

3451 - 30 / 5.01 - 10

COBALT CATALYST REPORTS

MEDIUM PRESSURE

Herrn Dr. S c h u f f .

Betr.: Paraffingehalt im ausgebrauchten Kobalt-Mischkontakt bei der Olefinsynthese (Wassergaskreislauf), entsprechend der Anfrage vom 27.8.42.

1. Ofen 10. 10. Füllg.

Laufzeit 170 Betr.-Tage
Letzte Betr.-Temperatur 225°C.

Ofen wurde, ohne vorher extrahiert oder hydriert zu sein, in kürzester Zeit entleert.

Paraffingehalt:

Nach Schüttgewicht	100 Gew.% bez.a. Frischkontakt
" ausgebr. Menge (gewichtsmäßig)	89 " " " "
" Extraktion mit Benzol	107 " " " "

2. Ofen 10. 11. Füllg.

Laufzeit 204 Betr.-Tage
Letzte Betr.-Temperatur 225°C

Ofen wurde, ohne vorher extrahiert oder hydriert zu sein, in kürzester Zeit entleert.

Paraffingehalt:

Nach Schüttgewicht	127 Gew.% bez.a. Frischkontakt
" ausgebr. Menge (gewichtsmäßig)	125 " " " "
" Extraktion mit Benzol	103 " " " "

2. Ofen 10. 12. Füllg.

Laufzeit 94 Betr.-Tage
Letzte Betr.-Temperatur 214°C

Ofen wurde vor der Entleerung bei 225°C mit N₂H₂ behandelt, wobei aber weder flüss. Produkte ausgetragen, noch eine Aufspaltung zu CH₄ erfolgte. Die Entleerung wurde in kürzester Zeit durchgeführt.

Paraffingehalt:

Nach ausgebr. Menge (gewichtsmäßig) 119 Gew.% bez.a. Frischkontakt

Nach diesen Daten kann man sagen, daß weder der Kreislauf, noch die hohe Betr.-Temperatur eine Paraffinbeladung des Kontaktes verhindern und daß eine Behandlung mit H₂N₂, selbst bei um 11°C höher liegender Temperatur als zuletzt gefahren, zum Abbau der Paraffine am Kontakt nicht ausreicht. Eine Entparaffinierung des Kontaktes ist darum nur durch die Extraktion möglich. Extraktionsversuche wurden bei uns nicht gemacht, da die oben beschriebenen Ofenfüllungen ohne eine Behandlung zum Zwecke der Entparaffinierung ausnahmslos gut zu entleeren waren.

Obh.-Holten, den 17. April 1942.
Abt.DVA. Hr./Vg.

208

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

Betr.: Wassergaskreislauf über Kobalt-Mischkontakt.

Für die Olefinsynthese sollte in Ofen 10 (Mannesmandoppelrohr ofen) ein Wassergaskreislaufdauerversuch durchgeführt werden, bei dem die Belastung anfänglich hoch gehalten, dann aber im Laufe von 6 Monaten so gesenkt wird, daß die mittlere Belastung bei 1,17 nach Vol., d.h. 1170 Nm³ Wassergas/Großofen, Stde. beträgt.

Der im Januar aufgenommene Versuch wurde entgegen den früheren Versuchen nicht mit Restgas im Kreislauf (Ofen 10, 10., 11. u. 12. Füllg.), sondern direkt mit Wassergas im Kreislauf angefahren, wobei aber nach wenigen Tagen festgestellt wurde, daß die Vergasung ungewöhnlich stark und das H₂/CO-Verbrauchsverhältnis bis auf 1,8 und darunter abgefallen war. Neben der durch den Abfall des H₂/CO-Verbr.-Verhältnisses analytisch ausweisbaren Kohlenstoffabscheidung kam die für die Olefinsynthese erforderliche CO-Anreicherung im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas) nicht auf, wodurch eine Olefinsynthese mit den gewünschten Endprodukten unmöglich war. Der Ofen wurde abgestellt und konnte wegen der Kohlenstoffabscheidung nur schwierig entleert werden.

Eine Wiederholung dieses Versuches mit dem gleichen Kontakt (Ofen 10, 14. Füllg.) führte zu dem gleichen Ergebnis.

In beiden Fällen war ein täglich zunehmender Aktivitätsabfall festzustellen, der ohne Zweifel auf die Kohlenstoffabscheidung am Kontakt zurückzuführen war.

Der gleiche Ofen wurde dann mit dem gleichen Kontakt (Buscherhoff-Kieselgur) wie in den beiden vorhergehenden Versuchen (13. u. 14. Füllg.) gefüllt, jedoch, wie bei früheren Versuchen (Ofen 10, 10., 11. u. 12. Füllg.), mit Restgas im Kreislauf angefahren und nach 240 Betr.-Stunden auf Wassergas im Kreislauf umgestellt, wobei aber schon am ersten Betr.-Tag mit Wassergas bei Temperaturen zwischen 170 - 190°C und geringen Umsätzen von nur 31 % gemäß dem H₂/CO-Verbr.-Verhältnis und der verflüssigten H₂ und CO-Volumina Kohlenstoffabscheidung analyt. ausgewiesen wurde.

Durchschrift

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Eine weitere Erhöhung der Temperatur bis auf 194°C brachte vorübergehend einen stärkeren Umsatz, der aber, bedingt durch den stetig anwachsenden Aktivitätsabfall (bedingt durch C-Abscheidung), sehr bald wieder abfiel.

Eine bei allen drei Versuchen vorübergehend durchgeführte Fahrweise mit Synthesegas im Kreislauf, das H₂ und CO im Verhältnis 2 : 1 enthielt, ließ das Verbr.-Verhältnis sofort von 1,7 - 1,8 auf 2,1 - 2,2 ansteigen, d.h. auf das für die Mitteldrucksynthese normale Verbr.-Verhältnis; außerdem wurde analytisch hierbei eine Kohlenstoffabscheidung nicht mehr festgestellt.

Durch diese drei Versuche dürften die im Monatsbericht Februar 1942 gestellten Fragen gelöst sein:

Nur die Zusammensetzung des Kontaktes, vielleicht schon die in allen drei Kontakten vorhandene, stark eisenhaltige Buscherhoff - Kieselgur kann, in Verbindung mit dem Wassergasbetrieb, die Ursache für diese schlechten Ergebnisse sein.

Da diese Frage nach der Beschaffenheit des Kontaktes für den späteren Großbetrieb (Wassergaskreislauf) von größter Bedeutung ist, werden wir durch weitere Versuche im gleichen Ofen mit anderen Kontakten von der Qualität wie Ofen 10, 10., 11. u. 12. Füllung die Angelegenheit weiter prüfen.

Die für die Wassergaskreislaufversuche verwendeten Kontakte waren:

Ofen	Füllg.	Datum	K-Nr.	Empfänger	Kieselgur	Ergebnis DVA
10	10.	Aug. 40	570	Schaffgotsch	120	gut
10	11.	Febr. 41	1286	Viktor	Oberohe	gut
10	12.	Sept. 41	2085	Hoesch	Oberohe	sehr gut
10	13.	Jan. 42	170	Krupp	Buscherhoff	schlecht
10	14.	Febr. 42	261	"	"	schlecht
10	15.	März 42	353	Schaffgotsch	"	schlecht

Ddr.: Ma.

A.,

Gr.

Durchschrift

Betr.: Unterlagen zur Druck-Wassergas-Kreislauf-Synthese.

Diese auf die Erzeugung möglichst hoher Olefinanteile in den Primärprodukten gerichtete Fahrweise soll das Ausgangsmaterial schaffen für die:

- 1.) Erzeugung synthetischer Waschmittel über die Oxo-Synthese.
- 2.) Erzeugung von Flugkraftstoff, ursprünglich auf dem Wege über die Aromatisierung und katalytische Spaltung unter Einschluss der Polymerisation, neuerdings unter Ausschluss der Aromatisierung.
- 3.) Erzeugung größerer Mengen Schmieröl unter Einsatz von Spaltolefinen sowie primären Olefinen, neuerdings von ausschliesslich primären Olefinen.

I.

Folgende Schaltungsarten waren für die vorhandenen Synthese-Anlagen in Betracht gezogen worden.

- 1.) Mittel- und Normaldruck-Anlagen arbeiten vollkommen getrennt. Der Wassergaskreislauf wird nur über die Stufe I beider Anlagen gelegt. Die Aufarbeitung der Endgase erfolgt - nach Einstellung des H_2/CO -Verhältnisses auf 2,00 durch Zusatz von Konvertgas - im geraden Durchgang in Stufe II und in der Mitteldruck-Anlage in einer weiteren Stufe III.
- 2.) u. 3.) Mittel- oder Normaldruck-Anlage verarbeitet einen Teil des Wassergases einstufig im Kreislauf. Das jeweilige Endgas wird durch Konvertgaszusatz wieder auf das H_2/CO -Verhältnis von Wassergas gebracht und in der anderen Anlage im Kreislauf in Stufe I und nach nochmaliger Konvertgaszugabe und Einstellung auf das H_2/CO -Verhältnis 2,00 im geraden Durchgang in der Stufe II aufgearbeitet.
- 4.) Mittel- und Normaldruck-Anlage arbeiten hintereinander geschaltet. Dabei soll erstere einstufig das gesamte Wassergas im Kreislauf verarbeiten, während das Endgas - wiederum nach Einstellung auf das H_2/CO -Verhältnis 2,00, nun aber mit einem aus dem Endgas selbst erhaltenen Konvertgas - in der Normaldruck-Anlage im geraden Durchgang aufgearbeitet wird.

Hinsichtlich der technischen Durchführbarkeit der genannten Fälle ist folgendes zu sagen. Geplant ist die Erstellung von 3 weiteren Generatoren, um die derzeitige Wassergasleistung unter Berücksichtigung der nötigen Reserve von etwa 62 000 auf 75 000 Nm³/h zu steigern. Die Förderung dieser erhöhten Mengen durch Grob- und Feinreinigung hindurch setzt voraus, daß die Gebläse nicht wie heute mit Unterdruck auf der Saugseite arbeiten. Soll aber das Wassergas ohne Vorschaltung der Grobreinigungs-Anlage wieder direkt aus dem Gasometer angesaugt werden, dann muss nach den früheren Erfahrungen eine Entstaubungs-Anlage erstellt werden. Von den Anlageteilen selbst dürften Grobreinigung und Konvertierung ausreichend sein, während ein weiteres Feinreinigungssystem oder, wie neurdin-ges-vorgesehen, zusätzlich ein Nachreiniger für das gesamte feingereinigte Wassergas erstellt werden muss. Soll das gesamte Wassergas wie in Fall 4 der Mitteldruck-Anlage zugeführt werden, dann muss ein weiterer Kompressor von zweckmässig 35 000 Nm³/h beschafft werden. Zusammen mit den 4 vorhandenen Kompressoren zu je 20 - 22 000 Nm³/h ist ausreichende Reserve vorhanden.

Anderungsarbeiten in den Synthese-Anlagen selbst betreffen im wesentlichen die Rohrleitungen. Der Kreislauf im Normaldruckteil erfordert derartig große Querschnitte, daß die Leitungen bei den gegebenen Verhältnissen im Ofenhaus nicht mehr unterzubringen sind. Damit werden Fall 2 u. 3 nicht realisierbar. Auch Fall 1 ist im Normaldruckteil nur durchführbar, wenn die jetzige Austrittsleitung der Stufe I von 1000 auf 1600 mm ϕ erweitert wird, was auf grosse Schwierigkeiten stoßen dürfte. Fall 1 - 3 erfordern weiterhin für Normaldruck und Mitteldruck einschl. Reserve je 2 Kreislaufgebläse. Schliesslich bedeutet die Einstellung von 2 Endgasen auf das erforderliche H₂/CO-Verhältnis durch Zusatz von Konvertgas teils drucklos, teils unter Druck eine gewisse Komplizierung.

Für die nähere Betrachtung verbleibt daher der in vieler Hinsicht durch Vorteile ausgezeichnete Fall 4. Übrig, wenn auch durch den Ausfall jeglichen Kreislaufs in der Normaldruck-Synthese als Nachteil eine geringere Olefinproduktion in Kauf genommen werden muss. Es werden die günstigen Verflüssigungs-

Verhältnisse des Wassergas-Synthesebetriebs voll ausgenutzt. Das erforderliche Konvertgas wird nicht aus Wassergas, sondern aus einem Teilstrom des aus dem Kreislauf austretenden Endgases hergestellt. Da dieses Endgas unter Druck steht, fällt die Dampfjektorförderung in der Konvertierungsanlage weg. Die Umsetzung in der Konvertierung könnte mit billigerem Niederdruckdampf durchgeführt werden. Der Konvertergaszusatz erfolgt nur an einer Stelle, und drucklos vor der Normaldruck-Anlage. Einschl. Reserve werden nur 2 Kreislaufgebläse benötigt. Nicht ausreichend sind die Querschnitte der Ein- und Austrittsleitungen der Mitteldruck-Anlage. Die erforderlichen größer dimensionierten Leitungen sind aber ohne weiteres in dem zur Verfügung stehenden Raum unterzubringen. Ferner sind entsprechend den großen Umlaufmengen die Kondensationseinrichtungen einschl. der Neutralisation zu erweitern bzw. in anderer Ausführung zu erstellen. Da die Benzin- und Gasöldämpfe ohne praktischen Nachteil im Umlaufgas belassen werden können, ist eine Druckölväpche bzw. eine Druckaktivkohleanlage nur in den Gasteilstrom einzuschalten, der den Kreislauf verlässt. Für die nachgeschaltete Normaldruck-Anlage sind keine grundsätzlichen Änderungen erforderlich. Die verhältnismässig großen Gasmengen werden hier wohl nur eine einstufige Verarbeitung zulassen. Zur Verfügung stehen 3 Kondensationstürme und die beiden vorhandenen Aktiv-Kohle-Anlagen.

II.

— Als wesentliche Rechnungsunterlagen gelten die Versuchsergebnisse von Ofen 10 der Druck-Versuchs-Anlage, die von Herrn Hgger zur Verfügung gestellt, in den Anlagen 1 + 2 in Tabellenform beigelegt sind. Im einzelnen ist dazu folgendes zu bemerken.

Als die 4 Fälle der Synthesefahrweise Anfang Oktober durchgerechnet wurden, betrug die Laufzeit des Ofens 10 etwa 1000 h, die Temperatur 197,5 - 199° und die Ausboute bei normaler Belastung 95 g/Nm³ Wassergas. Die damals errechneten Produkten- und Olefinmengen sind in Anlage 3 zusammengestellt.

Wesentlich für die Übertragung in die Großanlage war die Tatsache, daß der Ofen bereits nach so kurzer Laufzeit die für die vorhandenen Großöfen zulässige Temperatur von 200°

erreicht hatte. Änderungen in den Betriebsbedingungen, wie Erhöhung des Gasdruckes von 7 auf 10 atü, Herabsetzung des Kreislaufes von 1 + 3 auf 1 + 2,5 oder Absenkung der Frischgasbelastung werden in der Temperaturführung keine Erleichterung, in der Produktenmenge unter u.U. auch in deren Qualität nur Nachteile bringen. Nach nunmehr etwa 2000 h beträgt die Temperatur von Ofen 10 bereits $206,2^{\circ}$ und die Ausbeute bei normaler Belastung nur noch etwa $90\text{g}/\text{Nm}^3$ Wassergas. An sich ist nun bekannt, daß der Wassergasbetrieb gegenüber dem Synthesegasbetrieb besonders bei Anwendung von Kreislauf wesentlich höhere Temperaturen erfordert. Der häufig zum Vergleich herangezogene Kreislaufofen der Hoesch-Benzin arbeitete über 3 Monate Laufzeit und mehr bei der konstanten Temperatur von 195° und einem Kreislauf von 1 + 2,5 und erst später von 1 + 3. Die günstige Temperaturlage ist offenbar allein durch das bei Synthesegaskreislauf günstigere H_2/CO -Verhältnis von 1,47 gegenüber Wassergaskreislauf von 0,77 bedingt und weniger durch die Gehalte an $\text{CO}+\text{H}_2$, die mit 42% bzw. 72% in umgekehrter Reihenfolge liegen.

Es wurden daher Anfang November sofort die nötigen Schritte unternommen, um nach Rücksprache mit den Ofenbaufirmen auf dem Wege von Ausnahmegenehmigungen zu erreichen, den derzeitigen Großofen bis 225° entsprechend 25 atü ausfahren zu können. Dabei wurde erwogen, eine Verstärkung der Ofen z.B. mittels Bandagen zu erreichen. Es müssen dann lediglich die Oberkessel und die Armaturen ausgewechselt werden.

Eine wesentliche Rolle spielt ferner die Ofenbelastung. Der Ofen 10 DVA ist entsprechend der angefüllten Co-Menge belastet. Soll nun, wie im Fall 4, die gesamte Wassergasmenge von $75\ 000\ \text{Nm}^3/\text{h}$ zuerst einstufig in die Mitteldruck-Anlage eingesetzt werden, dann ergeben sich Frischgasbelastungen von $1100 - 1190\ \text{Nm}^3/\text{h}$, denn man kann bei 71 vorhandenen Großöfen im günstigsten Falle mit nur 68 (Block 22/3 Öfen ausser Betrieb), normaler Weise wahrscheinlich nur mit 63 Öfen (2 Blöcke zu je 4 Öfen ausser Betrieb) in Betrieb rechnen. Mit Rücksicht auf das Kontaktfassungsvermögen der Mitteldruck-Öfen und die bisherigen Ergebnisse im Großbetrieb sind nun bei Anwendung von Kreislauf und unter Berücksichtigung des bezgl. der Temperaturführung Gesagten solche Belastungen als zu hoch zu bezeichnen. Der Ofen 10 wurde daher versuchs halber

... etwa 8 Tage mit einer entsprechend höheren Belastung gefahren, wobei sich ein Ausbeuteabfall von damals 95 g auf 85 g/Nm³ Wassergas ergab. Eine Absenkung der Belastung ist aber nur durch Erstellung weiterer Öfen zu erreichen. In der Mitteldruck-Syntheseanlage können noch 16 Öfen aufgestellt werden. Von der dann vorhandenen Ofenzahl von 87 wird man nicht mehr als 79 in Betrieb befindlich ansehen dürfen. Damit ergibt sich immer noch eine Belastung von 950 Nm³/h /Ofen. Ob das bei Wassergaskreislauf über lange Laufzeiten als Durchschnitt angenommen werden darf, muß dahingestellt bleiben.

III.

Durchrechnung von Fall 4. Entsprechend den Durchschnittsergebnissen von Ofen 10 DVA vom 100 sten - 104 ten Betriebstag ergibt sich:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
Wassergas	6,3	38,7	48,3	0,3	6,4	Kontraktion
Endgas D	12,5	43,8	28,6	2,7	12,4	n.Menge u.
	KoCO ₂	U _{CO}	U _{H₂}	Bildg. bez. a. U _{CO}	KoN ₂	N ₂ -Feinbst.
	49,6	43,7	70,6	6,2	48,4	50,2

Bei einer Ausbeute von praktisch 90 g/Nm³ Wassergas ergibt sich eine Produktion von 75 000 x 24 x 90 = 162 tato an flüchtigen Kohlenwasserstoffen und einschl. 10% Gasol 188 tato. Vorausgesetzt ist hierbei eine entsprechend der Co-Menge normale Ofenbelastung.

Die die Druck-Aktivkohle-Anlage verlassende Endgasmenge der Wassergaskreislauf-Synthese beträgt 37 500 Nm³/h. Sie geht nach Konvertierung eines entsprechenden Teilstromes als Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis von 2,00 in die Normaldruck-Anlage.

Bei Konvertierung auf 5 % CO ergibt sich ein Konvertgas folgender Zusammensetzung:

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
36,1	5,0	47,8	2,0	9,1

Der zur Konvertierung gehende Teilstrom errechnet sich zu 20 000 Nm³/h, die gesamte Synthesegasmenge für die Normaldruck-Anlage zu 45 000 Nm³/h von folgender Zusammensetzung:

A/S 25000 10 40 0 21000 g/h

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
26,8	20,2	40,3	2,3	10,4

Entsprechend der heute durchschnittlich in Betrieb befindlichen Ofenzahl ergibt sich für die Normaldruck-Synthese eine Ofenbelastung von praktisch $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Unter den vorliegenden Bedingungen von Belastung und Aktivengehalt kommt nur die einstufige Aufarbeitung des Gases in Frage. Unterlagen hierfür ergeben sich aus der Fahrweise unserer Normaldruck-Anlage in der Zeit von März bis August 1940, wo Stufe II mit einem aktiverreicheren Gas von praktisch der oben angegebenen Zusammensetzung gefahren wurde. Man wird dabei eine Kontraktion von 40% und einem CO-Umsatz von 70% erreichen. Setzt man für die C_{1+2} -Bildung 20% und für die CO_2 -Bildung 7% vom CO-Umsatz ein, dann errechnet sich für die Normaldruck-Anlage eine Endgas-Analyse von:

CO_2	CO	H_2	CH_4	N_2
46,6	10,2	17,2	8,6	17,4

Bei Annahme einer Verflüssigung von 60% ergibt sich als Ausbeute $53,7 \text{ g/Nm}^3$ Sygas N und eine Produktion von $45.000 \times 24 \times 53,7 = 58$ tato an flüssigen Kohlenwasserstoffen und einschliesslich 15% Gasol etwa 67 tato. Die Endgasmenge beträgt $27.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$. (Einzelheiten zur Berechnung finden sich in Anlage 4 -)

Die Aufteilung der Produktion sowie der Olefinanteil ergeben sich wie folgt:

	Benzin bis 200°		$01.200 - 320^\circ$		Paraffin
	50Gew%	60%Olf.	27Gew%	42%Olf.	23Gew%
D 162 tato	81,0	48,6	43,7	18,4	37,3 tato
N 58 tato	37,7	11,3	17,4	2,1	2,9 tato
Zusammen	118,7	59,9	61,1	20,5	40,2 tato
		= 50,5 % Olf.		= 33,6 % Olf.	

IV

Bei der Durchrechnung von Fall 4 ergab sich, daß praktisch nur die einstufige Aufarbeitung des in die Normaldruck-Anlage eingesetzten Synthesegases in Frage kommt. Vorsichtshalber wurde bei einem Gehalt von 60% $\text{CO} + \text{H}_2$ ein CO-Umsatz von 70% angenommen. Es ist zwar denkbar, daß die Aufarbeitung noch etwas weiter getrieben werden kann, wofür die Tatsache spricht, daß

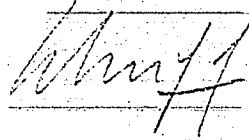
werk Schaarzheide bei einem wesentlich inertreicheren Gas in Stufe II noch eine Aufarbeitung von etwa 60% und zwar von 12,5% auf 6,5% CO erreicht. Einstufig wird man das mit unserem Gas aber nur durch Anwendung höherer Synthesetemperaturen erzwingen können. Zweistufig bestände wohl die Möglichkeit hierzu, wenn die zu verarbeitenden Gasmengen geringer wären. Die einzige Möglichkeit, hier zu günstigeren Verhältnissen zu kommen, bestände in der Auswaschung von CO₂ aus dem Konvertgas, die aber an den kostenmässigen Aufwendungen scheitert, die gemacht werden müssen, um das unter Normaldruck stehende Konvertgas zu komprimieren, zu waschen und wieder zu entspannen. Eine Waschung der noch unter Druck stehenden großen Endgasmengen der Mitteldruck-Anlage bei gleichzeitig sehr geringen CO₂-Gehalten kommt praktisch nicht in Frage. Zu berücksichtigen ist dabei ferner, daß das zur Konvertierung gehende Gas dann auch absolut frei von Kohlenwasserstoffen sein müsste, die sonst in der Wasserwäsche zum Teil verloren gehen. Damit ergeben sich wiederum erhöhte Aufwendungen bei der Druck-Aktivkohleanlage zwecks restloser Herausnahme der Gasolkohlenwasserstoffe, was nach unserer derzeitigen Kenntnis hinsichtlich der Konvertierung als solcher nicht erforderlich ist.

