgleichen zeigten auch die vom Betriebs-Labor I RB in Gemeinschaft mit uns analytisch überwachten ND- und MD- Öfen der RB, die mit Eirichkorn 2 - 3^m/m gefüllt waren, eine hohe Gesamtvergasung (siehe Bericht vom 20.3.1939).

Die Laboratoriumsprüfung des Eirichkornes unter Atmosphärendruck ergab indessen hinsichtlich der Vergasung ein ganz normales Ergebnis.

Die Frage nach der Ursache der hohen Vergasung des Eirichkornes beantwortet sich folgendermassen:

Wie festgestellt wurde, neigten sämtliche Kontakte der damaligen Produktion d.h. auch die sogenannten Normal-Kontakte in der Beobachtungszeit zu einer ungewöhnlich hohen Vergasung. Die erste Ursache der Vergasung war also eine allgemeine und bestand sehr wahrscheinlich in der verschlechterten Kieselgur.

Eine zusätzliche Rolle für die Vergasung spielte dann offenbar noch die besondere Kornform des Eirichkornes. Sei es, dass die hohe Kobaltdichte des Kontakts an sich schädlich war, oder dass die Art der Herstellung die Vergasung steigerte.

Bak

[Handwritten signature]

Vergleich von Kobalt-Thorium - und Kobalt-Mischkontakt.

1. Neigen Misch-Kontakte (in Gegenwart von Eisen) stärker zur Vergasung als Thorium-Kontakte?

Ofen 3, 1. Füllung Thorium-Kontakt 1 - 3 mm (RCH 2, 226 a) ergab im Oktober 1937 folgende Ergebnisse:

1. - 29. Tag 75 % CO-Umsatz, 122 g flüssige Produkte/Nm³ Idealgas
- 40. " 76 % CO- " " " " / " "

Ofen 3, 2. Füllung Thorium-Kontakt 1 - 3 mm (RCH 13, 436 a) ergab im Januar 1938 folgende Ergebnisse:

1. - 107 Tag 74,8 % CO-Umsatz, 116,5 g flüssige Produkte,
(das entspricht einem 77,0 %igen Umsatz des nutzbaren CO und 113,5 g bei 75 %igen Umsatz des nutzbaren CO).

Ofen 3, 3. Füllung Misch-Kontakt 2 - 3 mm (RCH 15, 200) ergab im Oktober 1938 im Druckbereich 3 - 6 atü.

24. - 31. Tag 75 % CO-Umsatz (nutzbar), 118 g flüssige Produkte.

Ofen 8, 1. Füllung (gleicher Kontakt wie in Ofen 132 der Ruhrbenzin) Thorium-Kontakt in 2 mm-Fadenkorn ergab im September 1938 folgendes Ergebnis:

1. - 36. Tag 77,3 % CO-Umsatz, 124,0 g flüssige Produkte/Nm³ Idealgas,
(das entspricht 120,5 g bei 75 %igem Umsatz).

Ergebnis:

Der Thorium-Kontakt vom Januar 1938 war nicht besser als der Misch-Kontakt vom Oktober 1938, eher arbeitete er etwas schlechter. Der Thorium-Kontakt vom September 1938 war nur unbedeutend besser als der obige Misch-Kontakt.

2. Bietet der Thorium-Kontakt gegenüber dem Misch-Kontakt sonstige Vorteile?.

Der Thorium-Kontakt ist, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht, wesentlich weicher als der Misch-Kontakt und neigt zu grösserer Staubbildung.

Dies sogar in Fadenform.

Ruhrbanzen Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Thorium-kontakt vom September 1938	Staub	Abrieb
Ofen 8 (2 mm Fadenkorn)	4,2 %	55,9 %
Misch-Kontakt vom Oktober 1938		
3. Füllung aus Ofen 3 (2-3 mm Normalkorn)	0,9 %	8,9 %.

Baki

4 Ddr.

Niederschrift über die Besprechung am 31. Oktober 1940.

Anwesend: Alberts,
Dahn,
Heger,
Neweling,
Schuff,
Tramm.

Die Versuche in der MD-Synthese mit Wassergas in Kreislauf über Kobaltkontakt zur Herstellung olefinreicher Produkte, durchgeführt in der Druckversuchsanlage, brachten bisher folgende Ergebnisse:

Mittelwerte.

Betr.-Tag	8. - 12.	39. - 44.	61. - 65.
Temperatur °C	196	199	203,4
Kontraktion	56	56	53,5
CO - Umsatz	50,0	51	48,5
H ₂ - Umsatz	77,7	78,0	75,0
CO + H ₂ -Umsatz	65,0	66,4	63,3
prakt.CO-Verfl.-Grad	82,9	78,0	77,5
Ausbeute an flüss.Prod. g/Hm ³ Nutsgas	116	109,5	105
Gew.% Bensin - 200 °C	33,2	49,6	51
" Öl 200 - 320 "	20,5	22,0	25
" Paraffin oberh.320 "	46,3	28,4	24
Vol.% Olefine im Bensin	70	58	62
" " " Öl	55	39	41

Auffallend und von besonderer Bedeutung zur Übertragung dieser Fahrweise auf die MD-Anlage der RB ist die hohe Temperatur von 196 °C in den ersten 8 - 12 Betriebstagen und 203,4 °C nach 60 Betriebstagen.

Diese

Diese Temperaturen sind aber bei Kreislaufbetrieb mit Wassergas notwendig, um den gewünschten $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von mindest. 60 % zu erreichen, mit dem bei der Zusammensetzung des Wassergases (38 % $\text{CO} + 48,5$ % H_2) rd. 40 % Öleolefine erreicht werden, die als Versuchsziel bei Beginn gesetzt waren.

Nach den sr.St., vor Aufnahme der Versuche mit Wassergas im Kreislauf gemachten Überlegungen zur Festlegung einer Basis über den $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz im Vergleich zum Sygasbetrieb wurde entsprechend dem geringeren Partialdruck an Wasserstoff eine Leistung von rd. 63 % $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz in der I. Stufe unter normaler Belastung des Ofens ermittelt; dieser Umsatz entspricht einem 75 %igen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz bei Sygasbetrieb.

Werden darum bei Belastung des Ofens mit 1000 m^3 Sygas/Std. rd. 200 m^3 CO umgesetzt, so muß ein mit Wassergas betriebener Ofen bei gleicher Belastung rd. 180 m^3 CO /Std. umsetzen.

Frühere Versuche im HL liefen bei $212 - 215$ °C.

Da aber mit dem vorhandenen Druckofen max. nur 200 °C gefahren werden kann, wurde erwogen, mit der Belastung soweit herunter zu gehen, daß der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von mindest. 60 % gehalten, aber die Temperatur von 200 °C nicht überschritten wird, wobei eine Mindestlaufzeit von 6 Monaten erreicht werden muß.

Eine Erhöhung des Gasdruckes auf 10 atü oder eine Erniedrigung des Kreislaufes auf $2,5 - 2,0$ wird nach allen Überlegungen nichts Wesentliches einbringen.

Die Verstärkung der Ofen, z.B. durch Auflegen von Bandagen, wird in Verbindung mit Mannesmann bei den zuständigen Reichsstellen in Berlin besprochen.

Diese Arbeit soll dann gegebenenfalls so durchgeführt werden, daß durch die Beschaffung von 4 neuen Ofen, die für den notwendigen Dampfdruck von rd. 25 atü gebaut sind, vier der alten Ofen dem Umbau zur Verstärkung unterzogen werden, um so keinen Produktionsausfall zu haben.