Es ist aber nicht uninteressant festzustellen, zu welchen Ergebnissen die Auswaschung des CO₂ führen würde, wenn man in einer Neuanlage anstelle der bei uns vorhandenen eine unter Druck arbeitende Konvertierungsanlage erstellen sowie die Aufwendungen zur restlosen Herausnahme der Gasolkohlenwasserstoffe machen würde. Das Endgas der Mitteldruck-Anlage bliebe dann unter vollem Druck über die AK-Anlage, Konvertierungs-Anlage und CO₂-Wäsche und würde erst dann entspannt der Normaldruck-Anlage zugeleitet. Rechnet man mit einem Auswascheffekt von 80% bei CO₂, wobei gleichzeitig von den übrigen Gasbestandteilen 2% mit ausgewaschen werden, dann ergibt sich folgende Verschiebung in den Mengen und Analysen der beteiligten Gase:

(Rechnungsunterlagen vergleiche Anlage V)

	Nm ³ /h	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Konvertgas ohne Wäsche	27 400	36,1	5,0	47,8	2,0	9,1
Konvertgas mit Wäsche	19 140	10,3	7,0	67,1	2,9	12,7
Teilstrom Endgas D	17 500	12,5	43,8	28,6	2,7	12,4
Sygas N ohne Wäsche	44 900	26,8	20,2	40,3	2,3	10,4
Sygas N mit Wäsche	36 640	11,4	24,5	48,8	2,7	12,6

Die Anreicherung des Aktivgehaltes von 60% auf 73% würde bei der gleichzeitigen Senkung der Ofenbelastung von 980 auf 800 Nm³/h eine zweistufige und damit bessere Aufarbeitung des Gases in der Normaldruck-Anlage ermöglichen.



Ddr.: Albert
Heger
Neweling
Schack
Tamm.

Durchschnittsergebnisse des Druck-Wassergas-Kreislaufversuchs
in Ofen 10 DVA.

Ofen 10, 10. Füllung - Wassergaskreislauf 1+3

Betr.-Tag	30./31.8.-3./4.9. 8.-12.	1./2.10.-6.-7-10. 39. - 44.	25./26.10.-29./30.10. 61.-65.	11.-12.11.-15.16. 78.-83.	7./8.12.-11./12 100-104
Temp. °C	196	199	203,4	203,4	206,2
Kontraktion	56	56	53,5	52,	50,2
CO-Umsatz	50	51	48,5	47,6	44
H ₂ -Umsatz	77,7	78	75,0	72,8	70,9
CO+H ₂ -Umsatz	65	66,4	63,3	61,8	58,3
Prakt.CO-Ver- fluss.	82,9	78,0	77,5	76,8	86,7
Ausbeute fl. Prod.g/Nm ³ Nutzgas	116	109,5	105	101	104

Gew.% Benzin 2000	33,2	49,6	51	52	49,5
Gew.%l 200- 3000	20,5	22,0	25	25,5	26,5
Gew.%Paraf. ca.320	46,3	28,4	24	22	24,0
Vol.%olefine - 200°C	70	58	62	58	61
Vol.%olefine 200-320°C	55	39	41	41	43
H ₂ /CO i. Wassergas 1,246	1,300	1,268	1,290	1,248	

Durchschnittsanalysen-zum-Druck-Wassergas-Kreislaufversuch
in Ofen 10 DVA

Betriebsabschnitt Kreislauf 1+3	30./31.8-3./4.9. 8.-12.Tg.		1./2.10.-6./7.10. 39.-44.Tg.		25./26.-29./30.10. 61.-65.Tg.		1./12.11-15./16. 78.83.Tg.		7./8.-11./12/ 100.-104.Tg.	
	Mit Herausnahme des Benzins					Ohne Herausnahme des Benzins				
CO ₂	6,4	14,5	7,1	16,7	6,6	14,5	6,7	14,3	6,3	12,5
CH ₄	-	0,3	-	0,8	-	0,7	-	0,4	-	0,2
CO	38,5	43,8	37,6	41,5	38,4	42,6	38,0	41,5	38,7	43,7
H ₂	48,0	24,5	48,9	24,0	48,7	26,0	49,0	28,1	48,3	28,5
CH ₄	0,3	2,3	0,3	3,4	0,3	3,5	0,3	3,1	0,3	2,7
H ₂	6,8	14,6	6,1	13,6	6,0	12,7	6,0	12,6	6,4	12,4
H ₂ /CO	1,246	-	1,300	-	1,268	-	1,290	-	1,248	-

Übersicht über die 4 Schaltungsarten.

Fall 1. Kreislauf Stufe I N + D. Gerader Durchgang Stufe II N + D.

		<u>Benzin bis 200°</u>		<u>Öl 200-320°</u>		<u>Paraffin</u>	
		51Gew%	50%Olf.	27Gew%	40%Olf.	22Gew%	
D I	61,5 tato	31,4	15,7	16,6	6,6	13,5	tato
D II		47Gew%	13%Olf.	27Gew%	8%Olf.	26Gew%	
D II	50,9 tato	23,9	3,1	13,8	1,1	13,2	tato
D	112,4 tato	49Gew%	34%Olf.	27Gew%	25%Olf.	24Gew%	
		55,3	18,8	30,4	7,7	26,7	tato
		55Gew%	55%Olf.	30Gew%	40%Olf.	15Gew%	
N I	43,5 tato	23,9	13,1	13,0	5,2	6,6	tato
		65Gew%	30%Olf.	30Gew%	12%Olf.	5Gew%	
N II	44,4 tato	28,9	8,7	13,3	1,6	2,2	tato
		60Gew%		30Gew%		10Gew%	
N	87,9 tato	52,8	21,8	26,3	6,8	8,8	tato
	200,3 tato	108,1	40,6	56,7	14,5	35,5	
			= 37,6%Olf.		= 25,6%Olf.		

Fall 2. Teilstrom Wassergas Kreislauf Stufe I D.

Endgas D mit Konvertgaszusatz Kreislauf Stufe I N.

Endgas N Konvertgaszusatz gerader Durchgang Stufe II N.

		<u>Benzin bis 200°</u>		<u>Öl 200-320°</u>		<u>Paraffin</u>	
		50Gew%	50%Olf.	30Gew%	40%Olf.	20Gew%	
D I	120,0 tato	60,0	30,0	36,0	14,4	24,0	tato
		55Gew%	50%Olf.	30Gew%	25%Olf.	15Gew%	
N I	50,0 tato	27,5	13,7	15,0	6,0	7,5	tato
		65Gew%	25%Olf.	30Gew%	10%Olf.	5Gew%	
N II	36,0 tato	23,4	5,8	10,8	1,1	1,8	tato
	206,0 tato	110,9	49,5	61,8	21,5	33,3	tato
			= 44,7 %Olf.		= 34,8 %Olf.		

Fall 3. Teilstrom Wassergas Stufe I N.
 Endgas mit Konvertgazusatz Kreislauf Stufe I D.
 Endgas D Konvertgazusatz gerader Durchgang Stufe II D.

		<u>Benzin bis 200°</u>		<u>Öl 200-320°</u>		<u>Paraffin</u>	
		60Gew%.	63%Ölf.	30Gew%.	42%Ölf.	10Gew%.	
N I	101,0 tato	61,0	38,5	30,0	12,5	10,0	tato
		50Gew%.	50%Ölf.	30Gew%.	40%Ölf.	20Gew%.	
D I	60,0 tato	30,0	15,0	18,0	7,2	12,0	tato
		50Gew%.	30%Ölf.	30Gew%.	8%Ölf.	20Gew%.	
D II	47,0 tato	23,5	7,0	14,1	1,1	9,4	tato
D	208,0 tato	114,5	60,5	62,1	20,8	31,4	tato
			= 52,8 %Ölf.		= 33,5 %Ölf.		

Fall 4. Gesamtes Wassergas Kreislauf einstufig D.
 Sygas aus Endgas D über Konvertierung in geradem Durchgang
 ein- oder zweistufig in N.

		<u>Benzin bis 200°</u>		<u>Öl 200-320°</u>		<u>Paraffin</u>	
		51Gew%.	50%Ölf.	27Gew%.	40%Ölf.	22Gew%.	
D I	171,0 tato	87,2	43,6	46,2	18,5	37,6	
		65Gew%.	30%Ölf.	30Gew%.	12%Ölf.	50Gew%.	
N I+II	47,6 tato	30,9	9,3	14,3	1,7	2,4	
	218,6 tato	118,1	52,9	60,5	20,2	40,0	tato
			= 44,8 %Ölf.		= 33,4 %Ölf.		

Durchrechnung von Fall 4.

1.) Konvertierung des Endgases aus dem Kreislauf der Mitteldruck-Anlage. Bei Konvertierung von 43,8% auf 5% CO im Konvertgas beträgt die Volumenvermehrung $1,438/1,05 = 1,37$. Die Zusammensetzung des Konvertgases ergibt sich entsprechend der Umsetzungsgleichung: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ zu:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
1000 m ³ Endgas D	125,0	438,0	286,0	27	124
1370 m ³ Konvertgas 5% CO		68,5			
	369,5	369,5	369,5		
1370 m ³ Konvertgas	494,5	68,5	655,5	27	124
Zusammensetzung in %	36,1%	5,0%	47,8%	2,0%	9,1%

2.) Zusammensetzung des Synthesogases für die Normaldruck-Anlage. Vom Endgas der Mitteldruck-Anlage wird die Menge Eg₂ zur Konvertierung abgezweigt und als Konvertgasmenge Kg dem unveränderten Teilstrom Eg₁ des Endgases der Mitteldruck-Anlage wieder zugesetzt. Entsprechend den Analysen des Endgases und Konvertgases:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Endgas D	12,5	43,8	28,6	2,7	12,4
Konvertgas	36,1	5,0	47,8	2,0	9,1

und dem H₂/CO-Verhältnis von 2,00 im Sygas N gelten folgende Beziehungen.

$$Eg_1 \times 28,6\% H_2 + Kg \times 47,8\% H_2 = 2(Eg_1 \times 43,8\% CO + Kg \times 5\% CO)$$

oder $Kg = 1,561 \times Eg_1$
sowie $Kg = 1,37 \times Eg_2$
und $Eg_1 + Eg_2 = 37\,500 \text{ Nm}^3/\text{h}$
Hieraus folgen:

$$Eg_2 = 20\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$$

$$Kg = 27\,400 \text{ "}$$

$$Eg_1 = 17\,500 \text{ "}$$

$$\text{Sygas N} = 44\,900 \text{ "}$$

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Eg ₁ 17 500 Nm ³ /h	2 190	7 662	5 808	474	2 172 Nm ³ /h
Kg 27 400 "	9 890	1 370	13 100	550	2 490 "
SG N 44 900 "	12 080	9 032	18 102	1 024	4 662 "
Zusammensetzung	26,8%	20,2%	40,3%	2,3%	10,4%

3.) Unterlagen zur Gasaufarbeitung der Stufe II RB in der Zeit vom März bis August 1940.

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Sygas II N	24,4	19,7	39,4	5,2	11,3
Endgas II N	42,8	8,6	17,9	13,0	17,7
	KoCO ₂	U _{CO}	U _{H₂}	-	KoN ₂
	43,0	72,2	71,1	-	36,2

Zu bemerken ist, daß der Unterschied zwischen der Kontraktion nach Rest-N₂ und nach CO₂ unwahrscheinlich hoch ist, wohl als Folge der Fehler, die der Rest-N₂-Bestimmung anhaften. Als mittlere Werte wurden daher für die Durchrechnung von Fall 4 als Kontraktion 40% und als CO-Umsatz 70% eingesetzt.

4.) Analysendaten der Stufe II Werk Scharzhöhe in der Zeit von Juni bis August 1940. (Mittelwerte der Analysen vom 22.6./20.7./22.7./1.8./5.8. 1940)

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C _n H _m
Sygas N II	39,3	12,5	24,9	14,3	8,5	0,5
Endgas N II	50,4	6,5	13,2	19,2	9,8	0,9

5.) Berechnung der Endgasanalyse der Normaldruck-Anlage.

Umsatz CO	70%	CO	H ₂	CO	60,6 = 10,2%
Bildung C ₁₊₂	20%	202,0	403,0	H ₂	102,4 = 17,2%
Bildung CO ₂	7%	141,4	300,6	CH ₄	25,8)
Bildung C ₃₊₄	15%	60,6	102,4	CH ₄	22,8) = 8,6%
Verflüssigung	60%	18% CH ₄ : 25,5 x 3,0 = 76,5		CO ₂	2,8)
		2% C ₂ H ₆ : 2,8 x 2,5 = 7,0		CO ₂	9,9)
		7% CO ₂ : 9,9	- 9,9	CO ₂	+ 268,0) = 46,6%
		38,2	73,6	In.	104,0 = 17,4%
		141,4			596,2 100,0%
		38,2		Mengenkontrakt. 40,4% ber.	
		103,2 x 2,2 = 227,0			
				73,6	
				300,6	

Ausbeuteberechnung:

60% Verfl. x 70% CO-Ums. x 20,2% CO 1. Sygas x 14,2/22,4 = 53,7 g/Syg.N

x) bedeutet die schon im Sygas vorhandenen Mengen an CH₄ bzw. CO₂, die zu den neugebildeten Mengen hinzugezählt werden müssen, um den Gesamtgehalt im Endgas zu erhalten.

Wasserwäsche von Konvertgas.

Verschiebung in den Mengen und Analysen von Konvertgas und Synthesegas, falls die Konvertierung des Endgasteilstromes aus der Mitteldruck-Anlage nach praktisch restloser Herausnahme der Gasol-kohlenwasserstoffe in einer Druck-Konvertierungs-Anlage vorgenommen und das Konvertgas durch eine Wasserwäsche von CO₂ befreit werden kann. Der Auswascheffekt wird zu 80% angenommen, wobei von den übrigen Gasbestandteilen 2% als verloren angesehen werden sollten.

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
Konvertgasanalyse	36,1	5,0	47,8	2,0	9,1	%
Konvertgasmenge	27 400	9 890	1 370	13 100	550	2 490 Nm ³ /h
Auswaschung	7 910	27	262	11	50	"
Konvertgasmenge nach-Auswaschung	19 140	1 980	1 343	12 838	539	2 440 "
Zusammensetzung	10,3	7,0	67,1	2,9	12,7	%

Die Zusammensetzung des mit diesem gewaschenen Konvertgas hergestellten Synthesegases ergibt sich wie folgt:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
Konvertgas	19 140	1 980	1 340	12 838	539	2 440 Nm ³ /h
Endgas D	17 500	2 190	7 662	5 002	474	2 172 "
Sygas N	36 640	4 170	9 005	17 840	1013	4 612 "
Zusammensetzung	11,4	24,5	48,8	2,7	12,6	%

Obh.-Holten, den 11. März 1942.
Abt. DVA. Hr./Wg.-

206

Herren Prof. Dr. M a r t i n ,
Dir. " - H a g e m a n n ,
" A l b e r t e ,

je besonders.

Betr.: Spezielle Olefinsynthese-Versuchs.

Beiliegend übergebe ich den Bericht über einen Wassergas-
kreislaufversuch in einem typgerechten Mitteldruck-Synthesofen
(Ofen 10, 12. Fullg.).

Die Versuchsreihe zeigt, unter welchen Bedingungen optimale
Ergebnisse erzielt werden; besonders ist die gute Wirkung einer
verminderten Gasbelastung und eines hohen CO-Partialdruckes im
Wassergas zu erkennen.



Abt. Druckversuchsanlage.
Hr./Wg.

Spezielle Olefinsynthese-Versuche
Wassergaskreislauf über Kobaltmischkontakt.

Im Ofen 10 - 4 m Mannesmandoppelrohrfen - wurde mit einem Normal-Kobaltmischkontakt 2 - 3 mm (Röstgur) der K.F. in den Monaten Oktober 1941 - Januar 1942 eine Versuchsserie zur Olefinsynthese durchgeführt, über deren Ergebnis in den Monatsberichten bereits kurz gesprochen wurde. Die verwendete Apparatur war wie bisher bei den Dauerversuchen mit der 10. und 11. Füllung die gleiche.

A.) Anfahren:

Der Ofen wurde wie die vorangegangenen Versuche (10. u. 11. Füllg.) mit dem Restgas der RB im Kreislauf angefahren und nach 183 Betr.-Stdn. auf die normale Belastung mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 umgestellt, wobei die Temperatur 164,2°C betrug. Der nach 231 Betr.-Stdn. zunächst in kleinen Mengen anfallende Paraffingatsch war gelb-weiß, d.h. frei von allen Kontaktbestandteilen; der Umsatz betrug zu dieser Zeit 65 % des eingesetzten CO + H₂, die Temperatur lag bei 192,5°C. Verflüssigungsgrad und Methanbildung ließen die bekannte gute Anfangsaktivität des Kontaktes unter Anfall olefinreicher Produkte erkennen.

B.) Einfluß der Belastung auf die Olefinsynthese:

In Spalte 1 - 2 - 3 der anliegenden Tabelle DVA Nr. 91 wird die Steigerung des Olefingehaltes in den flüssigen Produkten durch Erniedrigung der Gasbelastung gezeigt. Die Temperatur und die Höhe des Kreislaufes blieb hierbei unverändert. Die verminderte Belastung bedingte eine Steigerung des CO + H₂-Umsetzungsgrades (% CO + H₂-Umsatz) - der effektive CO + H₂-Umsatz ging naturgemäß entsprechend der Belastung zurück - wodurch das Verhältnis $\frac{H_2}{CO}$ im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas) mehr und mehr zum CO verschoben und so die Olefinbildung in

den flüss. PP begünstigt wurde. Auch ging erwartungsgemäß bei der Belastungserniedrigung der Benzinanteil zurück, während der Hartparaffinanteil anstieg und die Mittelprodukte Öl und Weichparaffin hinreichend unverändert blieben.

Die genaue Betrachtung der Ergebnisse, noch stärker aber die graphische Darstellung der Daten, (vergl. beilieg. Kurvenblatt DVA Nr. 92) läßt eindeutig erkennen, daß eine wesentliche Steigerung des Olefingehaltes in den flüssigen Produkten, - d.h. über rd. 70 Vol.-% SPL im Bi - 200°C und " " " 50 " " " Öl 200 - 320°C hinaus - durch weitere Erniedrigung der Belastung unter 0,75 nicht zu erwarten ist, sodaß mit Recht von optimalen Ergebnissen bei 0,75-facher Belastung mit Wassergas ($H_2 : CO = 1,20$) gesprochen werden kann. Diese Tatsache wird außerdem durch die erzielten Ausbeuten erhärtet, besonders augenfällig durch die Ausbeute - Maßzahl (Ausbeute/Umsatz).

Belastung	1,02	0,75	0,49
CO + H ₂ -Umsatz %	65,1	70,2	77,2
Ausbeute an flüss. PP g/Nm ³ CO + H ₂	117,5	134,3	148,5
Ausbeute-Maßzahl (ohne Gasol)	180,5	191,5	196,5

C.) Einfluß des H₂/CO-Verhältnisses im Wassergas auf das H₂/CO-Verhältnis im Ofeneintrittsgas und damit auf die Olefinsynthese:

Spalte 4 - 5 - 6 zeigt den Betrieb des Ofens bei gleicher Temperatur wie zuvor unter Einsatz eines H₂-reicheren Wassergases und unter Anwendung eines Kreislaufes (1 + 2), wie Hoesch die Olefinsynthese zu betreiben beabsichtigte.

Man erkennt eindeutig aus diesen Zahlen, daß unter normaler Belastung des Ofens die für die Weiterverarbeitung notwendigen Olefingehalte nicht erreicht werden, erst bei halber Belastung des Ofens wird produkten-qualitätsmäßig das erreicht, was unter Einsatz eines Wassergases mit $H_2/CO = 1,20 - 1,25$ unter Anwendung eines dreifachen Kreislaufes zu bekommen ist (vergl. Spalte 1 und 6).

Der Einfluß des Kreislaufes und des H_2/CO -Verhältnisses im einzusetzenden Wassergas wird im belieg. Kurvenbild DVA Nr.93 graphisch aufgezeigt: Höhe des Kreislaufes und CO-Gehalt im Wassergas bestimmen neben Belastung und Temperatur das die Olefinsynthese kennzeichnende und für sie maßgebende H_2/CO -Verhältnis im Ofeneintrittsgas (Wassergas + Rücklaufgas). - Naturgemäß wird die Beschaffenheit des Kontaktes für die Olefinsynthese auch von großer Bedeutung sein, jedoch sollen die katalytisch bedingten Einflüsse im Rahmen dieses Berichtes unberücksichtigt bleiben. Unsere Beobachtungen wurden an einem Kobalt - Mischkontakt gemacht.

In Spalte 7 gegenüber Spalte 5 wird dann gezeigt, daß unter Einsatz H_2 -reicheren Wassergases durch Erhöhung des Kreislaufes von 1 + 2 auf 1 + 3 das H_2/CO -Verhältnis im Ofeneintrittsgas zum CO verschoben werden kann, wodurch dann (vergl. Spalte 5-u. 7) eine qualitative Verbesserung der Produkte im Hinblick auf die Weiterverarbeitung erzielt wird.

D.) Einfluß der Temperatur auf die Olefinsynthese:

Der Versuch zur Steigerung des Olefingehaltes durch Steigerung der Temperatur - sie bedingt eine Umsatzsteigerung und damit eine wesentliche Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses im Ofeneintrittsgas zum CO - führte ebenso wie früher auch jetzt unter Einsatz H_2 -reicheren Wassergases nicht zum Erfolg. Hier war, ebenso wie schon früher gezeigt, (vergl. Bericht Ofen 10, 11. Füllg. vom 1.11.41) mit steigender Temperatur eine stärker hydrierende Wirkung des Wasserstoffes festzustellen.

Die Ergebnisse aus dieser Versuchsserie sind in Spalte 4-9=10 und in Spalte 7 - 8 der Anlage DVA, Nr. 91 festgelegt.

Es gilt somit auch für die Olefinsynthese ganz allgemein: Je höher die Temperatur, um so stärker die Hydrierung, d.h. Vergasung steigt an und Olefingehalt in den flüss. PP geht zurück. Hiermit parallel läuft die Steigerung des Benzinteils der flüss. PP, wobei der Hartparaffingehalt zurückgeht.

E.) Leistungsversuch bei hoher Belastung (Testversuch):

Nach dem augenblicklichen Stand der Mitteldruck-Synthese wird an den Kontakt die Forderung gestellt, pro m^3 Kontakt in 6 Monaten 280.000 Nm^3 $CO + H_2$ umzusetzen, d.h. pro Mitteldruck-syntheseofen 2,8 Mio. Nm^3 $CO + H_2$.

Der hier beschriebene Versuchsofen hatte nach Ablauf der Versuchsphase in Spalte 10 der Anlage DVA Nr.91 eine Kontaktleistung von

129.500 Nm^3 $CO + H_2$ -Umsatz/ m^3 Kontakt,

d.h. 46,3 % der Leistung vollbracht, die der Ofen in 6 Monaten an $CO + H_2$ umzusetzen hat.

Spalte 11 zeigt den Ofen bei höherer Belastung. Sie lag bei 1,24, d.h. sie war um 24 % höher als normal und würde auf den RB-Ofen bezogen 1240 Nm^3 Wassergas/Std. betragen. Hier sind die aus 10 Betr.-Tagen erzielten Ergebnisse aufgeführt. Sie alle, sowohl Ausbeute an flüss.PP als auch Qualität der Primärprodukte sind in jeder Hinsicht als vollbefriedigend zu bezeichnen.

Es muß aber besonders betont werden, daß die Ergebnisse gerade dieses Versuchsabschnittes nur als Hinweis zu bewerten sind keinesfalls als Maßstab für die Lebensdauer oder Leistung eines Ofens bei der Wassergaskreislaufsynthese ausgelegt werden können. Immerhin ist es aber interessant zu zeigen, daß selbst ein Ofen, mit dem zuvor die verschiedenen Versuche gefahren wurden, noch zu solcher Leistung imstande ist.

Allgemeines:

Nach den hier beschriebenen und schon früher bei uns durchgeführten Olefinsyntheseversuchen können wir sagen, daß die Olefinbildung in den Produkten bei der CO -Hydrierung unter Anwendung von Wassergas von folgenden Punkten abhängig ist:

- a.) H_2 : CO im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas)
- b.) H_2 : CO im Frischgas (Wassergas)
- c.) CO + H_2 -Umsatz
- d.) CO + H_2 im Frischgas (Wassergas)
- e.) Belastung
- f.) Kreislauf
- g.) Temperatur
- h.) Ofenalter (Kontaktleistung)
- i.) Kontakt (katalytische Eigenschaften).

Alle die Punkte sind eng miteinander verbunden.

Eine Änderung der einen Bedingung kann gleich die Verschiebung in anderen Punkten zur Folge haben. Diese müssen optimal gewählt werden und führen dann zu den gewünschten Ergebnissen.

Zusammenfassung:

Beim Wassergaskreislauf bringt die Belastungsminderung höhere Ausbeuten, weniger Benzin aber mehr Hartparaffin, höhere Olefin-gehalte im Benzin und Öl, spez. größere Schmierölausbeuten und bessere Viskositätspolhöhen (vergl. beilieg. Tabelle DVA Nr. 91, Spalte 1, 2, 3 und 4, 5, 6).

Geringer CO-Partialdruck im Wassergas bedingt geringere Ausbeuten, mehr Benzin weniger Hartparaffin, geringere Olefingehalte im Benzin u. Öl, spez. geringere Schmierölausbeuten, schlechtere VPH und selbst bei größeren Benzinnengen geringere Schmierölmengen (siehe beilieg. Tab. DVA Nr. 91, Spalte 2 u. 7).

Die Höhe des Kreislaufes bestimmt mit das H_2/CO -Verhältnis im Ofeneintrittsgas (Wassergas + Rücklaufgas) und beeinflusst ungünstigerweise die Olefinsynthese wesentlich dann, wenn der Kreislauf unter 1 + 3 abgesenkt wird (siehe beilieg. Tabelle DVA Nr. 91, Spalte 5 u. 7 und Kurvenbild DVA Nr. 93).

Beide Maßnahmen zusammen angewendet, d.h. CO-Partialdruck- und Kreislaufniedrigung, bringen entsprechend größere Nachteile für die Olefinsynthese in jeder Hinsicht (siehe beilieg. Tabelle DVA Nr. 91, Spalte 1, 2, 3 und Spalte 4, 5, 6).

Erhöhte Temperaturen wirken sich in jeder Hinsicht für die Olefinsynthese ungünstig aus (siehe beilieg. Tabelle DVA Nr. 91, Spalte 4, 9, 10).

Die Anwendung des Kreislaufes 1 + 3 ist, wie aus der Krümmung der Kurvenschar (siehe beilieg. Kurvenbild DVA Nr. 93) ersichtlich als optimal anzusprechen.

Spalte	1	2	3	4	5	6	7	8	9	DVA Nr.	91
Spalte	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Versuchszeit	20-36	27-39	30-34	40-46	47-50	57-54	55-61	62-67	74-79	89-93	87-93
Belastung	1.02	0.75	0.47	0.97	0.75	0.52	0.74	0.77	1.01	1.00	1.24
Temperatur	3	3	3	2	2	2	3	3	2	2	3
Werte: Wassergas %	200	200	200	200	200	200	200	206.2	209	214	214
Werte: Wassergas	12.9	12.3	13.2	15.6	16.6	16.5	14.9	15.1	15.5	15.5	14.6
Werte: Ofeintritts- gas	1.21	1.18	1.24	1.38	1.38	1.35	1.39	1.36	1.35	1.33	1.21
(Wassergas + Rücklaufgas)	18.4/44.3	23.6/47.5	20.2/44.9	28.8/36.5	28.0/36.2	20.7/36.6	25.1/37.2	33.0/38.0	24.4/37.6	23.8/37.6	25.0/43.1
CO ₂ -Ansatz %	0.64	0.497	0.445	0.79	0.72	0.62	0.67	0.61	0.71	0.63	0.58
CO ₂ -Ansatz	65.1	70.2	77.2	72.3	77.0	81.6	76.0	78.2	75.0	78.8	68.7
prakt. Ausbeute, K ₂ CO ₃ PP g/M ³ Wassergas	117.5	134.3	148.6	126.0	132.8	141.9	127.8	128.4	125.0	128.0	118.0
Wicht. CO ₂ -K ₂ CO ₃ -Grad (ohne FeSO ₄)	57.2	60.7	61.0	55.2	54.4	55.2	53.3	51.8	52.7	51.2	54.4
Dichte auf den Norm-Druck i. d. Saule											
DVA-Einsatz	888	652	415	819	620	434	630	655	853	843	1050
W ₂ -Ansatz	578	462	328	592	483	353	439	572	641	666	730
W ₂ -Ansatz PP	104.4	88.5	63.2	103.2	83.0	61.7	80.4	84.0	105.7	108	125.0
W ₂ -Dichte											
f. Benzol	64.3	65.3	68.4	58.3	61.0	65.5	68.0	64.0	60.7	64.0	69.7
l. Gel. 200-320°C	42.5	49.0	44.2	38.3	41.3	44.0	43.3	43.0	38.4	40.7	43.1
Dichte d. Z-Prod. 0-20%	0.756	0.764	0.778	0.748	0.755	0.761	0.747	0.748	0.747	0.745	0.740
Stapelage											
Stapelage	43.5	42.7	40.2	48.7	44.5	41.7	50.7	57.0	50.2	57.4	52.8
Stapelage	23.7	22.9	22.8	23.7	23.2	23.8	19.5	19.5	19.6	23.1	22.6
Stapelage	20.7	20.8	20.8	18.3	20.2	21.3	22.1	19.4	20.0	19.0	17.8
Stapelage	12.1	13.6	16.2	9.3	14.5	13.2	7.7	10.1	10.2	6.5	6.8
Schmelztemp. aus 60-80%	48.7	52.2	53.8	39.2	40.8	48.6	47.0	48.2	44.8	45.2	50.6
7-DL-Querdeute	16/20	18.5	13.0	15.9	14.4	17.5	13.5	14.5	11.5	10.5	13.0
Wasserdampf 50% O ₂	1.67	1.64	1.63	1.70	1.67	1.68	1.66	1.68	1.72	1.78	1.70
Schmelztemp. aus 60-80%	16	17	17	15	15	16	18	18.5	18	18	20.5
Gas-Analyse	54	50	6.2	8.4	8.4	8.3	8.1	7.9	8.8	7.7	6.1
CO ₂	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CO	39.4	40.4	38.8	35.4	35.5	37.1	35.6	36.0	38.5	36.2	38.7
H ₂	47.7	42.5	48.0	47.0	48.0	40.3	49.5	48.9	48.5	48.3	46.7
CH ₄	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
N ₂	7.2	15.5	7.0	6.9	7.9	28.2	6.5	6.9	7.4	7.5	8.2
(N+H ₂)-% Norz. part.	54.3	60.3	66.0	60.0	63.6	67.5	63.3	65.2	62.6	64.3	56.6

Open 10, 12 Fullig

DVA Nr 92

Einfluß des H₂/CO - Verhältnis im Offeneintrittsgas
(Frischgas + Rücklaufgas)
bei der Olefinsynthese

Vol% Olefine, SPL

80
70
60
50
40
30
20
10

Benzin - 200°C

Öl 200-320°C

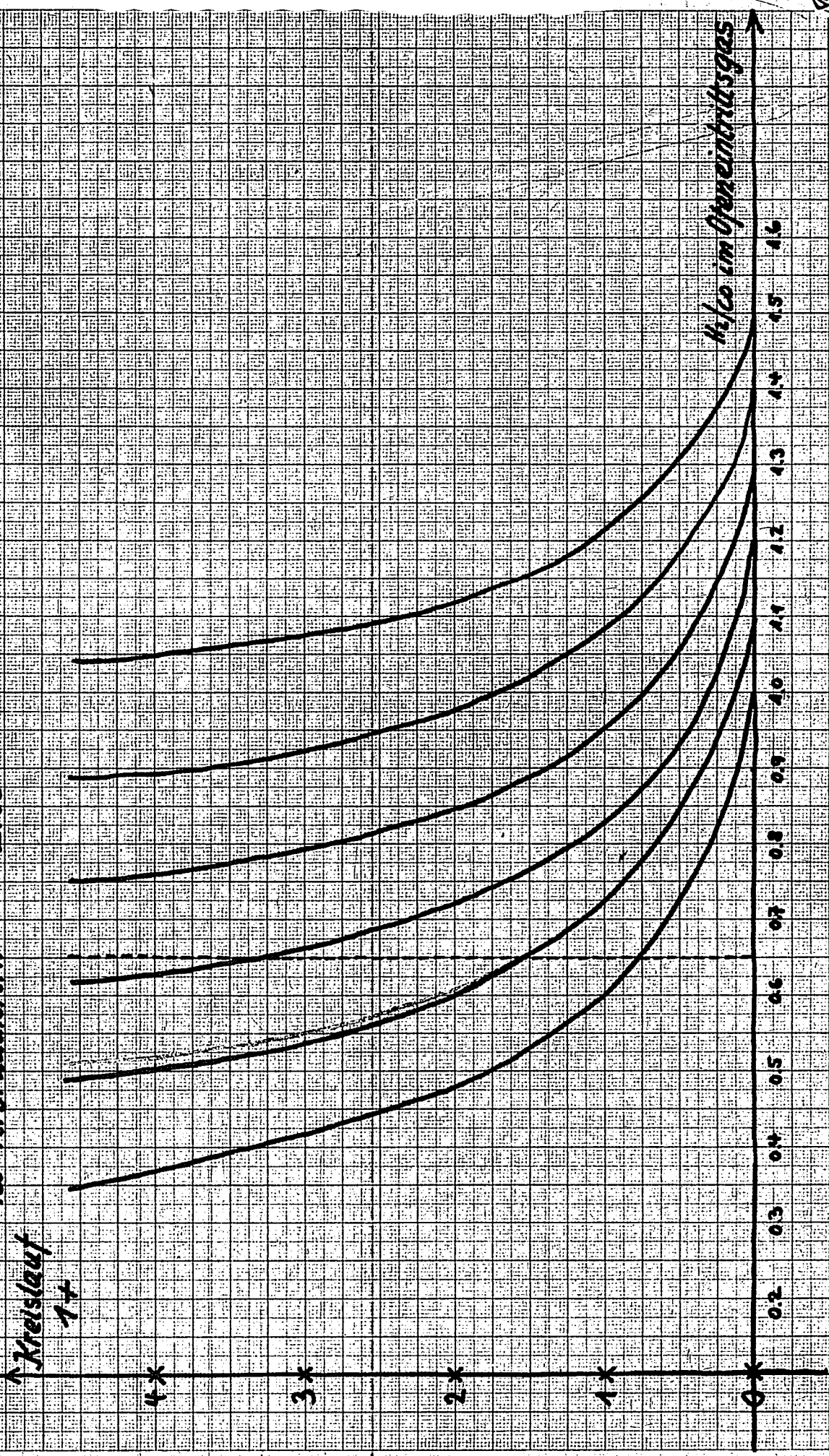
H₂/CO c. Offeneintrittsgas

0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7 1.8

DWA Nr. 93

H₂/CO-Verhältnis im Openentriftsgas bei konstantem CO+H₂-Umsatz unter Verwendung verschiedener Wassergase in Abhängigkeit vom Kreislauf

CO+H₂ in allen Fällen 87% (Nutzgas)
 CO+H₂-Umsatz " 63%
 H₂/CO-Verbrauchstverh. " 2:00



74-42

Oberhausen-Holtan, den 8. März 1941.

RGH.Abt.DVA. Nr./Wg.-

Druckversuchsanlage.

Herrn Professor M a r t i n .

In der Anlage sind die Versuchsergebnisse aus Öfen verschiedener Bauart zusammengestellt.

Die Versuche wurden unter gleichen Bedingungen mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 durchgeführt.

Veranlassung für die Versuche waren die unterschiedlichen Ergebnisse zwischen dem Forschungslabor und uns bei den Versuchen mit Fe-Kontakten.

Hier sollte gezeigt werden, daß der bisher den Versuchen mit Eisenkontakten dienende Ofen 11 in seiner Wärmeleistung anderen erprobten Konstruktionen gleichkommt.

Bei dieser Gelegenheit konnte wieder einmal, wie schon bei früheren Versuchen in Ofen 4, (vergl. Bericht Bahr - Heger vom 18.1.1939) gezeigt werden, inwieweit eine größere Wärmeleitfläche von günstigem Einfluß für die Synthese ist.

Nicht der Abstand eines Kontaktkornes von seinem wärmeabführenden Blech oder Rohrwand ist maßgebend, sondern nur die dem Gesamt-Kontaktvolumen zur Verfügung stehende Wärmeleitfläche, wobei aber diese wiederum über den Inhalt des Ofens vollkommen gleichmäßig verteilt sein muß.

Wenn die in beiliegenden Bericht aufgeführte Temperatur in Ofen 11 um 2°C höher gelegen hat als bei Ofen 10, so ist dieses nur ein Beweis für das geringere Temperaturgefälle bei Ofen 11, was wiederum in der größeren Wärmeleitfläche dieses Ofens seine Ursache findet.

Abschließend kann darum gesagt werden, daß die in Ofen 11 durchgeführten Versuche mit Eisenkontakten nicht zu ungünstigen oder gar schlechten Ergebnissen geführt haben.

Der in den nächsten Wochen mit Eisenkontakt in Betrieb kommende 4,5 m lange Drucklamellenofen wird zeigen, ob die bisher in Ofen 11 erzielten Ergebnisse reproduziert werden können.

Odr.: Hg.,

A.,

No.

Druckversuchsanlage.

Vergleich des 14 mm - Rohrofens (11) mit einem
normalen HD-Mannesmann-Doppelrohrfen (10).

Die 8. Füllung in Ofen 11 war ein normaler Kobalt-Wischkontakt 2 - 3 mm auf Rüstgur, Kenn-Nr. 18/919.

Zweck des Versuches war es, festzustellen, ob der Ofen 11 in seinen Wärmeableitungsvermögen und damit in seiner Leistung dem normalen Syntheserofen gleich ist.

Ofen 11 enthält 267 Rohre, deren Durchmesser innen 14 mm und außen 22 mm beträgt. Bei einer Länge von 3080 mm ergibt sich demnach ein Ofenvolumen von 127 Litern. Somit errechnet sich für 1 Liter Kontaktraum eine Kühlfläche von $0,286 \text{ m}^2$.

Ofen 10 enthält s.St. 87 normale Doppelrohre, wie sie sich in Ofen der RB befinden, wobei der innere ϕ des Außenrohres 44 mm, der äußere ϕ des Innenrohres 24 mm beträgt. Bei der Länge von 4000 mm beträgt das Ofenvolumen 370 Liter. Für 1 Liter Kontaktraum stehen dementsprechend $0,291 \text{ m}^2$ Kühlfläche zur Verfügung.

Der Versuch wurde unter gleichen Bedingungen wie der Versuch in Ofen 10, 10. Füllung betrieben. Nach dem Anfahren mit Restgas RB (5 Betriebstage) wurde der Ofen 11 auf Wassergas-Kreislauf 1 + 3 bei 175°C umgeschaltet. Um einen rd. 65 %igen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz zu erhalten, mußte die Temperatur schnell auf 194°C erhöht werden. Der über 31 Betriebstage erzielte $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 63 % bedingte während dieser Zeit eine Temperaturerhöhung auf 200°C , wobei die mittlere Temperatur bei $196,5^\circ \text{C}$ lag.

Die folgende Gegenüberstellung der Perioden von Ofen 10 aus dem ersten 12 und von Ofen 11 aus 31 Betriebstagen läßt erkennen, daß selbst über die $2\frac{1}{2}$ -fache Betriebszeit der Ofen 11 noch wesentlich besser ^{war}. Der praktische Verflüssigungsgrad in Ofen 11 lag dem in Ofen 10 gegenüber (89,3 - 82,6) so günstig,

daß

daß selbst bei einem um 3 % niedriger liegenden Umsatz in Ofen 11 eine noch höhere Ausbeute erzielt wurde. Parallel verläuft hiermit die Siedelage der Produkte (angeführt sind die Siedeanalysen nach Engler), denn mit steigender Vergasung konnte bisher immer eine Verschiebung der Siedelage nach unten festgestellt werden.

Ofen	10 Doppelrohrföfen der RB.	11 14 mm - Rohföfen
Betriebstage	<u>12</u>	<u>31</u>
Temperatur °C	191 - 197 $\bar{\mu}$ 194,8	196 - 200 $\bar{\mu}$ 196,8
CO + H ₂ -Umsatz	65,7	62,7
CO + H ₂ -Verfl. ° analyt.	61,4	63,0
CO - Verfl. ° prakt.	82,6	89,3
Ausbeute g/Km ³ Nutzgaz	119,8	117,0

Produkte:

a.) Siedelage:	- 200°	32 Gew. %	29 Gew. %
	200 - 320°	25 "	24 "
	oberh. 320°	43 "	46 "
b.) Olefingehalt:			
	Benzin - 200°	70 Vol. %	71 Vol. %
	Öl 200 - 320°	55 "	55 "

Nach insgesamt 31 Betriebstagen wurde gleichzeitig mit der in Ofen 10 vorgenommenen Belastungserhöhung die Belastung auf 1,20 Km³/Norm. Vol., Std. erhöht. Auch hierbei zeigte sich deutlich das bessere Wärmeableitungsvermögen des Ofen 11:

Belastung	Ofen 10		Ofen 11	
	1,00	1,20	1,00	1,20
CO + H ₂ -Umsatz in Km ³	452	639	161	216
Produktion " kg	75,7	99,7	30,1	39,6

Diese Zahlen bedeuten, bezogen auf die Normalbelastung, für

	Ofen 10	Ofen 11
eine Umsatzsteigerung von	41,4 %	34,2 %
" Produktionssteig. "	31,7 %	32,2 %
Steigerung der Vergasung	9,7 %	2,0 %

Aus der Gegenüberstellung geht hervor, daß die Vergasung in Ofen 11 trotz eines Mehrumsatzes von 34 % $CO + H_2$ gegenüber der normalen Fahrweise, nur in geringen Maße anstieg. Die in Ofen 11 erreichte Mehrproduktion konnte daher in Ofen 10 nur bei einer um noch 7 % höher liegenden Umsatzsteigerung erzielt werden. Ebenfalls konnte erkannt werden, daß mit dem Anstieg der Vergasung in Ofen 10 die Produkte wesentlich leichter wurden, während durch die Erhöhung des Gesamtumsatzes in Ofen 11 eine Verschiebung in der Siedelage der Produkte nicht auftrat:

Belastung		Ofen 10		Ofen 11		
		0,98	1,20	1,01	1,18	
Siedelage:	- 200°	51	60	45	46	Gew. %
	200 - 320°	30	27	28	28	"
	oberh. 320°	19	13	26	25	"
Olefingehalt:						
	Benzin - 200°	60	58	66	68	Vol. %
	Mittelöl 200 - 320°	46	43	48	53	"

Es konnte also einwandfrei bewiesen werden, daß der Ofen 11 nicht nur einem normalen MD-Synthesofen in seinen Wärmeleitvermögen gleichkommt, sondern noch besser ist.

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 28.11.-25.12.1940										
Ofen-Nr. 11	<div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin: 0 auto;"> A </div>	bis 31. Betriebstag										
Füllung: 8.		Betriebsstunden		Gasdruck		Temperatur		atü				
Co-Geinhalt: 10,3 kg		7		196,5 (196-200)		atü		196,5 (196-200)				
Sy-W-Gas: 302 Nm ³ /24 Stdn.	Restgas: 143 Nm ³ /24 Stdn.		" " " 6,0 Nm ³ /h		Kreislaufgas: 906 Nm ³ /24 Stdn.		Kreislauf: 1 + 3					
" " " 12,6 Nm ³ /h												
Belastung: 1,22 Nm ³ /kg Co, h			0,99									
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Utergewicht		
Sygas	5,9	-	0,1	39,3	48,0	0,3	6,4	-				
Restgas	13,8	0,2	0,1	45,5	24,4	2,1	13,9	1,02				
Kreislaufgas	11,9	0,2	0,1	43,7	30,5	1,7	11,9	1,00				
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,7 %		Kontraktion nach Menge: 52,7 %		H ₂ : CO im Sygas 1,22		" " N ₂ 54,0 %		H ₂ : CO im Restgas 0,54		" " CO ₂ 57,2 %		
Verbrauch von H ₂ : CO 2,02		Durchschnittliche Kontraktion: 53,4 %										
	% CO	% H ₂		% CO + H ₂								
umgesetzt	46,1	76,2		62,7								
verflüssigt	42,3	37,6		39,5								
Verfl.-Grad A	91,7	48,6		63,0								
" " P	89,3	44,3		59,3								
CH ₄ + C _m H _n 5,5		CO ₂ 2,8		bezogen auf CO-Umsatz								
Produkte						Gesamtprodukt						
Päräffingatsch	kg	%		SB		Engleranalyse:						
Cl-Kondensat	"	"		- 200°		44 Gew.%						
A.-K. Benzin	"	"		200-300°		26 "						
Flüssige Prod.	30,82	/24 Stdn. 100 %		> 320°		33 "						
Sywasser	kg =	X flüss. Produkte		Olefine		Vol.%						
				- 200°		68						
				; 200-320°		51						
Ausbeute												
Flüssige Prod.	102,1	g/Nm ³ Sygas		117,0	g/Nm ³ Nutzgas		g/Nm ³ Idealgas					
Gasol	4,4	" "		5,0	" "		" "					
Gesamt-Produkt	106,5	" "		122,0	" "		" "					
Sywasser	"	" "		"	" "		" "					
Bemerkungen:												
Durchschnitt aus der Fahrperiode mit normaler Belastung.												

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 27.12.40 - 20.1.1941 194									
Ofen-Nr. 11	B	Betriebsstunden: 33. - 57. Betriebstag									
Füllung: 8.		Gasdruck: 7 atü	Temperatur: 211,4 °C								
Co ₂ -Inhalt: 10,3 kg											
Sy-W-Gas: 360 Nm ³		Restgas: 152 Nm ³									
" " " " "		" " " " "									
" " " " "	15,0 Nm ³ /h	Kreislaufgas: 1077 Nm ³									
" " " " "		Kreislauf									
Belastung: 1,46 Nm ³ /kg Co, h		Belastung: 1,18 Nm ³ /Norm.-Vol., h									
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Utergewicht	
Sygas	6,6	--	0,2	38,1	48,4	0,3	6,7	--			
Restgas	17,9	0,2	0,2	43,8	18,6	3,2	16,1	1,01			
Kraftgas	14,6	0,2	0,1	42,5	26,0	2,5	14,1	1,01			
Gesamt-Inerte (Idealgas): 13,8 %		H ₂ : CO im Sygas: 1,27		H ₂ : CO im Restgas: 0,42		Verbrauch von H ₂ , CO: 2,06		Kontraktion nach Menge: 57,8 %		N ₂ : 58,4 %	
								CO ₂ : 63,1 %		Durchschnittliche Kontraktion: 58,1 %	
		% CO		% H ₂		% CO + H ₂					
umgesetzt		51,7		83,8		69,7					
verflüssigt		45,9		41,8		43,7					
Verfl.-Grad. A.		88,7		49,8		62,6					
" " P		88,0		42,7		57,6					
CH ₄ + C _m H _n		CO ₂								bezogen auf CO-Umsatz	
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingasölch kg						SB. Engleranalyse:					
Ol-Kondensat "						-200° 46 Gew.%					
A.-K. Benzin "						200-320° 28 %					
Flüssige Prod. 39,40 <i>1/24 Edu</i> 100 %						-320° 24 %					
Sywasser kg = <i>flüss. Produkte</i>						Olefine Vol.%					
						- 200° 67 , 200-320° 50					
Ausbeute											
Flüssige Prod. 109,4 g/Nm ³ Sygas		127,0 g/Nm ³ Nutzgas								g/Nm ³ Idealgas	
Gasöl		" "		" "		" "		" "		" "	
Gesamt-Produkt		" "		" "		" "		" "		" "	
Sywasser		" "		" "		" "		" "		" "	
Bemerkungen:											
Durchschnitt aus der Fahrperiode mit rd. 20 % Überlast.											


Herrn Professor M a r t i n .

In der Anlage übersende ich den Bericht über den Wassergaskreislaufversuch in einem typgerechten Mannesmann-Doppelrohröfen:

Ofen 10,
11. Füllung.

Zur analytischen Untersuchung der Produkte wurden wöchentlich Proben an das Betriebslabor II der EB, für die Schmierölsyntheseversuche ebensoviel Proben an das H.L. und große Mengen an Ölkondensat für die Oxosynthese an das F.L. gegeben.

Die fraktionierte Destillation des Gasols wurde vom H.L. ausgeführt.



Ddr.: Hg.,

A.,

F.,

Roe.,

Tr.,

V.

Durchschrift

Olefinsynthese

Wassergaskreislauf über Kobalt - Mischkontakt .

Im Rahmen der Olefinsynthese wurde von Ende Februar 1941 bis Ende September 1941 ein weiterer Wassergaskreislaufversuch über Kobalt-Mischkontakt durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren, vor Inbetriebnahme des Ofens, wie folgt festgelegt:

Belastung: 0,80 Nm³/Norm.-Vol.
entspr. " bei RB: 800 Nm³/Ofen, Std.
Gasdruck : 7 atü
Kreislauf: 1 + 3
Temperatur max.: 225°C = 25 Wasserdampfdruck
CO + H₂-Umsatz : 70 %
Ofen : Mannesmann-Doppelrohr 4 m
Kontakt: Normal-Kobaltmischkontakt 2 - 3 mm .

Der in den Monaten August 1940 bis Februar 1941 durchgeführte Wassergaskreislaufversuch ließ in mancher Hinsicht optimale Betriebsbedingungen erkennen, unter welchen der hier beschriebene Versuch gefahren werden mußte:

So wurde darum für diesen Versuch die Belastung auf 80 % der Normal-Belastung festgelegt, die Temperatur von 225°C = 25 atü Dampfdruck nicht überschritten, und der Kreislauf bei 1 + 3 gehalten (1 Teil W-gas + 3 Teile Restgas).

Die gestellten Aufgaben waren:

- I. Was für ein Ergebnis erzielt man unter den obigen Bedingungen im Dauerbetrieb, wenn das benzinfreie Restgas in den Kreislauf gebracht wird, d.h. das Rücklaufgas nach der Druck-A.K.-Anlage für den Kreislaufbetrieb entnommen wird ?
Wie sehen die hierbei erhaltenen Produkte im Hinblick auf die Weiterverarbeitung aus ?

II. Welche Veränderung erfahren die mit dem Endgas rückgeführten Benzine im Hinblick auf die Weiterverarbeitung und wie liegt überhaupt das Gesamtergebnis eines unter diesen Bedingungen -Benzin im Kreislauf- gefahrenen Ofens ? Ist z.B. die Vergasung höher ?

III. Kann die Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas) zum CO eine Anreicherung der Olefine in den Produkten herbeiführen, wenn die Verschiebung des H_2/CO durch eine Temperatursteigerung - die hierdurch aufkommende Umsatzsteigerung zieht eine Wasserstoffminderung nach sich - erzwungen wird ?

IV. Wie ist der Charakter der Gasole unter verschiedenen Fahrweisen

- a) mit Benzin im Kreislauf;
- b) ohne " " " " ?

V. Welche Temperaturen sind bei der Olefinsynthese zu fahren ? Wie groß muß die Belastung des Ofens sein ?

A.) Versuchsbericht.

1. Beschreibung der halbtechnischen Versuchsanlagen:

a) Ofen:

Mannesmann-Doppelrohrföfen, 4 m lang.
Rohrdurchmesser 44 x 24 mm.
Rohrquerschnitt 10,67 cm²
Kontakttrauminhalt 372 Liter.
Wärmeleitfläche 0,211 m²/Liter Kontakttraum.

b) Kondensation:

Paraffinvorlage 3 m vom Ofen entfernt, luftgekühlt;
Ölkondensation, bestehend aus 2 indirekt gekühlten Rohrkühlern, je 8 m² Kühlfläche, zusammen 16 m² Kühlfläche.

c) A.K.-Anlage, bestehend aus 2 Türmen:

Länge der Türme 200 cm
Querschnitt der Türme 0,126 m²
Füllung " " 95 kg Supersorbon FS je Turm

d) Kompressor:

Zweistufig mit einer Ansaugleistung von rd. $200 \text{ m}^3/\text{Std.}$ bei einem Enddruck von 7 atü. Er komprimiert gleichzeitig die vor dem Kompressor entspannte Rücklaufgasmenge.

2.) Kontakt:

Normal-Kobaltnischkontakt 2 - 3 mm, auf Röstgur.

Kenn-Nr. 1286, aus der Katorfabrik.

Reduziert bei 425°C

Reduktionswert 62 %

Staub 4,4 %

Abrieb 9,3 %

Schüttgewicht 250 g/Liter.

Zusammensetzung: 100 Co, 5 ThO_2 , 8 MgO, 200 Kgr.

Zusammensetzung n. Analyse:

34,60 % Co = 100

1,57 % ThO_2 = 4,54 % v. Co

2,45 % MgO = 7,09 % v. Co

48,60 % Kgr. = 100 : 140.

Eingefüllte Menge: 92,2 kg mit 32 kg Co.

3.) Anfahren:

Der Ofen wurde am 27.2.1941 bei einer Temperatur von 120°C mit Restgas RB im Kreislauf 1 + 3 angefahren und in den ersten 15 Betr.-Stunden in der Temperatur bis auf 165°C erhöht.

Nach 134-stündigem Restgas-Kreislaufbetrieb wurde er dann auf Wassergas im Kreislauf 1 + 3 umgestellt und in den nachfolgenden zwei Tagen in der Temperatur bis auf $190,7^\circ\text{C}$ gefahren. Der gewünschte CO + H_2 -Umsatz von 70 % war erreicht, die Temperatur mußte jedoch schon bald wieder erhöht werden und erreichte am 14. Betr.-Tag $195,4^\circ\text{C}$, bei der dann der Ofen längere Zeit unter Beibehalten des CO + H_2 -Umsatzes von rd. 70 % betrieben werden konnte.

Nach 275 Betr.-Stunden war die Absättigung des Kontaktes vollzogen, der anfallende Paraffingatsch weiß und frei von Kontaktbestandteilen.

Eine Betriebsstörung (Kompressor defekt) erfordertenach der 493. Betr.-Stunde einen Stillstand von 4 Stunden zur

Überholung

Überholung der Maschine; der Ofen wurde sofort entspannt und mit H_2 unter Atmosphärendruck beschickt, die Temperatur bei $192,5^\circ C$ gehalten. Nach Beseitigung der Störung wurde der Ofen bei $192,5^\circ C$ sofort mit Wassergas im Kreislauf wieder angefahren. Der daraufhin anfallende Paraffingatsch war zunächst schwach rosa, dann rosa-grau, dann grau, dann hell grau und schließlich (86 Betr.-Stunden nach dem Stillstand) wieder weiß gefärbt. Die Erscheinung des Austragens von Kontaktbestandteilen durch den Paraffingatsch bei Wiederanfahren nach einem Stillstand ist schon oft bei Wassergaskreislaufversuchen beobachtet worden und die Ursache hierfür im wesentlichen auch erkannt. Z.Zt. laufen bei uns Versuche, die nach praktischen Verfahren suchen, um diesem Übelstand entgegen zu wirken.

Wenn es auch bei diesem Stillstand nicht bis zur Schwarzfärbung des Paraffingatsches kam, so ist dieser Umstand einzig und allein auf das Alter des Kontaktes (20 Betr.-Tage) zurückzuführen. Denn, wie von uns früher schon erkannt, ist die Schädigung des Kontaktes durch Stillstand um so geringer, je älter der Kontakt ist.

Die wesentliche Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes zum Benzin und der Abfall des Verflüssigungsgrades wurde auch diesesmal wieder beobachtet:

	Vor Stillstand	Nach Stillstand
Benzin - $200^\circ C$	32 Gew.%	42 Gew.%
Öl 200 - $320^\circ C$	22 "	22 "
Paraff. oberh. $320^\circ C$	46 "	36 "
$CO + H_2$ -Umsatz	69,2 Vol.%	69,2 Vol.%
Ausbeute an flüss. PP. g/Nm^3 Nutzgas ($CO+H_2$)	136,1	128,5

In diesem Fall sind 5,6 Gew.% flüss. PP. weniger nach dem Stillstand angefallen, obgleich der $CO + H_2$ -Umsatz unverändert geblieben ist.

4.) Versuchsperioden:

a) entsprechend der Aufgabe I
ohne Benzin im Kreislauf

Versuchsdauer:	120 Betr.-Tage.
Belastung:	0,80 Nm ³ /Norm.-Vol. = 29,9 Nm ³ /Ofen, Std.
Gasdruck:	7 atü
Kreislauf:	1 + 3
Temperatur:	190,7 - 209°O = 1.Ø 201°O
CO + H ₂ -Umsatz:	69,5 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad:	60,3 % (einschl. Gasol)

Ausbeute

an flüss. PP.	124,7 g/Nm ³ CO + H ₂
" Gasol	8,1 g/Nm ³ CO + H ₂
gesamt	132,8 g/Nm ³ CO + H ₂

Ausbeute-Maßzahl m. Gasol 191

CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	5,9 %
CO ₂ " " " " "	0,6 %

Siedelage des Gesamtproduktes (flüssig)

(Widmerkolonne, ab 250°O im Vakuum.)

Benzin	- 200°O	= 46 Gew. %
Öl	200 - 320°O	= 26 "
Weichparaff.	320 - 460°O	= 19 "
Hartparaff.	oberh. 460°O	= 9 "
Tafelparaff.	aus 320 - 460°O	= 3 "

Olefine "SPL"

im Benzin	- 200°O	= 65 Vol. %
" Öl	200 - 320°O	= 45 "

Weitere Zahlen sind aus dem anliegenden Produktionsbericht A und dem Kurvenbild DVA-Nr. 87 ersichtlich.

Zusammenfassend kann über diesen 4-monatigen Versuchsabschnitt gesagt werden, daß die hierbei erzielten Ergebnisse in jeder Hinsicht voll befriedigend sind.

Die Ursache für die gute Aufarbeitung in jeder Hinsicht liegt

liegt eindeutig bei der niedrigen Belastung, wie dieses in den nachfolgenden Zahlen gezeigt wird:

<u>Ofen 10</u>	10. Fullg.	11. Fullg.
<u>Belastung</u>	<u>1,00</u>	<u>0,80</u>
CO + H ₂ -Umsatz	62,7 %	69,5 %
Ausbeute an flüss. PP.		
g/Nm ³ CO + H ₂	104,5	124,7
Ausbeute-Maßzahl ohne Gasol	<u>167</u>	<u>179,5</u>

b) entsprechend der Aufgabe II

Schon in früheren Versuchen ist der Einfluß des Benzinfahrens nach verschiedenen Richtungen hin geprüft worden, wobei aber stets das Hauptaugenmerk auf Verflüssigungsgrad und Siedelage der Produkte gesetzt wurde. Diesemal galt es vornehmlich den Charakter der Produkte selbst auf ihre Verwendbarkeit für die Weiterverarbeitung aus beiden Fahrweisen zu prüfen.

Der Versuch wurde vom 121. - 168. Betr.-Tag = 48 Betr.-Tage so durchgeführt, daß eine Woche mit Benzin und dann eine Woche ohne Benzin im Kreislauf gefahren wurde. Durch das wechselweise Fahren war der Einfluß des Kontaktalters von vornherein bei den Durchschnittsergebnissen aus den beiden Fahrweisen ausgeschlossen:

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. Gasol)	58,4	58,6
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	8,4	7,8
CO ₂ " " " - "	2,2	3,0
<u>Ausbeute an</u>		
flüss. FP. g/Nm ³ (CO+H ₂)	120,0	118,0 x)
Gasol g/Nm ³ (" ")	12,0	11,5
Ges.-Ausbeute g/Nm ³ (CO+H ₂)	132,0	129,5
Ausbeute-Maßzahl m. Gasol	184,6	185,5

Siedelage (Widmer, ab 250°C i. Vakuum)

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

Olefins "SPL"

Vol. % i. Benzin	- 200°C	61,8	57,4
" " Öl	200 - 320°C	46,7	46,3

Weitere Daten siehe Anlage Prod.-Bericht B. u. C.

x) hier sind die 1,75 kg Tagesverlust berücksichtigt, die nachweislich mit dem Kompr.-Verlustgas über Kolbenringe und mit dem Kompr.-Schmieröl verloren gehen. Dieser Verlust machte s. Zt. 2,35 Gew. % der Tagesproduktion aus.

Nach diesen Daten erkennt man, daß weder in der Ausbeute, noch in der Siedelage des Gesamtproduktes bei beiden Fahrweisen Unterschiede bestehen. Der um 4 - 5 Punkte geringere

Olefingehalt

Olefingehalt im Benzindestillat hat sich hier, wie beim vorigen Wassergaskreislaufversuch, bestätigt. Weit bedeutender ist aber die Konstitutionsänderung der Olefine im Benzinbereich dergestalt, daß diese bei der Schmierölpolymerisation

- a) geringere Schmierölausbeuten und
- b) höhere Viskositätspolhöhen

ergeben.

Fahrweise	Betr.- Tag	n - 51 200 °C		
		Ausbeute	V ₅₀	VPH
ohne Benzin	119.	48,8	14,9	1,64
mit "	125.	44,6	10,1	1,80
ohne "	132.	45,4	16,7	1,72
mit "	139.	41,0	9,8	1,84
ohne "	146.	48,4	13,7	1,70
mit "	153.	41,2	9,0	1,84
ohne "	160.	48,8	14,2	1,74
mit "	167.	36,4	9,9	1,80

(Zahlenwerte entstammen den Schmierölversuchen im H.L.)
(Vergl. Bericht Clar, vom 2.8.1941)

Außerdem ist zu erkennen, daß sowohl Ausbeute als VPH (siehe Kurvenbild DVA Nr.87) schon bei der ersten Rückkehr auf die alte Fahrweise den alten Stand nicht wieder erreichen. Der Kontakt hat anscheinend durch das „Benzin -im- Kreislauf-fahren“ eine Schädigung erfahren, so daß die alte Qualität der Olefine eben nicht mehr erreicht wird.

Nach diesen Zahlen scheint darum der Kreislaufbetrieb unter Einschluß der A.K.-Anlage unerlässlich.

Allerdings hat die Fahrweise "mit Benzin im Kreislauf" auch technische Vorteile:

So ist bei gleicher Produktion an flüss. Produkten, wie schon in früheren Versuchen, auch hier wieder ein größerer Anfall an Ölkondensat festzustellen, wodurch eine wesentliche Entlastung der Aktivkohle gegenüber der Fahrweise "ohne Benzin im Kreislauf" aufkommt.:

Fahrweise	mit Benzin Gew. %	ohne Benzin Gew. %
Paraffingatsch	15	16
Ölkondensat	68	48
A.K.-Benzin	17	36

c) entsprechend der Aufgabe III.

Es ist früher einmal beobachtet worden, daß mit einer Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses im Kreislaufgas (Frischgas + Rücklaufgas) zum CO hin eine wesentliche Erhöhung des Olefingehaltes in den flüssigen Produkten zu erreichen ist. Diese Kohlenoxydanreicherung im Kreislaufgas ist durch eine Temperaturerhöhung zu erreichen; diese bedingt eine Steigerung des Umsatzes, wodurch der H_2 -Gehalt im Restgas ungleich stärker als der CO-Gehalt abfällt und so unter Beibehalten eines bestimmten Kreislaufes die Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses zum CO im Kreislaufgas - Ofeneintrittsgas - herbeiführt:

Versuchszeit Betr.-Tag	169.-176.	177.-182.	185.-188.
Belastung	0,80	0,80	0,80
Temperatur °C	211,4	218,6	225
CO + H_2 -Umsatz	68,7	74,6	77,5
H_2 : CO i. Kreislaufgas	0,64	0,60	0,505
SPL-Olefine.			
1. Benzin - 200°C	63	59	61
1. Öl 200 - 320°C	45	42	43
CO ₂ bez. auf CO-Umsatz	4,3	6,5	9,1
CH ₄ " " " "	8,1	11,5	15,5
H_2/CO - Verbrauch	1,93	1,89	1,85
<u>Siedelage:</u>			
Gew. % Benzin - 200°C	51	56,5	62
" Öl 200- 320°C	27	26,0	25
" W.P. 320 - 460°C	16	14,0	10
" H.P. oberh. 460°C	6	3,5	3
Dichte d. flüss. Primär- produktes bei 20°C	0,743	0,732	0,724

Man sieht aber eindeutig, daß die Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses im Kreislaufgas nicht von so starkem Einfluß für die gewünschte höhere Olefinbildung ist, wie die Ursache für das Ansteigen der Vergasung (erhöhte Beanspruchung des Ofens, größerer Umsatz, höhere Temperatur), die eine niedrigere Olefinbildung nach sich zieht. Dieses Versuchsergebnis zeigt, daß unter solchen Umständen der Olefingehalt nicht ansteigt, sondern noch abfällt. Die Reaktion läuft ganz in Richtung: mehr Vergasung - weniger Olefine.

Daß unter diesen Umständen eine wesentliche Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes aufkommen mußte, versteht sich von selbst und geht aus den angeführten Zahlen eindeutig hervor.

Erwähnenswert erscheint auch hier wieder die Tatsache, daß die Kohlensäurebildung (Konvertierung) bei steigender Temperatur größer wird.

Wenn auch die Ergebnisse der Schmierölsynthese aus dieser letzten Versuchsperiode nicht voll befriedigen konnten, so ist das Gesamtergebnis dieses Abschnittes, besonders in bezug auf die Ausbeute, noch als hinreichend zu bezeichnen:

—Versuchszeit—	—18.3.—204.—Betr.—Tag—
Versuchsdauer	22 Betr.-Tage
Fahrweise	ohne Benzin im Kreislauf
Belastung	0,805 Nm ³ /Norm.-Vol.
	= 29,9 Nm ³ /Ofen, Std.
Gasdruck	7 atü
Kreislauf	1 + 2,9
Temperatur	225 °C
CO+H ₂ -Umsatz	78,0 %
CO+H ₂ -Verfl.-Grad prakt. (einschl. Gasol)	52,5 %
<u>Ausbeute</u>	
an flüss. PP.	115,3 g/Nm ³ CO + H ₂
" Gasol	14,0 g/Nm ³ CO + H ₂
	<u>129,3 g/Nm³ CO + H₂</u>
Ausbeute-Maßzahl m. Gasol	166
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	14,7 %
CO ₂ " " " "	8,8 %

Siedelage des Gesamtproduktes (flüssig)
(Widmerkolonne, ab 250°C im Vakuum)

Benzin	- 200°C =	63,2 Gew.%
Öl	200 - 320°C =	24,6 "
Weichparaff.	320 - 460°C =	9,2 "
Hartparaff. oberh.	460°C =	3,0 "
Tafelparaff.	= 2 - 3 Gew.% v. Gesamtprodukt.	

Olefine "SPL"

im Benzin	- 200°C =	59 Vol.%
" Öl	200 - 320°C =	41 "

Weitere Daten siehe Anlage Prod.-Bericht E.

d) entsprechend der Aufgabe IV.

Im Hinblick auf die Weiterverarbeitung des Gasols war es von Interesse zu erfahren, wie sich das Gasol aus der Olefinsynthese zusammensetzt. Auch konnte durch die verschiedenen Fahrweisen "mit und ohne Benzin im Kreislauf" eine Änderung im Charakter des Gesamtgasols erwartet werden. Ganz allgemein soll folgendes vorausgesagt werden: Mit Alterwerden eines Ofens und bei Steigerung des Umsatzes durch Temperaturerhöhung, steigt entsprechend der Siedelageverschiebung der flüssigen-Produkte zur Benzinseite der Gasolgehalt, sowie die gasförmigen KW überhaupt, was durch die nachfolgenden Zahlen gezeigt wird:

<u>Ofenalter</u> (Betr.-Tag)	139.	174.	190.
Belastung	0,80	0,80	0,80
Temperatur °C	209	211,4	225
CO + H ₂ -Umsatz	70,3	68,5	76,2
% CH ₄	6,66	8,20	15,14
% C ₂ , C ₃ , C ₄	10,94	11,10	12,76
% C ₅ u. höhere KW	82,40	80,70	72,10
Dichte bei 20°C d. flüss. Primär-Produkte	0,750	0,743	0,722
Gew.% Benzin - 200°C	48	51	62

Die fraktionierte Destillation der gasförmigen KW nach Podbielniak aus den beiden Fahrweisen "mit und ohne Benzin im Kreislauf" ließ für das Gasol interessante und aufschlußreiche Unterschiede erkennen:

Der durch die Zahlenwerte nachfolgende Vergleich zeigt, daß in beiden Fällen der Gesamtgehalt an Gasol ($C_3 + C_4$) hinreichend gleich bleibt. Innerhalb der Fraktionen macht sich jedoch eine Verschiebung bemerkbar. So wird bei der Fahrweise ohne Benzin im Kreislauf rd. 28 Gew.-% mehr C_4 , im gleichen Maße aber bei der Fahrweise mit Benzin im Kreislauf weniger C_4 , hierfür aber 28 Gew.-% mehr C_3 gebildet. Das Verhältnis von ungesättigten zu gesättigten KW bleibt bei beiden Fahrweisen in der C_3 -Fraktion unverändert. In der C_4 -Fraktion geht der Anteil der ungesättigten bei der Fahrweise mit Benzin im Kreislauf um 50 Gew.-%, gegenüber der Fahrweise ohne Benzin im Kreislauf, zurück, während der Gesättigtenanteil hinreichend konstant bleibt.

Es ist im wesentlichen das ungesättigte C_4 , welches bei der Fahrweise mit Benzin im Kreislauf zurückgeht. Im gleichen Maße steigen die C_3 -KW, ohne Änderung des Verhältnisses $C_{3-} : C_{3+}$, an:

Fahrweise	mit Benzin 1. Krslf.	ohne Benzin 1. Krslf.
Belastung	0,80	0,80
Temperatur °C	209	211,4
CO + H ₂ -Umsatz	70,3	68,5
Flüss.FP. g/Nm ³ CO+H ₂	111,5	105,0
Gasol C ₃ + C ₄ g/Nm ³ CO+H ₂	12,3	13,9
Gesamtausbeute	123,8	118,7
Ausbeute-Maßzahl	176	173
C ₂ H ₄ g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)	0,47	0,12
C ₃ H ₆ Gew.-%	17,5	7,8
C ₃ H ₈ "	31,0	13,1
C ₄ H ₈ "	28,9	58,3
C ₄ H ₁₀ "	22,6	20,8
	36 > 49	37 > 21
	56 > 51	74 > 79

Der Gehalt an Athylen lag in beiden Fällen unter 0,5 g/Nm³ Nutzg.
Durch die Ausbeute-Maßzahl wird auch hier wieder bestätigt,
daß

daß der Verflüssigungsgrad bei beiden Fahrweisen der gleiche ist. Wenn bei der Fahrweise ohne Benzin im Kreislauf rd. 1,6 g mehr Gasol entstand, so ist dieser Umstand auf die um 2,4°C höhere Temperatur zurückzuführen. Es wurde darauf geachtet, daß die Gasolausbeute bei beiden Fahrweisen, besonders aber bei der Fahrweise "ohne Benzin im Kreislauf", 100 %ig war; denn nur so konnte man von der ursprünglichen Zusammensetzung der Gasole aus dem Wassergaskreislaufbetrieb sprechen und Vergleiche aufnehmen.

Ließ man nun die Gasolausbeute bei der Fahrweise ohne Benzin im Kreislauf auf 45 % abfallen, sodaß stets 55 % des Gesamtgasols durch Kreislauf über den Kontakt rückgeführt wurden, so entstanden wieder aus dem ungesättigten Anteil der C_4 -Fraktion C_3 -KW, wobei das Verhältnis $C_{3-} : C_{3+}$ von 31 : 69 gefunden wurde. Der gesättigte C_4 -Anteil machte hier 22,1 Gew.% vom Gesamtgasol aus.

Hieraus erhellt allgemein die Tatsache, daß durch die Fahrweise "mit Benzin + Gasol im Kreislauf" stets nur der ungesättigte C_4 -Anteil zurückgeht, aus dem dann im gleichen Maße C_3 -KW entstehen, die $C_{3-} : C_{3+}$ im Verhältnis 1 : 2 enthalten.

e) entsprechend der Aufgabe V.

Die letzten Wassergaskreislaufversuche über Normal-Kobaltmischkontakt einschl. des hier beschriebenen Versuches gestatten, über die anzuwendenden Temperaturen einige Angaben zu machen:

Ein bei normaler Belastung gefahrener Doppelrohröfen mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 wird, unter Einhalten eines 63 %igen $CO + H_2$ -Umsatzes, nach 6 Monaten 220°C erreicht haben; während ein mit nur 80 % der Normalbelastung betriebener Ofen nach 6 Monaten 214°C erreicht hat, wenn der $CO + H_2$ -Umsatz mit 70 % über die Dauer der Laufzeit beibehalten wird. Die Ursache für die höhere Temperatur im Fall 1 ist selbstverständlich durch den höheren effekt. Umsatz bedingt:

Fall	1	2
Belastung	1000	800
CO + H ₂ einges.	870	695
CO + H ₂ umges.	546	486

Wichtig für eine gute Ausbeute an flüss. Produkten mit guten Qualitäten ist beim Wassergaskreislauf die Frage der Belastung:

Belastung	1,00	0,80
Lebensdauer:	6 Monate	6 Monate
Anfangstemperatur:	191°C	190°C
Endtemperatur:	220°C	214°C
% CO + H ₂ -Umsatz	63	70
CO + H ₂ -Umsatz effekt.	546	486
Ausbeute g/Nm ³ Nutzgas	104,5 flüss.	124,7 flüss.
Benzin - 200°C Gew. %	51 - 53	46 - 48
<u>Schmieröl</u> (n-Öl bei 200°C)		
Ausbeute	42,0	48,0
V ₅₀	14,0	17,0
VPH	1,71	1,67

In diesen Zahlen findet man wiederum eine Bestätigung für die gute Wirkung der 80 %igen Belastung. Es besteht somit verfahrensmäßig beim Wassergaskreislauf in der Belastung - Erniedrigung eine Möglichkeit, die Qualität der Produkte zu steigern, womit dann gleichzeitig eine Ausbeutesteigerung verbunden ist. Sie gestattet geringer zu vergasen, darum auch mehr und qualitativ bessere Olefine zu bilden.

Wenn auch die Gesamtproduktion an flüss. Produkten bei der verminderten Belastung (80 %) um 14 % gegenüber der Normalbelastung geringer ist, so ist, wie der nachfolgende Vergleich zeigt, die Schmierölproduktion hierbei nicht wesentlich geringer, dafür aber die Qualität besser:

a.) Normalbelastung (1000 Nm³ Wassergas/Ofen, Std.)

$$1000 \cdot 0,865 \cdot 104,5 \cdot 51 \cdot 42,0 = \underline{194} \quad +)$$

$$\text{VPH} = 1,71$$

b.) 80 % - Belastung (800 Nm³ Wassergas/Ofen, Std.)

$$800 \cdot 0,865 \cdot 124,7 \cdot 46 \cdot 48,0 = \underline{191} \quad +)$$

$$\text{VPH} = 1,67$$

+) Belastung · Ausbeute · Benzinanteil · Schmierölausbeute.

5. Durchschnittsergebnis über

204 Betr.-Tage:

Wenn auch im vorbeschriebenen versuch die einzelnen Versuchsperioden zur Lösung der verschiedensten Fragen unter verschiedenen Bedingungen gefahren wurden, so lassen sich doch folgende Durchschnittswerte für den Gesamtversuch ermitteln:

Belastung	= 0,80 Nm ³ /Norm.-Vol.
	= 29,8 Nm ³ /Ofen, Std.
entspr. bei RB	= 800 Nm ³ /Ofen, Std.,
Temperatur	= 190 - 225°C, i.ß 207°C
	= 12 - 25 atü Wasserdampfdruck
Kreislauf	= 1 + 3
CO+H ₂ -Umsatz	= 70,7 %
CO+H ₂ -Verfl.-Grad prakt.	= 58,9 % (einschl. Gasol)
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	= 6,6 %
CO ₂ " " " "	= 2,2 %
Ausbeute an flüss. PP.	= 121,8 g/Nm ³ Nutzas (CO+H ₂)
" Gasol	= 9,9 g/Nm ³ " (")
gesamt	= 131,7 g/Nm ³ Nutzas (CO+H ₂)

Siedelage:

Benzin	- 200°C = 49,7 Gew.%
Öl	200 - 320°C = 25,7 "
Weichparaff.	320 - 460°C = 17,0 "
Hartparaff.	oberh. 460°C = 7,6 "
Tafelparaff. aus	320 - 460°C = 2,5 - 3,0 Gew.%

Olefine "SPL"

1. Benzin	- 200°C = 63 Vol.%
1. Öl	200 - 320°C = 45 "

Weitere Daten siehe Anlage Prod.-Bericht F.

6. Sonstige Eigenschaften der Produkte:

a.) Säuren - Ester:

Die Bestimmung der NZ und VZ im Laufe des 204-tägigen Versuches ließ allgemein erkennen, daß diese Zahlen zunächst bei einem frischen Kontakt sehr niedrig sind und dann mit Alterwerden des Kontaktes, mit steigender Temperatur und steigendem Umsatz, immer größer werden:

Betr.- Tag	Temp. °C	CO+H ₂ - Ums.	Bi - 200°C		Öl 200-320°C	
			NZ	VZ	NZ	VZ
48.	200	68	0,35	0,90	1,00	1,80
72.	203,4	70	0,40	0,99	1,10	1,83
105.	206,2	69	0,58	0,80	1,42	2,04
181.	218,6	75	0,86	1,28	2,65	2,65
194.	225,0	79	1,40	1,73	2,85	3,50
201.	225,0	80	1,47	1,94	3,20	3,60

Während hiernach der Säuregehalt mit Alterwerden ansteigt, geht der Estergehalt (VZ - NZ) im gleichen Zuge schwach zurück. Außerdem sieht man, daß der Säuregehalt im Mittelölbereich um 140 % höher liegt als im Benzinbereich, wohingegen der Estergehalt (VZ - NZ) im Mittelölbereich den im Benzinbereich nur um rd. 50 % übersteigt.

b.) Oktanzahl - Cetanzahl:

Die Bestimmung der Klopfestigkeit des unbehandelten Benzindestillates - 200°C im CFR-Motor ergab eine

OZ von rd. 44

bei der Fahrweise ohne Benzin im Kreislauf, die aber dann auf 40 und darunter abfiel, wenn das Benzin im Kreislauf belassen wurde.

Etwa vom 180. Betr.-Tage an, d.h. von der Zeit der plötzlichen Temperatursteigerung von 211,4° auf 225°C zur Steigerung des Umsatzes mit dem Ziele einer höheren Olefinbildung, die aber, wie weiter vorn im Bericht gezeigt wird,

nicht

nicht erreicht wurde (siehe Seite 9, Aufgabe III), steigt die OZ bis auf 53 im unbehandelten Benzindestillat (-200°C) an.

In jedem Fall liegt aber die OZ für Benzindestillate $- 200^{\circ}\text{C}$ nach der H.R. bei 60 - 66.

Die Cetanzahl des Öldestillates von $200 - 320^{\circ}\text{C}$ lag über die Gesamtzeit des Versuches bei

$$\underline{\text{OZ} = 76 - 79 .}$$

7. Entleerung:

Der Ofen wurde nach 204 Betr.-Tagen stillgesetzt.

Die Entleerung des Ofens konnte ohne Extraktion oder Hydrierung des Kontaktes in kürzester Zeit durch Klopfen mit Bleihämmern durchgeführt werden. Die in 3 Rohren verbleibenden Kontaktreste wurden unter Anwendung der üblichen Entleerungsmethoden ohne Schwierigkeiten entfernt.

Der ausgebrauchte Kontakt war in seiner Form vollkommen erhalten geblieben, zeigte keinerlei Kohlenstoffabscheidung und enthielt 100 - 120 Gew.% Paraffin, bezogen auf den eingefüllten Frischkontakt.

8. Gesamt-Ofenleistung:

Der Wassergaskreislaufversuch in Ofen 10 (11. Füllung) wurde insgesamt 204 Betr.-Tage gefahren. In dieser Zeit wurden 15.300 kg flüss. Produkte + 1.240 kg Gasöl = 16.540 kg Gesamt-Produkt erzeugt.

Das Ofenvolumen ist 372 Ltr; mit der 11. Füllung besaß der Ofen einen Kobaltinhalt von 32 kg.

Es errechnet sich somit eine Leistung von

$$\underline{517 \text{ kg Gesamtprodukt/kg Co.}}$$

Hieraus ergibt sich für den MD-Synthesofen bei RB eine Jahresleistung (330 Betr.-Tage) von

$$665 \text{ tate flüss. Produkte}$$

$$+ 54 \text{ " Gasöl,}$$

wenn der Ofen mit 800 Nm^3 Wassergas/Std. belastet und der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz bei 71 % gehalten wird. (Inertgehalt im Wassergas 14 %, 100 %ige Produktenerfassung vorausgesetzt).

9. Allgemeines:

So wie bei früheren Versuchen mit Wassergas im Kreislauf konnte auch jetzt wieder beobachtet werden, daß eine geringe Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses im Wassergas Änderungen im Reaktionsverlauf herbeiführen kann. So brachte im ersten Versuchsabschnitt (120 Tage) eine Verschiebung des H_2/CO -Verhältnisses zum H_2 ein Ansteigen des Umsatzes und der Vergasung. Es betrug beispielweise der prakt. $CO + H_2$ -Verfl.-Grad (ohne Gasol)

a.) 57,8 % bei $H_2/CO = 1,25$,
wobei der $CO + H_2$ -Umsatz 70,2 % betrug und

b.) 53,9 % bei $H_2/CO = 1,33$,
wobei der $CO + H_2$ -Umsatz 72,3 % war.

Hierzu muß noch bemerkt werden, daß die Temperatur über den vorstehenden mehrwöchigen Vergleich unverändert gehalten werden konnte (vom 54. - 104. Betr.-Tag: $203,4^{\circ}C$) und der Abschnitt b zeitlich dem Abschnitt a folgte, wodurch der Beweis erbracht ist, daß eben nur der höhere H_2 -Gehalt im Wassergas die Ursache vorstehender Ergebnisse ist. Aber nicht nur gasaufarbeitungsmäßig kam eine Änderung auf, auch in den Produkten wirkte sich der höhere H_2 -Gehalt im Wassergas naturgemäß für die Olefinsynthese nachteilig aus: Neben der Siedelageverschiebung zum Benzin war der Olefingehalt in der Benzin - u. Ölfraktion um einige Punkte geringer, der dann seinerseits wiederum eine geringere Schmierölausbeute mit sich brachte. Andererseits bedingt der Abfall des H_2/CO -Verhältnisses im Wassergas von 1,25 auf 1,20 einmal Abfall des Umsatzes um rd. 2 %, wobei aber Verfl.-Grad und Olefingehalt in den Produkten um einige Punkte ansteigen.

Im Gegensatz zum Verbrauchsverhältnis beim MD-Synthesebetrieb mit Synthesegas ($CO : H_2 = 1 : 2$), das bei rd. 1 : 2,15

liegt.

findet man beim Wassergaskreislauf unter Mitteldruck ein H_2/CO -Verbrauchsverhältnis von 1,85 - 2,00. Die Ursache hierfür ist mit Sicherheit

- a.) in der stärkeren Konvertierung des CO bei Wassergasbetrieb unter Neubildung von H_2 ,
- b.) in der geringeren Methanbildung und
- c.) im höheren Olefingehalt der Produkte gegenüber der MD-Synthese mit Sygas

zu suchen.

Zusammenfassung:

Im vorstehenden Bericht sind die Ergebnisse eines 204-tägigen Versuches mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 über Kobalt - Mischkontakt aufgeführt.

Es wird eingehend die Frage des Benzinumfahrens geprüft, die durch die verschiedene Belastung bedingte mehr oder weniger gute Aufarbeitung nach jeder Richtung dargelegt, das durch die Temperatur gesteuerte H_2/CO -Verhältnis im Kreislaufgas - Ofeneintrittsgas - auf seinen Einfluß bei der Bildung von Olefinen untersucht, die Zusammensetzung des Gasols, sowie die durch verschiedene Fahrweise - mit oder ohne Benzin + Gasol im Kreislaufgas - bedingte Veränderung gezeigt.

Viele andere Fragen über die siedelgemäße und qualitative Zusammensetzung der Produkte, sowie eine Reihe allgemeiner Synthesefragen des Wassergaskreislaufes, werden eingehend erörtert.



Anlagen: Kurvenbild DVA.Nr.87,
6. Prod.-Berichte A. -

Druckversuchsanlage Produktionsbericht vom **10.3. - 1.7.1941**

Ofen-Nr. **10**
 Füllung: **11.**
 Co-Inhalt **32** kg
 Betriebsstunden **275. - 2884.**
 Gasdruck **7** atü
 Temperatur **15,5** atü **201,0°C**

6/4-W-Gas **718** Nm³ / Tag
 Restgas **287** Nm³
 " " " **12** Nm³/h
 " " " **29,9** Nm³/h
 Kreislaufgas **2870** Nm³
 Kreislauf **3,0**

Belastung **0,93** Nm³ / kg.h **0,80** Nm³ / Norm.-Vol., h

Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Liengewicht
Wassergas	6,9	-	0,1	37,7	48,3	0,3	6,7	--	6,5	
Restgas	16,9	0,2	0,1	43,4	20,6	3,1	15,7	1,01	19,5	
Kraufgas	14,4	0,2	0,1	42,0	27,4	2,4	13,5	1,00	13,3	


Gesamt-Inerte (Idealgas) **14,0** %
 H₂, CO im Sygas **1,28**
 H₂, CO im Restgas **0,47**
 Verbrauch vor H₂, CO **2,00**
 Kontraktion nach Menge **58,1** %
 " " N₂ **--** %
 " " CO₂ **--** %
 Durchschnittliche Kontraktion **59,00** %


	%CO	%H ₂	%CO+H ₂
umgesetzt	52,8	82,6	69,5
verflüssigt	49,3	37,2	42,6
Verfl.-Grad A	93,5	45,2	61,2
" " P	85,0		56,5 (ohne Gasol)
			60,3 (mit Gasol)

CH₄ + C_mH_n **5,9** CO **0,6** bezogen auf CO-Umsatz

Produkte	Gesamtprodukt
Paraffingasch 77,00 kg	SB: 200° °C
Ol-Kondensat	- 100° %
A.-K. Benzin	- 200° %
Flüssige Prod.	- 320° %
Sywasser 1,58 kg = 1,58 × Flüss. Produkte	Olefine Vol. %
	- 200° , 200-320°

Ausbeute
 Flüssige Prod. **107,0** g/Nm³ **W-Gas** **124,7** g/Nm³ **W-Gas**
 Gasol **7,0** g/Nm³ **W-Gas** **8,1** g/Nm³ Nutzgas. (CO+H₂)
 Gesamt-Produkt **114,0** " " **132,8** " " " "
 Sywasser " " " "

Bemerkungen:
 **Anfang - Periode über 120 Betr.-Tage.**

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 9.7. - 12.8.94.1								
Ofen-Nr. 10		Betriebsstunden 504 = 21 Tage								
Füllung: 11.		Gasdruck 7 atü								
Co-Fe-Inhalt 32 kg		Temperatur 18,4 atü 210 °C								
Sy-W-Gas 716 Nm ³ /Tag		Restgas 282 Nm ³								
" 29,8 Nm ³ /h		" 11,7 Nm ³ /h								
		Kreislaufgas 2860 Nm ³								
		Kreislauf 3,0								
Belastung 0,93 Nm ³ /kg,h		" 0,80 Nm ³ /Norm-Val.,h								
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Utergewicht
Wassergas	6,4	—	0,1	38,6	47,8	0,3	6,8	—	6,5	
Restgas	17,3	0,3	0,1	43,2	18,6	4,3	16,2	1,00	16,2	
Kreislaufgas				41,7	25,3					
rechn.				42,0	25,9					
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,6 %		Kontraktion nach Menge 60,6 %								
H ₂ , CO im Sygas 1,24		" " N ₂ 59,8 %								
H ₂ , CO im Restgas 0,43		" " CO ₂ — %								
Verbrauch von H ₂ : CO 1,89		Durchschnittliche Kontraktion 60,2 %								
umgesetzt	%CO			%H ₂			%CO+H ₂			
	55,4			84,5			71,5			
verflüssigt	49,5			34,7			41,5			
Verfl.-Grad A	89,4			41,3			58,0			
" " P	76,4						52,9 (ohne Gasol)			
	84,5						58,4 (mit Gasol)			
CH ₄ + C _m H _n	8,4	CO ₂ 2,2		bezogen auf CO-Umsatz						
Produkte						Gesamtprodukt				
Paraffingasch	kg	%				SB	°C			
Cl-Kondensat	"	%				— 100°	%			
A-K. Benzin	"	%				— 200°	%			
Flüssige Prod.	74,2	100%				— 320°	%			
Sywasser	kg = 1,64	X flüss. Produkte				Olefine	Vol. %			
						— 200°	; 200-320°			
Ausbeute										
Flüssige Prod.	103,7	W-Gas 120,0				(CO+H₂)				
Gasol	10,4	g/Nm ³ 3,35		g/Nm ³ Nutzgas		g/Nm ³ Idealgas				
Gesamt-Produkt	114,1			132,0						
Sywasser										
Bemerkungen:										
 Versuchsperiode ohne Benzin im Kreislauf.										

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 2.7. - 19.8. 1941									
Ofen-Nr. 10		Behrlobsstunden = 648 = 27 Tage									
Füllung: 11.		Gasdruck 7 atü									
Co ₂ -Inhalt 32 kg		Temperatur 18,4 atü 210,0 °C									
W-Gas 708 Nm ³ /Tag		Restgas 288 Nm ³									
" " " " " "		" 12,0 Nm ³ /h									
" 29,5 Nm ³ /h		Kreislaufgas 2830 Nm ³									
		Kreislauf 3,0									
Belastung 0,92 Nm ³ /kg.h		0,79 Nm ³ /Norm.-Vol.h									
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Utergewicht	
Wassergas expl.	6,2	-	0,1	38,6	48,2	0,3	6,6	-	6,42		
Restgas	16,6	0,2	0,1	44,2	19,4	4,0	15,5	1,01	15,40		
Kreislsgas rechn.				42,3	26,4						
				42,8	26,6						
Gesamt-inerte (Idealgas) 13,2 %	Kontraktion nach Menge 59,3 %										
H ₂ CO im Sygas 1,25	" " N ₂ 58,3 %										
H ₂ CO im Restgas 0,44	" " CO ₂ --- %										
Verbrauch von H ₂ :CO 1,97	Durchschnittliche Kontraktion 58,8 %										
umgesetzt 52,9 %CO	%H ₂ 83,4		%CO+H ₂ 69,8								
verflüssigt 47,2	37,6		41,8								
Verfl.-Grad A 89,2	46,9		60,0								
" " P 79,4			53,6 (ohne Gasol)								
	87,0		58,6 (mit Gasol)								
CH ₄ + C _m H _n 7,8	CO ₂ 3,0		bezogen auf CO-Umsatz								
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingetisch	kg %					SB	°C				
Ol-Kondensat	" %					- 100°	%				
A-K. Benzin	" %					- 200°	%				
Flüssige Prod. 70,85 + 1,75*) = 72,6	100 %					- 320°	%				
Sywasser	kg = 1,67 × flüss. Produkte					Olaffine	Vol. %				
						- 200°	, 200 - 320°				
Ausbeute											
Flüssige Prod.	102,50	W-gas	118,0	(CO+H ₂)							
Gasol	10,0	g/Nm ³ W-GAS	11,5	g/Nm ³ Nutzg. g/Nm ³ Idealgas							
Gesamt-Produkt	112,5		129,5								
Sywasser											
Bemerkungen:											
<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; width: 30px; height: 30px; display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-right: 10px;">C</div> <div> <p>Versuchsperiode mit Benzin im Kreislauf.</p> <p>+) Ausgewiesener Verlust durch Schmieröl und Kompressor-Verlustgas.</p> </div> </div>											

Druckversuchsanlage **Produktionsbericht vom 20.8. - 2.9.1941**

Ofen-Nr. **10**
 Füllung: **11**
 Co-Fe-Inhalt **32** kg

Betriebsstunden **4025 - 4357 = 14 Tage**
 Gasdruck **7** atü
 Temperatur **19,5** atü **212,2** °C

W-Gas **716** Nm³/Tag
 " " " " " " " "
 " " " " " " " "
29,8 Nm³/h

Restgas **290** Nm³
 " **12,1** Nm³/h
 Kreislaufgas **2720** Nm³
 Kreislauf **2,8**

Belastung **0,93** Nm³/kg,h **0,80** Nm³/Norm-Vol.,h

Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Utergewicht
Wassergas	6,2	-	0,1	38,8	47,9	0,3	6,7	-	6,7	
Restgas	17,7	0,2	0,1	42,7	18,4	4,7	16,2	1,02	15,9	
Kreislaufgas				41,7	26,8					
rechn.				41,6	26,2					

Gesamt-Inerte (Idealgas) **13,3** %
 H₂, CO im Sygas **1,24**
 H₂, CO im Restgas **0,43**
 Verbrauch von H₂, CO **1,90**

Kontraktion nach Menge **59,5** %
 " " N₂ **57,9** %
 " " CO₂ **-** %
 Durchschnittliche Kontraktion **58,7** %

	%CO	%H ₂	%CO+H ₂
umgesetzt	54,7	84,0	70,9
verflüssigt	46,7	37,1	41,3
Verfl.-Grad A	85,4	44,2	58,3
" " P	74,0		51,0 (ohne Gasol)
			56,0 (mit Gasol)

CH₄ + C_mH_n **9,3** CO₂ **5,3** bezogen auf CO-Umsatz

Produkte

Paraffingölsch kg %
 Öl-Kondensat " %
 A.-K. Benzin " %
 Flüssige Prod. **71,1** 100 %
 Sywasser kg = **1,64** × flüss. Produkte

Gesamtprodukt

SB °C
 - 100° %
 - 200° %
 - 320° %
 Olefino Vol. %
 - 200° ; 200-320°

Ausbeute

Flüssige Prod. **99,3** g/Nm³ **W-gas** **114,6** g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂)
 Gasöl **9,4** " " **10,9** " " " " g/Nm³ Idealgas
 Gesamt-Produkt **108,7** " " **125,5** " " " " " " " "

Bemerkungen:



Versuchsperiode vom 169. - 182. Betr.-Tag.

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom 3.9. - 24.9.1941						
Ofen-Nr. 10				Betriebsstunden 4358. - 4650. = 22 Tage						
Füllung: 11.				Gasdruck 7 atü						
Co-Inhalt 32 kg				Temperatur 25 atü 225 °C						
Sf-W-Gas 720 Nm ³ /Tag				Restgas 274 Nm ³						
" " " "				" 11,4 Nm ³ /h						
" 30 Nm ³ /h				Kreislaufgas 2800 Nm ³						
Belastung: 0,94 Nm ³ /kg.h				0,805 Nm ³ /Norm.-Vol., h						
Analysen:										
	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Utergewicht.
Vassergas	6,8	—	0,1	37,9	47,6	0,3	7,3	—	7,13	
Restgas	23,1	0,5	0,1	38,5	10,7	8,4	18,7	1,10	18,50	
Kreislufgas				38,4	19,7					
rechn.				38,4	20,2					
Gesamt-Inerte (Idealgas) 14,5 %				Kontraktion nach Menge 61,9 %						
H ₂ , CO im Sygas 1,25				" " N ₂ 61,5 %						
H ₂ , CO im Restgas 0,28				" " CO ₂ — %						
Verbrauch von H ₂ , CO 1,88				Durchschnittliche Kontraktion 61,7 %						
umgesetzt %CO ₂ %H ₂ %CO+H ₂										
verflüssigt 46,7 37,2 41,4										
Verfl.-Grad A 76,5 40,7 53,2										
" " P 67,5 " 46,9 (ohne Gasol)										
52,5 (mit Gasol)										
CH ₄ + C _m H _n 14,7				CO ₂ 8,8 bezogen auf CO-Umsatz						
Produkte						Gesamtprodukt				
Paraffingehalt kg %						SB °C				
OI-Kondensat " %						— 100° %				
A-K. Benzin " %						— 200° %				
Flüssige Prod. 71,0 " %						— 320° %				
Sywasser kg = 1,73						Olefine Vol. %				
						— 200° , 200 - 320°				
Ausbeute										
Flüssige Prod. 98,6				V-gas 115,3			(CO+H ₂)			
Gasol 12,0				g/Nm ³ Sygas			g/Nm ³ Nutzgas			
Gesamt-Produkt 110,6				" " " "			" " " "			
Sywasser				" " " "			" " " "			
Bemerkungen:										
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; border-radius: 50%; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center; margin-right: 10px;">E</div> <div style="text-align: left;"> <p>Versuchs - Schlussperiode vom 183. - 204. Betr.-Tag bei 225°C.</p> </div> </div>										

Druckversuchsanlage **Produktionsbericht vom 30.3. - 24.9.1941**

Ofen-Nr. **10** Betriebsstunden **4880 = 204 Betr.-Tage**
 Füllong: **11.** Gasdruck **7** atü **Anfang 190⁰⁰**
 Co₂-Inhalt **32** kg Temperatur **17,3** atü **207 °C Ende 225⁰⁰**

W-Gas **716** Nm³/Tag Restgas **286** Nm³
 " " " " **11,9** Nm³/h
 " " " " **2860** Nm³
 " " " " **1 + 3** Kreislauf

Belastung **0,93** Nm³/kg,h **0,80** Nm³/Norm.-Vol.,h

Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Übergewicht
Wassergas Syngas	6,7	-	0,1	38,0	48,0	0,3	6,9	--	6,80	
Restgas	17,6	0,2	0,1	43,0	19,0	3,5	16,6	2,00	16,50	
Kreislaufgas				41,7	26,2					
H ₂ + CO i. Kreislaufgas =			0,63							


Gesamt-Inerte (Idealgas) **14,0** %
 H₂, CO im Syngas **1,26** %
 H₂, CO im Restgas **0,44** %
 Verbrauch von H₂, CO **1,96** %
 Kontraktion nach Menge **60,0** %
 " " N₂ **58,7** %
 " " CO₂ **--** %
 Durchschnittliche Kontraktion **59,3** %

	%CO	%H ₂	%CO+H ₂
umgesetzt	54,0	84,0	70,7
verflüssigt	49,2	37,7	42,8
Verfl.-Grad A	93,2	44,9	60,5
" " P	80,5		54,3 (ohne Gasol)
	87,2		58,9 (mit Gasol)

CH₄ + C_mH_n **6,6** CO₂ **2,2** bezogen auf CO-Umsatz

Produkte		Gesamtprodukt	
Paraffingehalt	kg	SB	°C
Ol-Kondensat	"	- 100°	%
A.-K. Benzin	"	- 200°	%
Flüssige Prod.	74,9	- 320°	%
Sywasser	kg =	Ölefine	Vol. %
	X flüss. Produkte	- 200°	, 200-320°

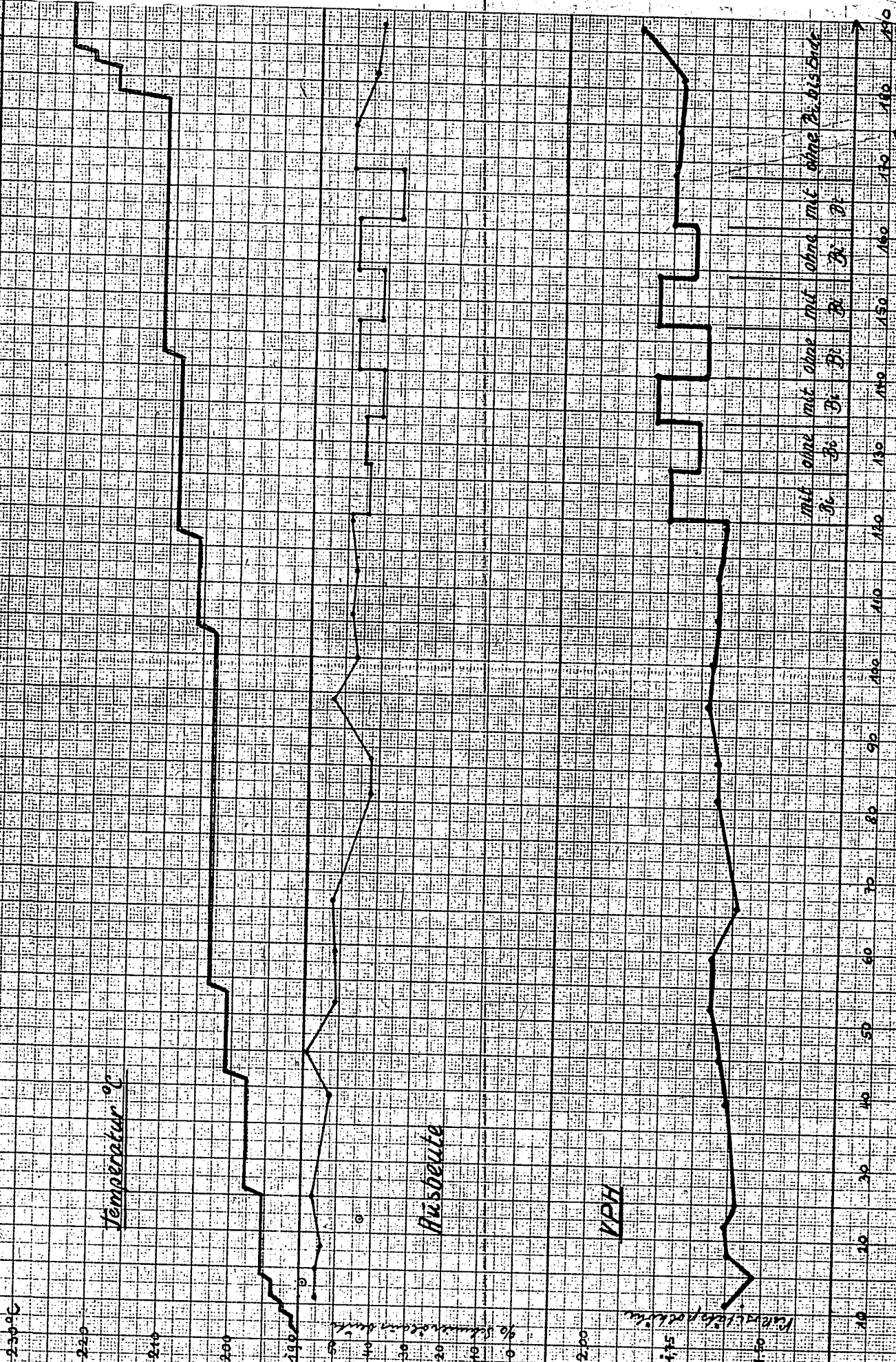
Ausbeute
 Flüssige Prod. **104,8** g/Nm³ W-Gas **121,8** g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂) **131,7** g/Nm³ Idealgas
 Gasol **8,5** " " **9,9** " " " "
 Gesamt-Produkt **113,3** " " **131,7** " " " "
 Sywasser

Bemerkungen:
 **Durchschnittsergebnis über 204 Betr.-Tage.**

Open 16. M. Füllung (Wassergeschwindigkeit am Boden - direkt gemessen)

Samenstärke links und 17A im Abgang für ein Pflanz. Temp. in Teil, sowie mechanisch anderen Pflanz. d. d. d. 90

M.F. No. 57



1.11.4.46

202

Herrn Professor K a r t t i n .

Betr.: Olefinsynthese durch Wassergaskreislauf
über Kobalt-Kontakt.

Im Hinblick auf die Weiterverarbeitung von Primärprodukten aus der Kobalt-Synthese für die Ozon- u. Schmierölsynthese war die Aufgabe zur Erzeugung olefinreicher Produkte gestellt. Die in den letzten Jahren in der Druckversuchsanlage durchgeführten Versuche mit Wassergas unter verschiedenen Fahrbedingungen und mit verschiedenen Kontakten liessen mit ziemlicher Sicherheit die Betriebsbedingungen erkennen, mit Hilfe derer die gewünschten olefinreichen Primärprodukte zu gewinnen waren. Unter Berücksichtigung der möglichen Übertragung der halotechnischen Betriebsauf die RB und unter Zugrundelegung der Ergebnisse aus den Normaldruckversuchen mit Wassergas wurde für die Versuche in der Mitteldrucksynthese folgendes festgelegt:

- 1.) Typgerechter Mannesmann-Doppelrohröfen wie bei RB.
- 2.) Temperaturen nicht über 225°C
= 25 atü Wasserdampfdruck.
- 3.) Feingerinigtes Wassergas der RB mit rd. 13 % Inerten und $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1,25$.
- 4.) Kreislauf aus wirtschaftlichen Gründen nicht über 1 + 3
- 5.) Sanddruck max. 10 atü
- 6.) Die Belastung war zunächst mit 1 Nm^3 Wassergas/10 Liter Kontakt festgelegt, wurde aber dann später, mit Rücksicht auf die bei RB in Aussicht gestellte Belastung auf $1,2 \text{ Nm}^3/10 \text{ Lt.}$ Kontakt erhöht.

Der diesen Bedingungen entsprechende Wassergaskreislaufversuch wurde in der PVA in Ofen 10 Ende August 1940 angefahren und am 20. Februar 1941 abgebrochen. Der Ofen erreichte in dieser Zeit ein Alter von

170 Betriebstagen

und war in den letzten Betriebstagen hinsichtlich des Umsatzes

und der Verflüssigung immer noch so gut, wie ein in den ersten Betriebstagen mit Sygas betriebener Mitteldrucksynthesofen im geraden Durchgang, wobei aber die Produkte aus dem Wassergas-Kreislauf selbst in den letzten Tagen noch

rd. 55 Vol.-% Olefine in der Benzinfraction ($H_2SO_4 \cdot P_2O_5$)
und rd. 40 " " " " Ölfraktion (" ")

enthielten.

Über die mit diesem Versuch erzielten Ergebnisse wurde laufend in den tägl. Produktionsberichten, in den Monatsberichten und in Besprechungen berichtet.

Zum Zwecke der speziellen analytischen Untersuchung der Produkte wurden in regelmäßigen Abständen Produkte dem Produktionsanfall entsprechend an das Betr.-Labor II der RB, zum Zwecke der Schmierölsynthese an das HL der RGH und die Schmierölanlage der RB, und für die Oxosynthese grosse Mengen Gesamtprodukt an das P.L. der RGH gegeben

Versuchsbericht :

1.) Beschreibung der Versuchsanordnung :

a) Ofen :

- Mannesmann-Doppelrohröfen 4 m lang.
- Rohrdurchmesser 44 x 24 mm.
- Rohrquerschnitt 10,67 cm²
- Kontaktrauminhalt 372 Liter.
- Wärmeleitfläche 0,211 m²/Liter Kontaktraum.

b) Kondensation :

- Paraffinvorlage 3 m vom Ofen entfernt, luftgekühlt;
- Ölkondensationsvorrichtung bestehend aus 2 indirekt gekühlten Rohrkühlern je 8 m² Kühlfläche, zusammen 16 m² Kühlfläche.

c) A.E.-Anlage bestehend aus 2 Türmen :

- Länge der Türme 200 cm
- Querschnitt der Türme 0,126 m²
- Füllung " " 95 kg Supersorbon PS je Turm

d.) Kompressor:

Zweistufig mit einer Ansaugleistung von rd. 200 m³/Std.
bei einem Enddruck von 7 atü. Er komprimiert gleich-
zeitig die vor dem Kompressor entspannte Rücklauf-
gasmenge.

2.) Kontakt:

Normal-Kobalt-Mischkontakt 2 - 3 mm, Kenn-Nr.: 570,
aus der Katorfabrik.

Reduziert bei 420 °C.

Reduktionswert 64 %

Staub 2,7 %

Schüttgewicht 290 g/Liter.

Zusammensetzung: 100-Co, 5-ThO₂, 8-NiO, 24-Fer.

Ringerfüllte Menge: 113 kg.

Effektive Raumerfüllung: 38,6 Liter

(errechnet über die Richte der Kontaktbestandteile).

Freies Reaktionsvolumen 372 - 38,6 = 333,4 Liter.

3.) Versuchsbedingungen:

Synthesegandruck 7 atü.

Kreislauf 1 + 3,

CO + H₂-Gehalte min. 63 %

Belastung 1 Nm³ Wassergas/10 Ltr. Kontakt, Std.

Nach 116 Betriebs Tagen wurde die Belastung auf

1,20 Nm³ Wassergas/10 Ltr. Kontakt, Std.

erhöht.

Zur Gassetzung kam das feingereinigte Wassergas der ES.

4.) Anfahrvorgang:

Der Katalysator wurde am 23.8.1940 mit dem Restgas der ES im Kreis-
lauf 1 + 2 angefahren und in der Temperatur bis auf 167,5 °C
gebracht. Nach 80-stündigen Kontaktbetrieb wurde er dann auf
Wassergas im Kreislauf 1 + 3 umgestellt und in der Temperatur
in den nachfolgenden 3 Tagen weiter erhöht, bis er bei 193 °C

einen

einen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 64 - 65 % erreichte.

Nach 188 Betriebsstunden - 195⁰⁰ - erfolgte der Paraffin-
durchbruch, welches vollkommen weiß und frei von jeglichen
Kontakbestandteilen war.

In den nachfolgenden Tagen, bis zum 116. Betriebstag, wurde
unter Beibehalten der Normalbelastung die Temperatur laufend
erhöht, um so den als Ziel gesetzten $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 63 %
zu halten (siehe Kurvenblatt DWA Nr. 85).

5.) Kondensationsmäßiger Anfall der Produkte bei hinreichend
gleicher Erzeugproduktion und gleichen Gasmengen:

Um über die Größe der neu zu errichtenden A.K.-Anlage ein Maß
zu bekommen, wurde vom 73. Betr.-Tag das A.K.-Benzin mit dem
Kreislaufgas über den Fen geführt; d.h. der Kreislaufstrom
wurde nach der Filikondensation abgeweiht. Der Vergleich dieser
beiden Verfahren:

a) ohne Benzin in Kreislaufgas,

b) mit " " "

ergab hinsichtlich der Siedelage des Gesamtproduktes und der
Ansheite keine Unterschiede.

Der Anteil des Nieringehaltes im Benzin bis 24⁰⁰ siedend
war gering und betrug 1 - 2 Vol.%. Er fiel von rd. 60 Vol.%
auf rd. 58 Vol.% ab (vergl. Monatsbericht vom November und
Dezember 1940).

Von weit größerer Bedeutung war die Verschiebung des
kondensationsmäßigen Anfalls der einzelnen Kondensations-
und Absorptionsprodukte im Kühler und in der A.K.-Anlage.
Diese mengenmäßige Verlagerung ist für die Auslegung der
Kondensationsvorlagen und die Größe der A.K.-Anlage von
großer Bedeutung:

Fahrweise	ohne Benzin im Kreislauf	mit Benzin im Kreislauf
<u>Paraffingatsch</u>	14,6 Gew.-%	15,5 Gew.-%
Siedebeginn	250°C	207°C
- 320°C	10 "	10 "
oberh. 320°C	90 "	90 "
<u>Ölkondensat</u>	53,7 Gew.-%	71,0 Gew.-%
Siedebeginn	63°C	51°C
- 320°C	89 "	91 "
oberh. 320°C	11 "	9 "
<u>A.K.-Benzin</u>	31,7 Gew.-%	13,5 Gew.-%
Siedebeginn	32°C	27°C
- 140°C	90 "	96 "
- 180°C	97 "	—

6.) Produktion:

Mit Rücksicht auf die s.Zt. in Aussicht gestellten Bedingungen bei RB und die gewünschte Jato-Leistung an olefinischem Produkt wurde der Ofen nach 116 Betr.-Tagen mit normaler Belastung

in der Belastung um rd. 20 % erhöht,

um hierdurch der Belastung zu genügen, die nach Ausbau der RB durch Erstellung von 3 weiteren Generatoren demnächst in der HP-Anlage aufkommen wird.

7.) Ausbeute:

a.) Gesamt-Versuchsperiode über 116 Tage

bei normaler Belastung:

CO + H₂-Umsatz 62,7 %
Ausbeute an flü. Prod. 104,5 g/Km³ Nutzgas (CO+H₂)
CO + H₂-Verfl.-Grad 53 % (prakt.)

Weitere Daten siehe beilieg. Produktionsbericht A.

b.) Versuchsperiode über 33 Tage bei norm. Belastung

vor dem Umschalten auf die Überbelastung:

CO + H₂-Umsatz 61,2 %
Ausbeute an flü. Prod. 102 g/Km³ Nutzgas (CO+H₂)
CO + H₂-Verfl.-Grad 53 % (prakt.)

Weitere Daten siehe beilieg. Produktionsbericht B.

c.) Versuchsperiode über 36 Tage

nach dem Umschalten auf die Überbelastung

bei rd. 20% Überlast

und 220 °C:

CO + H₂-Umsatz 67 %
Ausbeute an flü. Prod. 101,3 g/Km³ Nutzgas (CO+H₂)
CO + H₂-Verfl.-Grad 47,8 % (prakt.)

Weitere Daten siehe beilieg. Produktionsbericht C.

d.) Versuchs-Schlussperiode über die letzten 12 Betr.-Tage

bei 20% Überlast

und 225 °C:

CO + H₂-Umsatz 64,5 %
Ausbeute an flü. Prod. 94,4 g/Km³ Nutzgas (CO+H₂)
CO + H₂-Verfl.-Grad 46,4 % (prakt.)

Weitere Daten siehe beilieg. Produktionsbericht D.

Nach dem unter 7a - d aufgeführten:

CO + H₂-Umsatz,

CO + H₂-Verfl.-Grad,

und der Ausbeute,

sowie den weiteren Daten in den beiliegenden Produktionsberichten A - D geht eindeutig für die Fahrweise bei grösserer Belastung eine stärkere Vergasung hervor.

Deutlicher wird der Einfluss der höheren Belastung auf die Verflüssigung durch folgende Zahlen:

Versuchsperiode B : 33 Tage vor dem Umschalten auf die Überlastung von 20 %

Versuchsperiode C : 36 Tage nach dem Umschalten auf die Überlastung von 20 %

Versuchsperiode	B	C
% CO + H ₂ -Umsatz	61,2	67,0
m ³ CO + H ₂ umgesetzt i.d. Zeiteinheit	536	696
kg flüss. Produkte i.d. Zeiteinheit	89,5	105,0
% CO + H ₂ -Umsatzsteigerung	--	30
Produktionssteigerung	--	17,3

Während bei der erhöhten Belastung der effektive Umsatz an CO + H₂ um 30 % steigt, ist der Produktionszuwachs nur 17,3 %, d.h., die Differenz von 30 - 17,3 = 12,7 % stellt die stärkere Vergasung bei der Fahrweise mit erhöhter Belastung dar.

Wenn auch nach diesen Daten der Umsatzungsgrad (% CO + H₂-Umsatz) bei der Fahrweise mit erhöhter Belastung nicht der gleiche war, wie bei der Fahrweise mit normaler Belastung, so wird hierdurch an der grundsätzlichen Tatsache einer stärkeren Vergasung bei Betrieb mit höherer Belastung nichts geändert.

8.) Charakter der Produkte :

Wie bei früheren Versuchen, so konnte auch hier wieder die Beobachtung gemacht werden, dass mit zunehmendem Kontaktalter die Siedelage des Gesamtproduktes laufend eine

- Verschiebung

Verschiebung zur Benzolseite hin erfährt und erst nach rd. 40 Betriebstagen = 1000 Betriebsstunden eine hinreichend gleichmäßige Siedelage erreicht, die dann im weiteren Betrieb beibehalten wird.

Das Gesamtprodukt wurde über eine Widmerkolonne destilliert, wobei ab 250 °C im Vakuum gearbeitet wurde.

a.) Vom 40. - 116. Betriebstag, d.h. über die Zeit des ersten Versuchsabschnittes -

Fahrweise bei normaler Belastung

war die niedelagere Zusammensetzung des Gesamtproduktes wie folgt:

Benzin	- 200 °C	= 51 Gew.%,
Öl	200 - 320 "	= 25 " "
Weichpar.	320 - 460 "	= 17,5 " "
Hartpar. oberh.	460 "	= 6,5 " "

Chlorine i. Benzin	- 200 °C	= 61 Vol.% ($\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)
" i. Öl	200 - 320 °C	= 43 Vol.% (" ")

Paraffin = 4,2 Gew.% v. Gesamtprodukt/50 °C.

Octanzahl des Benzin - 200 °C = 44 (original)
= 66. (nach H.R.)

Octanzahl des Öl 200 - 320 °C = 82 .

b.) Vom 118. - 155. Betriebstag, d.h. über die Zeit
bei rd. 20 % Überlast
und rd. 220 °C

war die niedelagere Zusammensetzung des Gesamtproduktes wie folgt:

Benzin	- 200 °C	= 60 Gew.%,
Öl	200 - 320 "	= 25 " "
Weichpar.	320 - 460 "	= 12,3 " "
Hartpar. oberh.	460 "	= 2,7 " "

Siedfl. i. Benzol - 200 °C = 58 Vol. % (H_2, CO, E_2O_5)
" i. Öl 200 - 320 " = 41 " (" " ")

Paraffin = 2,5 Gew. % v. Gesamtprodukt / 50 °C

Oktanzahl des Benzin - 200 °C = 47 (original)
= 66 (nach H.R.)

Cetanzahl des Öl 200 - 320 °C = 79

c) Bei weiterer Steigerung der Temperatur bis auf 225 °C zur Erzielung des gewünschten $CO + H_2$ -Umsatzes von min. 63 % und unter Beibehalten der 20 %-igen Belastung kam eine noch weiter zum Benzin hin verschobene Siedlage aus

Benzin	- 200 °C	= 67,2 Gew. %
Öl	200 - 320 "	= 21,4 "
Weichpar.	320 - 460 "	= 9,8 "
Hartpar.	oberh. 460 "	= 1,6 "

Siedfl. i. Benzol - 200 °C = 56 Vol. % (H_2, CO, E_2O_5)
" i. Öl 200 - 320 " = 46 " (" " ")

Paraffin = 2,5 Gew. % v. Gesamtprodukt / 50 °C

Oktanzahl des Benzin - 200 °C = 48 (original)
= 67 (nach H.R.)

Cetanzahl des Öl 200 - 320 °C = 79

Aus diesen Zahlen erkennt man eindeutig die starke Verschiebung der Siedlage zum Benzin bei Erhöhung der Belastung um 20 %, wenn der Umsetzungsgrad an $CO + H_2$ mindestens der gleiche bleibt. Die Ursache hierfür wird die Temperaturerhöhung sein, die für die effektive Umsetzsteigerung notwendig wurde, in diesem Falle von 209 auf 220 - 225 °C.

Charakteristisch ist auch hierbei wieder das Ansteigen des Benzinteils um Kosten des Paraffinteils, im wesentlichen des Hartparaffinanteils.

	Normalbelastung	20 % Belastung
Verhältnis = $\frac{\text{Weichparaffin}}{\text{Hartparaffin}}$	$\frac{2,7}{1}$	$\frac{4,5}{1}$ bzw. $\frac{6,1}{1}$

wobei der Anteil an Öl 200 - 320 °C zunächst mit 25 Gew. % der gleiche bleibt, dann aber bei noch stärkerer Verschiebung

Der Niedereinge zur Benzinsseite bis auf 20 Gew. % abfällt.
Ausgerollt kann bei der erhöhten Belastung ein Abfall des
Niederingehaltenes festgestellt werden :

im Benzol von 61 über 58 auf 56 Vol.
und " 51 " 43 " 41 " 40 "

Dieser Olefinabfall steht naturgemäß mit der höheren
Vergasung in Verbindung.

9.) Gasol :

Die erzeugte Gasolmenge ($C_3 + C_4$) betrug bei Normalbelastung
über die Zeit der ersten 116 Betriebsstage.

rd. 10 g/Rm³ Rutzgas ($CO + H_2$)

und stieg bei Steigerung der Belastung um 20 % auf

rd. 11 g/Rm³ Rutzgas ($CO + H_2$).

Aufgrund der bei uns gemachten Versuche über Adsorption von
Benzin + Gasol mittels Aktivkohle (vergl. Bericht Heger vom
16. 2. 41), wird man bei gewünschter 95 %-iger Gasolabscheide
mit einer

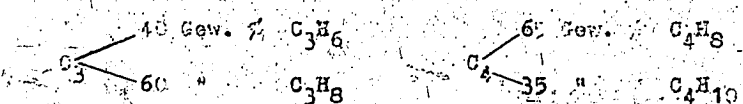
Benzinsubstanzbelastung von 5,2 Gew. %
mit einer Gasolsubstanzbelastung " 3,5
arbeiten können.

Das Verhältnis von $C_3 : C_4$ liegt in den ersten Betriebs-
wochen bei 35 : 65, verschiebt sich aber mit Weiterwerden
des Kontaktes entsprechend der Verschiebung der Niedereinge
des Gesamtproduktes zur Benzinsseite und der damit verbundenen
stärkeren Vergasung (Methanbildung) mehr zum C_3 hin. So war
beispielsweise nach 160 Betr.-Tagen das Verhältnis von
 $C_3 : C_4 = 55 : 45$.

Das Verhältnis der ungesättigten zu den gesättigten Bestand-
teilen in den C - Fraktionen ist aber unabhängig von dem
Verhältnis $C_3 : C_4$ im Gesamtgasol.
Stets findet man innerhalb der

C_3 - Fraktion mehr C_3H_6
und in der C_4 - " " " C_4H_8

In Mittel können wir folgende Verteilung angeben :



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

10.) Wasserlösliche Produkte:

Die in Reaktionswasser gelösten O₂-haltigen Produkte wurden mittels Ätherextraktion herausgebracht und näher untersucht:

Aus 20 Liter Reaktionswasser = 140 g

= 1,0 g/cm³ Wassergas

D₂₀ = 0,855

SS = 77,7

VZ = 165,0

Siedeverlauf:	Temper.	65 °C
- 70 °C		2,0 Vol.-%
- 80 "		5,0 "
- 100 "		38,0 "
- 20 "		63,5 "
- 40 "		84,5 "
- 50 "		90,0 "
- 80 "		94,0 "
- 90 "		95,5 "

Aus diesen Daten erkennt man, daß es sich hier hauptsächlich um Alkohole und Ester handelt.

11.) Gesamt - Energieleistung:

Der Saurengaskreislaufversuch im Ofen 10 mit der 10. Füllung wurde insgesamt 170 Betriebstage gefahren. In dieser Zeit wurden 14.000 kg flüssige Produkte erzeugt. Bei dem Kohalt. Gehalt von 34 kg diesen Ofens (10. Füllung) errechnet sich eine Leistung von

412 kg flüss. Prod./kg. Gc.

Zusammenfassung:

Nach den vorstehenden Daten wird nun mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 bei normaler Belastung des Ofens - 1 m³/10 Liter Kontakt in den Temperaturgrenzen von 190 °C bis max. 225 °C und einem Kontaktgedruck von 7 atü, bei einer Lebensdauer des Kontaktes von 6 Monaten, folgende Ergebnisse erzielen:

O₂ + H₂-Werte rd. 63 %
O₂ + H₂-Verztl.-Grad 52 - 53 %

Ausbeute:

an flüss. Prod. 88 - 90 g/cm³ Wassergas
" " " 123 g/cm³ Rutzgas (CO + H₂)

Siedeluxe des Gesamtproduktes:

Benzin	200 - 200 °C	rd. 52 Gew.-%
Öl	200 - 300 "	25 "
Weichparaffin	320 - 460 "	17 "
Hartparaffin	oberh. 460 "	6 "

Olefine 1. Bi- - 200°C 58 - 60 Vol.-% ($H_2SO_4 \cdot P_2O_5$)
" 1. Öl 200 - 320" rd.42 " (" ")

Allgemeines:

Der Wassergaskreislaufbetrieb bietet gegenüber dem Syngasbetrieb in geradem Durchgang manchen Vorteil:

- 1.) Die Produkte sind wegen ihres hohen Gehaltes an Olefinen für die Weiterverarbeitung wertvoll.
- 2.) Bei gleichen effektiven Umsätzen an $CO + H_2$ liegt die Verflüssigung um 10 % höher.

Im Laufe dieses vorherbeschriebener 170-tägigen Wassergaskreislaufversuches konnten manche interessante Beobachtungen gemacht werden:

So bedingte beispielsweise der Abfall des H_2/CO -Verhältnisses im Wassergas von 1,25 auf 1,22 einmal Abfall des Umsatzes um 1 - 2 %, wobei aber der Olefingehalt in den Produkten um 1 % anstieg. Eine Erhöhung des H_2/CO -Verhältnisses von 1,25 auf 1,30 bedingte Umsatzsteigerung, wobei aber Verflüssigungsgrad und Olefingehalt um einige Punkte sank.

Es erscheint daher für den späteren Großbetrieb bedeutend zu sein, ein fixes H_2/CO -Verhältnis im Wassergas beizubehalten, um so nicht dauernd diesen Reaktionsabweichungen zu unterliegen.

Besonders auffällig ist die Tatsache, daß mit Umsatzsteigerung, unter Beibehalten des H_2/CO -Verhältnisses im Wassergas und der Belastung, der Olefingehalt in den Produkten, bedingt durch die CO -Partialdruckerhöhung im Kreislaufgas (Wassergas + Rücklaufgas) ansteigt. Unabhängig ist aber auch hierbei die Einhaltung einer bestimmten Geschwindigkeit und Gasverdichtung, herbeigeführt durch den Kreislauf in der Größenordnung 1 + 3 .

Betriebsstillstände in den ersten 40 Betriebstagen, so beispielsweise bei diesen Ofen am 13. Betriebstag, bedingten eine starke Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes zur Benzolseite,

Abfall

Abfall der Ausbeute um 5 - 10 % und Schwarzfärbung des Paraffins.

Eine Behandlung eines so durch Stillstand geschädigten Kontaktes mit H_2 beseitigt wohl die Schwarzfärbung des Paraffins, Siedelageverschiebung und Ausbautominderung bleiben aber bestehen.

Dieser Zustand wurde bei anderen mit Wassergas im Kreislauf betriebenen Öfen in den ersten Wochen ebenfalls beobachtet und konnte durch sofortige Behandlung des Ofens mit H_2 z.T. behoben werden.

Wir werden durch entsprechende experimentelle Versuche unsere Vermutung vorläufigst genau prüfen und nach Mitteln zur Vermeidung dieses Zustandes suchen.

Oberhausen-Holten, den 29. April 1941

Druckversuchsanlage.

Ddr.: Eg.,

A.,

F.,

Ro.,

Schu.

N.B. Betr.: Entleerung:

Der Ofen wurde nach 17 $\frac{1}{2}$ -tägigen Wassergaskreislaufbetrieb ohne vorher hydriert oder extrahiert zu sein durch Klopfen ohne Schwierigkeit entleert. Rund 95 % des Kontaktes konnten so herausgebracht werden, der Rest in den oberen Schichten war durch Stockern und Bohren leicht herauszubringen. Kohlenstoffabscheidung wurde nicht festgestellt. Der ausgebrauchte Kontakt enthält, errechnet über Volumen u. Gewicht und Benzolextraktion, rd. 100 Gew.-% Paraffin bezogen auf den eingefüllten Frischkontakt.

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom 27.8. - 24.12.1940											
Ofen-Nr.	10			Betriebsstunden 2780 = 116 Tage											
Füllung:	10.			Gasdruck 7 atü											
Co-F6-Inhalt:	34 kg			Temperatur 12,8 - 18 atü 193 - 209 °C											
%				Temperatur i. Ø = 202 °C											
W-Gas Nm³				Restgas Nm³											
" " " "				" " " " 17,1 Nm³/h											
" " " "				Kreislaufgas 149 Nm³/h											
" " " " 37,2 Nm³/h				Kreislauf 1 + 3,08											
Belastung: 1,095 Nm³/kg Co, h				1,00 Nm³/Norm.-Vol., h											
Analysen:				CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-2	N ₂ -F	Ubergewicht		
Wassergas				6,7	-	0,1	38,2	48,7	0,3	6,3	-	-	-		
Restgas				14,5	0,4	0,1	42,8	26,6	2,9	12,7	1,14	-	-		
Kraufgas				13,4	0,5	0,1	40,8	31,4	2,5	11,3	-	-	(analytisch) (errechnet)		
				41,7			32,0								
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,1 %				Kondensation nach Menge 54,0 %											
H ₂ : CO im Sygas 1,275				" " N ₂ 52,8 %											
H ₂ : CO im Restgas 0,620				" " CO ₂ 53,8 %											
Verbrauch von H ₂ : CO 1,995				Durchschnittliche Kondensation 53,4 %											
				% CO	% H ₂				% CO + H ₂						
umgesetzt				47,6	74,6				62,7						
verflüssigt				42,9	31,4				36,4						
Verfl.-Grad A				90,0	42,1				58,2						
" " P				79,1	-				53,0						
CH ₄ + C _m H _n 9,4				CO ₂ 0,6				bezogen auf CO-Umsatz							
Produkte						Gesamtprodukt									
Paraffingösch kg %						SB. °C									
Ol-Kondensat " %						- 100° %									
A.-K. Benzin " %						- 200° %									
Flüssige Prod. " 100 %						- 320° %									
Sywasser kg = flüss. Produkte						Olefine Vol. %									
						- 200° ; 200-320°									
Ausbeute															
Flüssige Prod. 91,0 g/Nm³				F-Gas 104,5 g/Nm³				Nutzgas - g/Nm³				Idealgas - g/Nm³			
Gasol															
Gesamt-Produkt															
Sywasser															
Bemerkungen:															
A. Gesamt - Versuchsperiode bei Normalbelastung.															

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom 16.11.-24.12.1940							
Ofen-Nr. 10				Betriebsstunden 790 = 33 Tage							
Füllung: 10				Gasdruck 7 atü							
Co-Fe-Inhalt 34 kg				Temperatur 17 - 18 atü. 206 - 209 °C							
W-Gas Nm³				Temperatur 1.β 207 °C							
" " "				Restgas Nm³							
" " "				" 17,8 Nm³/h							
" 37,2 Nm³/h				Kreislaufgas 149 Nm³/h							
" " "				Kreislauf 1 + 3,08							
Belastung: 1,095		Nm³/kg Co, h 1,00		Nm³/Norm.-Vol., h							
Analysen:		CO₂	CₘHₙ	O₂	CO	H₂	CH₄	N₂	C-Z	N₂-F	Ubergewicht
Wassergas		6,1	-	0,1	38,9	48,8	0,3	5,8	-		
Restgas		13,3	0,3	0,1	43,8	27,2	2,9	12,4			
Kreislaufgas		11,3	0,3	0,1	42,7	31,8	2,5	11,0			(analytisch) (errechnet)
Gesamt-Inerte (Idealgas)		12,3 %		Kontraktion nach Menge:				52,0 %			
H₂: CO im Sygas		1,25		" " N₂							
H₂: CO im Restgas		0,62		" " CO				54,1 %			
Verbrauch von H₂: CO		2,00		Durchschnittliche Kontraktion				52,0 %			
		% CO		% H₂		% CO+H₂					
umgesetzt		46,0		73,1		61,2					
verflüssigt		41,1		31,8		36,0					
Verfl.-Grad A		89,4		43,5		58,8					
" " P		79,0				53,0					
CH₄ + CₘHₙ		9,3		CO		1,3		bezogen auf CO-Umsatz			
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingasch kg %						SB °C					
Ol-Kondensof "						- 100° %					
A.-K. Benzin "						- 200° %					
Flüssige Prod. 100 %						- 320° %					
Sywasser kg = Xflüas. Produkte						Olefine Vol.%					
						- 200° , 200-320°					
Ausbote											
Flüssige Prod.		89,5 g/Nm³		W-Gas 102 g/Nm³		Nutzgas		g/Nm³ Idealgas			
Gasol		" " " "		" " " "		" " " "		" " " "			
Gesamt-Produkt		" " " "		" " " "		" " " "		" " " "			
Sywasser		" " " "		" " " "		" " " "		" " " "			
Bemerkungen:											
Versuchsperiode bei Normalbelastung.											
33 Tage vor der Umschaltung auf die Überbelastung.											
B.											

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 27.12. - 3.2.1941										
Ofen-Nr. 10		Betriebsstunden 865 = 36 Tage										
Füllung: 10		Gasdruck 7 atü										
Co-F ₂ -Inhalt 34 kg		Temperatur 22,5 atü 220 °C										
Sy-W-Gas Nm ³		Restgas Nm ³										
" " "		" 20 Nm ³ /h										
" 4,6 Nm ³ /h		Kreislaufgas 178 Nm ³ /h										
		Kreislauf 1 + 3,05										
Belastung 1,31 Nm ³ /kg Co, h		1,20 Nm ³ /Norm.-Vol., h										
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Ltergewicht		
Wassergas	6,6	—	0,1	38,4	48,0	0,3	6,6	1,00				
Restgas	16,2	0,2	0,1	41,7	22,6	5,0	14,3	1,03				
Kreisligas	14,7	0,7	0,1	39,8	27,8	4,3	12,6	1,20	(analytisch errechnet)			
				40,3	28,8							
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,6 %		Kontraktion nach Menge } 55,0 %										
H ₂ , CO im Sygas 1,250		" " N ₂ } %										
H ₂ , CO im Restgas 0,546		" " CO, } 58,7 %										
Verbrauch von H ₂ , CO 1,900		Durchschnittliche Kontraktion 55,0 %										
	% CO						% H ₂	% CO + H ₂				
umgesetzt	52,0						79,0	67,0				
verflüssigt	44,5						31,0	37,0				
Verfl.-Grad A	85,5						39,3	55,1				
" " P	69,3							47,8				
CH ₄ + C _m H _n 11,6 CO ₂ 2,9 bezogen auf CO-Umsatz												
Produkte						Gesamtprodukt						
Paraffingatsch	kg					%	SB	°C				
Ol-Kondensat	"					%	- 100°	%				
A.-K. Benzin	"					%	- 200°	%				
Flüssige Prod.	"					100 %	- 320°	%				
Sywasser	kg =	× flüss. Produkte					Olefine	Vol.%				
							- 200°	, 200-320°				
Ausbeute												
Flüssige Prod.	87,5	g/Nm ³ Sygas	101,3	g/Nm ³ Nutzgas			g/Nm ³ Idealgas					
Gasol	"	"	"	"	"	"	"					
Gesamt-Produkt	"	"	"	"	"	"	"					
Sywasser	"	"	"	"	"	"	"					
Bemerkungen:												
Versuchsperiode bei 20 % Überlast und 220 °C.												
C.												

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom 4.2. - 19.2.1941						
Ofen-Nr.	10	Betriebsstunden	288 = 12 Tage							
Füllung	10.	Gasdruck	7 atü							
Co-Gehalt	34 kg	Temperatur	25 atü 225 °C							
W-Gas	Nm ³	Restgas	21,7 Nm ³							
"	"	"	Nm ³ /h							
"	45,3 Nm ³ /h	Kreislaufgas	181 Nm ³ /h							
"	"	Kreislauf	1 + 2,94							
Belastung	1,33 Nm ³ /kg Co, h		1,22 Nm ³ /Norm.-Vol., h							
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Lithgewicht
Wassergas	6,7	—	0,1	38,1	47,9	0,3	6,9	—		
Restgas	15,5	0,3	0,1	40,2	23,5	5,8	14,6	1,04		
Kreislaufgas	11,6	0,8	0,1	39,3	30,9	4,5	12,4	1,18	(analytisch)	(errechnet)
				39,6	29,7					
Gesamt-Inerte (Idealgas)	14,0	%	Kontraktion nach Menge		52,0		%			
H ₂ , CO im Sygas	1,26		" " N ₂		56,6		%			
H ₂ , CO im Restgas	0,58		" " CO ₂		52,0		%			
Verbrauch von H ₂ , CO	1,95		Durchschnittliche Kontraktion		52,0		%			
	% CO	% H ₂			% CO+H ₂					
umgesetzt	49,3	76,4			64,5					
verflüssigt	39,6	28,8			33,6					
Verfl.-Grad A	80,2	37,7			52,1					
" " P	68,4				46,4					
CH ₄ + C _m H _n	16,0	CO ₂	3,8	bezogen auf CO-Umsatz						
Produkte				Gesamtprodukt						
Paraffingasöl	kg	%	SB.	°C						
Ol-Kondensat	"	%	— 100°	%						
A.-K. Benzin	"	%	— 200°	%						
Flüssige Prod.	"	100 %	— 320°	%						
Sywasser	kg =	× flüss. Produkte	Olefine	Vol. %						
			— 200°	200-320°						
Ausbeute										
Flüssige Prod.	81,2	W-Gas	94,4	g/Nm ³ Nutzgas — g/Nm ³ Idealgas						
Gasöl	"	"	"	" " " "						
Gesamt-Produkt	"	"	"	" " " "						
Sywasser	"	"	"	" " " "						
Bemerkungen:										
Versuchsperiode bei 20 % Überlast und 225 °C.										

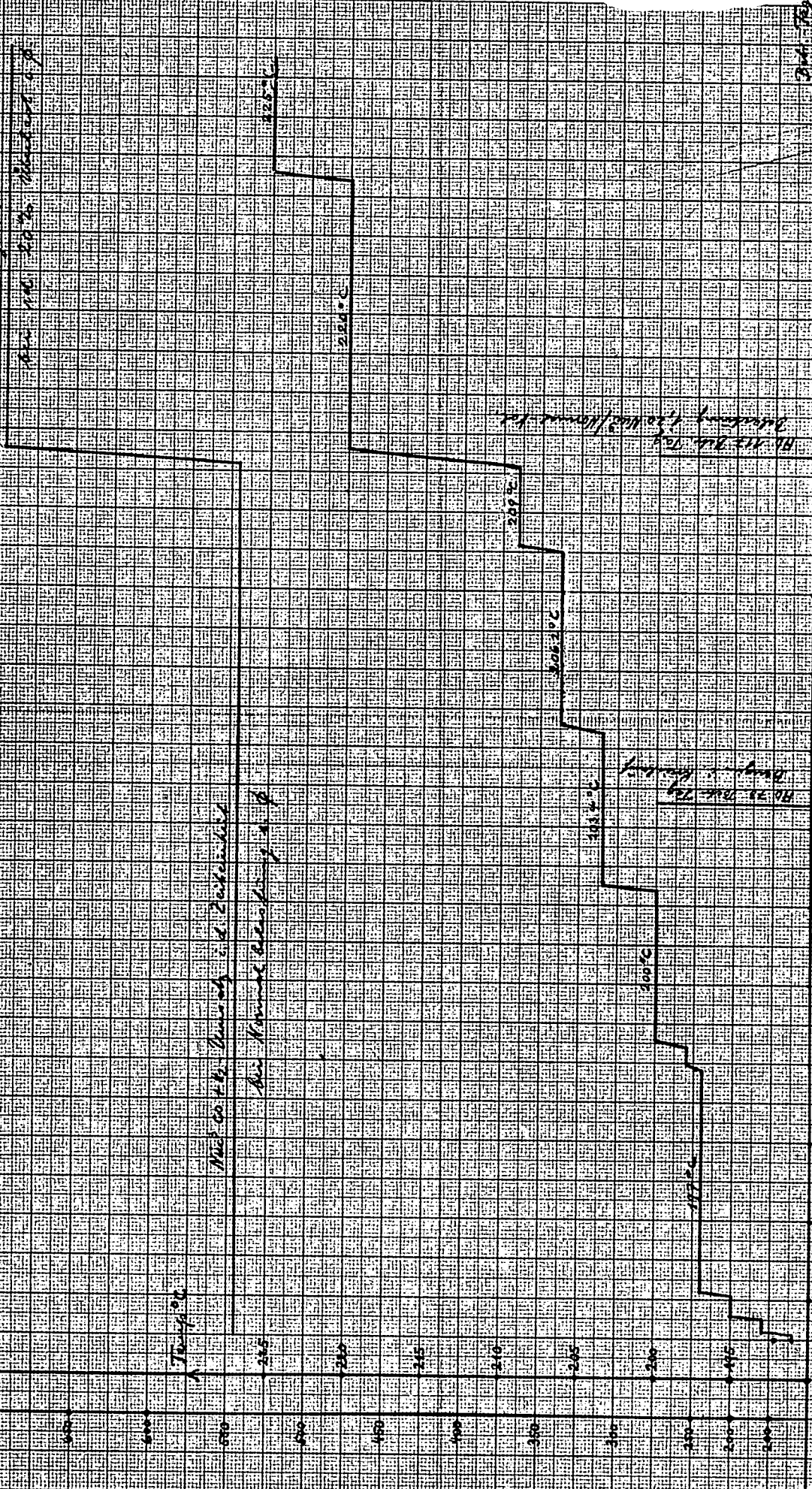
W.P.
N. 85

Apr 10
10:50 AM

Temperature

Time

100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300



Temp. C

100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300

0
25
50
75
100
125
150
175

A3 807x420 mm

2014

Entwurf.

Wassergas-Versuch

Frankfurt/Main, den 6.2.1939:
Dr.Hr/Pf/Blr.

Wassergaskreislauf mit verdünntem
Kobalt-Kontakt.

201

Bei Frankfurter Versuchen der Lurgi hatte es sich gezeigt, dass beim Betrieb von Kobalt-Kontakten mit Wassergas im Kreislauf hocholefinische Produkte (Olefingehalt im Benzin über 60, im Oel über 50) erzielt werden können. Diese Olefinzahlen lagen auch erheblich über den mit Wassergas im geraden Durchgang erreichbaren, offenbar weil durch den Kreislauf ein Aufschaukeln des überschüssigen Kohlenoxyds eintritt. Hierdurch gelangt im Kontaktofen dauernd viel Kohlenoxyd neben wenig Wasserstoff zur Reaktion, wodurch die Hydrierung zu gesättigten Produkten erschwert wird. Die Frankfurter Versuche zeigten ferner eine besonders niedrige Vergasung und damit Erhöhung der Ausbeute. Aus diesem Grunde konnte ohne weiteres mit 1,5-facher Belastung, verglichen mit Normallast, gearbeitet werden. Der Benzinanteil in den Reaktionsprodukten ging zwar zurück, konnte aber durch Anwendung verdünnter Kontakte auf über 50% gebracht werden. Wenn diese Resultate ins Grosse übertragen werden könnten, bestünde Hoffnung, ohne Krackanlage auszukommen, wenn ^{man} das mit anfallende Öl und Paraffin direkt verwendet.

Zur Erprobung dieser Arbeitsweise wurde daher in der Druck-Versuchs-Anlage ein mehrmonatlicher Versuch wie folgt durchgeführt :

A.) Kontakt :

Es wurde ein den Frankfurter Versuchen entspre-

./.

chender verdünnter Kontakt - Fadenkorn 2 mm - hergestellt,
 der folgende Zusammensetzung hatte :

100 Co
 5 ThO₂
 10 MgO
 600 Kieselgur

B.) Versuchsanordnung:

Die Anordnung war die gleiche wie bei dem
 Hochtemperaturkreislauf, der im Bericht v..... be-
 schrieben ist. Um bei der vorgesehenen 1,5-fachen
 Belastung einen 4fachen Kreislauf erzielen zu können,
 musste mit Rücksicht auf die beschränkte Leistung des
 Kompressors das vorhandene Ofenvolumen verkleinert
 werden. Es wurden daher von 228 Rohren (mit Sternein-
 bauten) 127 durch eine aufgeschweisste 8 mm Eisenplatte
 totgelegt, sodass nur noch 101 Rohre mit Kontakt gefüllt
 werden konnten. Jedes Rohr wurde einzeln gefüllt. Das
 Gesamtvolumen des Kontaktes betrug 205 Ltr., der Co-Gehalt
 6,84 kg.

C.) Versuchsgang:

Der Kontaktofen wurde bei 200° aus einem Stickstoff
 kreislauf heraus mit 30 Nm³ Wassergas, ^{mit 7% N₂} Std. angefahren.
 Das Verhältnis Frischgas : Kreislaufgas betrug 1:5 und
 pendelte während der ganzen Versuchszeit zwischen 1:4 und
 1:5. Die Belastung auf Ofenvolumen war 1,45-fach, auf
 Kobalt 4,4-fach. Da für den Versuch eine Reaktions-Tempe-
 ratur von 210 - 220° benötigt wurde, wurde in den ersten
 Betriebsstunden ohne Kühlung ^(des Dampfsummlers) gefahren; hierbei stieg die
 Temperatur durch die Reaktionswärme auf 213°. Das Ziel

War, einen möglichst 95%igen Wasserstoffumsatz zu erreichen. Im Mittel der ersten 4 Tage betrug der Wasserstoffumsatz jedoch nur 90%. Da überdies die Methanbildung mit 8%, bezogen auf das umgesetzte Kohlenoxyd, noch sehr gering war, wurde die Temperatur nach 4 Tagen endgültig auf 216,3° gebracht. Eine Umsatzsteigerung trat jedoch hierdurch nicht ein. Vielmehr wurde ein stetiges Absinken des Kohlenoxydumsatzes beobachtet. Nach 3 Wochen betrug der Umsatz 75%. Auf diesem Niveau blieb er mehrere Wochen stehen. Im Mittel über die ersten 26 Betriebstage war der Umsatz 79,8%. Die Ausbeute, bezogen auf Idealgas, ($H_2 + \frac{H_2}{2}$) betrug im Mittel 137,5 g. Auf 95%igen Umsatz bezogen, würde dies 163,8 g ausmachen. Die Ausbeute ist also in Übereinstimmung mit der geringen Methanbildung fühlbar höher als bei Synthesegasverwendung.

Versuchsabschnitt 1: (v.27.8. - 3.10.38)

Siedeanalyse :

42-120° gehen über 25,3 Vol. %
42-200° " " 51,0 "
200-320° " " 30,5 "

Olefingehalt
- - -
63,2 Vol. %
57,3 "

Das Aktivkohle-Benzin und das Öl wurden im Laboratorium Dr. Velde in verschiedenen Fraktionen rektifiziert. Der Dampfdruck aller Benzinfraktionen bewegte sich zwischen 0,72 und 0,76, sodass eine Stabilisierung nicht notwendig war. (Im Gegensatz hierzu hatten alle bisher mit Synthesegas erzeugten Produkte einen zu hohen Dampfdruck, sodass von den primär erzielten Ausbeuten noch gewisse Stabilisierverluste abgezogen werden müssen).

Die Oktanzahlen und die Dampfdrücke der geschnittenen Produkte betragen :

	<u>Dampfdruck n.Reid:</u>	<u>Oktanzahl:</u>
Fraktion bis 120°	0,76	70,5
" " 160°	0,76	61
" " 200°	0,78	53,5

Durch chemische Nachbehandlung konnte die Oktanzahl des Benzins bis 200° auf.... gesteigert werden. Hieraus ergibt sich, dass bei chemischer Nachbehandlung des Wassergas-Kreislaufbenzins alle Produkte bis 200° siedend, (~~Dichte 0,70~~) verwendbar sind, womit eine Crackanlage gespart wird, falls Öl und Paraffin direkten Absatz finden.

Versuchsabschnitt 2:

Diese Periode umfasst eine Auswertung der letzten 3 Betriebstage im Versuchsabschnitt 1) (26.9.-3.10). Sie diente lediglich dem Vergleich mit den späteren Perioden. (Vergl. Anlage; Verflüssigungsgrad 87,2%).

H₂ - Umsatz 75,5%
Ausbeute 138 g/Nm³ Idealgas.

Versuchsabschnitt 3: (14.10.-17.10.38)

Am 3.10.38 erfolgte ein 11tägiger Stillstand durch einen Kompressorschaden (Einbau eines neuen Kolbens in den Kompressor. Bei dieser Gelegenheit Auswechslung eines undicht gewordenen Kühlers der Kondensation und Abdichten des Überströmventils).

Nach Wiederinbetriebnahme des Kontaktofens am 14.10.38 wies der Kontakt eine geringere Aktivität auf. Der Umsatz betrug nur noch 69,8%. Die zu diesem Umsatz gehörende Ausbeute von 121,7 g/Nm³ Idealgas kann als gut

bezeichnet werden (Verflüssigungsgrad nach Analyse
85,3%, nach Produkt 83%).

Zusammensetzung der Produkte :

	Olefinzahl:
35-120° gingen über 27,5 Vol.%	- - -
35-200° " " 52,3 "	55,2 Vol.%
200-320° " " 30,3 "	38,8 "

Versuchsabschnitte 4 und 5: (27-28.10. und 2.-5.11.38)

Die Versuchsperiode 3 musste nach 3 Tagen
erneut über 9 Tage unterbrochen werden wegen Gasausfall
in der Gross-Anlage. Beim Wiederanfahren am 27.10.38
zeigte sich, dass die Reaktionswärme des Ofens nicht mehr
ausreichte, um die Temperatur über 200° zu halten. Der
Ofen wurde daher vorübergehend mit Synthesegas gefahren,
wobei zwar die Temperatur anstieg, jedoch nach dem Umschalt
auf Wassergas nur kurze Zeit auf der gewünschten Höhe von
216,3° blieb. Es zeigte sich hierbei, dass der Gasumsatz
nur noch 60,6% betrug. Es schien aussichtslos, in dieser
Weise weiter zu fahren. Daher wurde eine Einrichtung zur
Herstellung überhitzten Dampfes gebaut, mit deren Hilfe
die Reaktionstemperatur aufrecht erhalten werden konnte.

Versuchsabschnitt 6:

Bis zum Wiederanfahren des Ofens mit Dampf-
überhitzer war der Kontakt erneut in seiner Aktivität
stark gesunken. Es wurde ein Wasserstoffumsatz im Mittel
von 52,9% und eine Ausbeute von 77 g/Nm³ Idealgas er-
reicht. Das Produkt war verhältnismässig leichtsiedend.

Zusammensetzung der Produkte :

	Olefingehalt:
31-120° siedend gingen über 37,5 Vol.%	- - -
31-200° " " " 64,2 " "	54,1 Vol.%
200-320° " " " 25,2 " "	36,9 " "

Am wurde der Versuch nach einer Gesamtdauer von Betriebstagen mit Stillstand abgebrochen, da die infolge der häufigen Stillstände aufgetretene Kontaktschädigung ein Weiterfahren nicht mehr besonders interessant erscheinen liess. Die Ursache der Kontaktschädigung in der Stillstandszeit ist noch nicht aufgeklärt. Es scheint jedoch verkehrt zu sein, den Kontaktofen unter Betriebsdruck und annähernder Betriebstemperatur tagelang stillstehen zu lassen.

Zusammenfassung :

- 1.) Es ist grundsätzlich möglich, im Wassergaskreislauf mit 50% Überlast zu fahren gegenüber dem normalen Synthesegasbetrieb.
- 2.) Die Ersparnis an Kobalt in der 1. Stufe beträgt beim Arbeiten mit verdünntem Kontakt 77% und unter Berücksichtigung der Überlast 85%.
- 3.) Bei chemischer Nachbehandlung des erzeugten Benzins wird ein klopfestes Produkt mit einer Dichte von 0,7 erreicht, sodass bei direkter Verwendung des Öles und Paraffins die Krackung erspart werden kann.
- 4.) Der Übertragung des Versuchsergebnisses ins Grosse stehen einstweilen die Unklarheiten über die Kontakt-Lebensdauer entgegen. Soweit ruhige Betriebsperioden

vorliegen, kann hieraus geschlossen werden, dass bei einem Betrieb ohne Stillstände eine ausreichende Lebensdauer vorhanden wäre. Zwecks Klärung dieser Fragen sollte der Versuch möglichst bald wiederholt werden.

gez. Dr. Herbert.

Anlagen.

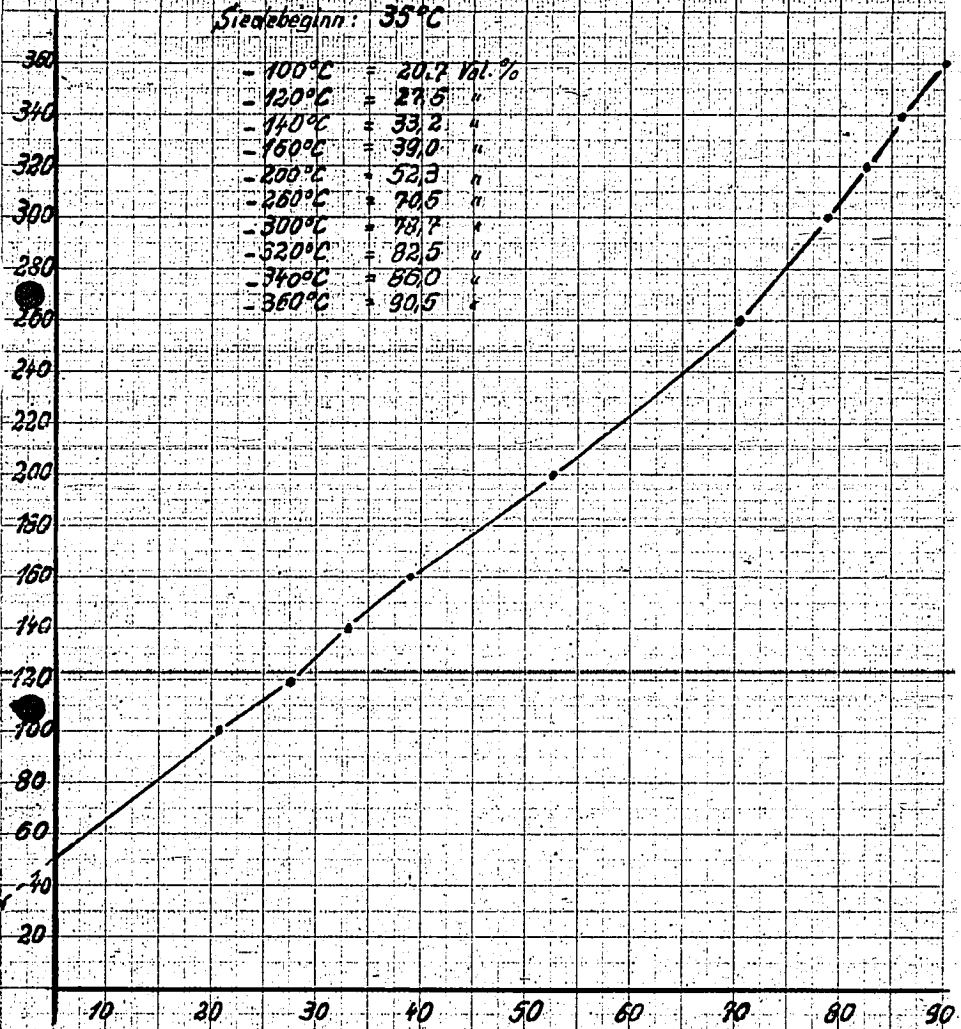
Drucksynthese
D.V.A. Nr. 31

Hochtemperatur-Kreislauf mit Wassergas und verdünntem Mischkontakt (Lurgi-Versuch) Ofen 2. III. Füllung.

Siedeanalyse
Versuchsabschnitt III.

Temperatur = 216,3°C
Druck = 7,0 atü
100 Co, 57 H₂, 10 MgO, 600 Kieselsäure 3,5 mm Kugeln

Siedebeginn: 35°C



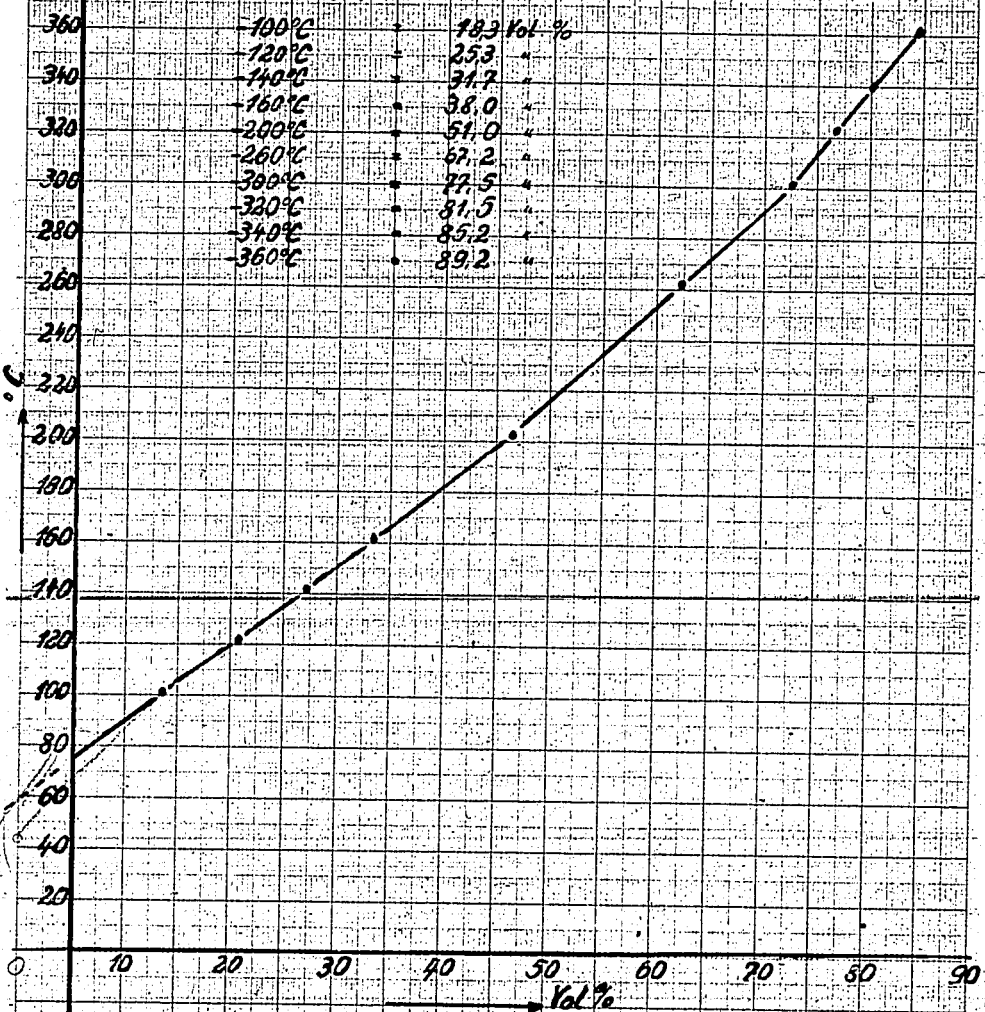
	spez. Gew.	Neutr. Zahl
Paraffin	0,865	0,28
Öl	0,772	1,01
Benzin	0,712	3,74
Reg-Wasser	0,998	1,05

Olefine:
0-200°C = 55,2%
200-320°C = 38,8%

J. H. ...
14. 11. 38. f. v. k.

Drucksynthese D.V.A. Nr. 77	Hochtemperaturkreislauf mit Wassergas und verdünntem Mesch- kontakt (Lurgi-Versuch) Ofen 2.3. Füllung	Temperatur - 216,3°C Druck - 7,0 atü 100 Co, 5 ThO ₂ , 10 MgO, 600 Kieselgur 2,5 mm Feinaktin
	Siedeanalyse Versuchsabschnitt I.	

Siedebeginn - 42°C



Temperature (°C)	Volume %
100°C	18,3 Vol. %
120°C	25,3 "
140°C	31,7 "
160°C	38,0 "
200°C	51,0 "
260°C	67,2 "
300°C	77,5 "
320°C	81,5 "
340°C	85,2 "
360°C	89,2 "

	spez. Gew.	Neutr. Zahl
Paraffin	0,861	-
Ol	0,775	1,45
Benzin	0,694	0,055
Rea-Wasser	-	2,30

Olefine:
0-200°C = 63,2%
200-320°C = 57,3%

Druck...
Kf...

Drucksynthese D.V.A. Nr. 36	Hochtemperaturkreislauf mit Wassergas und reduzierten Mischkontakt (Lurgi-Versuch). Ofen 2. III. Füllung. Gasumsatz und Ausbeute der 5. Versuchsabschnitte.	Temperatur = 216,3°C, Druck = 7,0 atü 100 Co, 5 FeO ₂ , 10 MgO, 500 Kieselgur 2,5 mm feinstes
---------------------------------------	---	--

	I 23/28.8 - 2.13.10.1938	II 26.127.9 - 2.13.10.1938	III 14.115.10 - 10/11/10.1938	IV 27/28.10 - 1938	V 2/13.11 - 4.15.11.1938
Versuchsdauer in Stunden	624	72	72	24	72
Versuchsdauer in Tagen	26	3	3	1	3
Beaufschlagung m ³ /h	29,6	31,2	31,0	32,5	31,9
Temperatur °C / atü	21,0 (216,3°)	21,0 (216,3°)		~ 21,0	14,2 (195°)
Nm ³ Wassergas/kg Co/h	4,34	4,5	4,5	4,74	4,6
Nm ³ bez. α Normalofenrol.	1,48	1,56	1,55	1,62	1,60
Kreislauf	4,92	3,7	4,3	4,0	4,06
CO-Umsatz (Nutzbar)	79,8	75,9	69,8	60,6	31,6
H ₂ -Umsatz	80,0	75,5	69,8	60,0	36,6
CO+H ₂ Umsatz (Nutzgas)	68,6	64,3	59,9	50,5	35,0
CO-Verflüss. n. Analyse	68,1	66,2	59,8	47,4	22,8
CO-Verflüss. n. Produkt	65,2	65,7	58,0	43,6	20,1
CO-Verflüss. grad Analyse	85,4	87,2	85,3	78,3	72,1
CO-Verflüss. grad Produkt	81,6	86,4	83,0	72,0	63,6
g/Nm ³ Wassergas	103,2	103,0	95,8	69,6	36,4
g/Nm ³ Nutzgas	116,1	115,0	104,5	72,8	
g/Nm ³ Idealgas	137,5	138,0	121,7	91,5	43,7
Idealausbeute bez. auf 95% Umsatz	163,8	173,0	164,5	143,5	129,2

Wassergas-Hochtemperaturkreislauf

Die letzten 3 Tage mit Wassergas, nachdem der Kreislauf zum Vergleich der gleichzeitigen Luft-Zerlegung

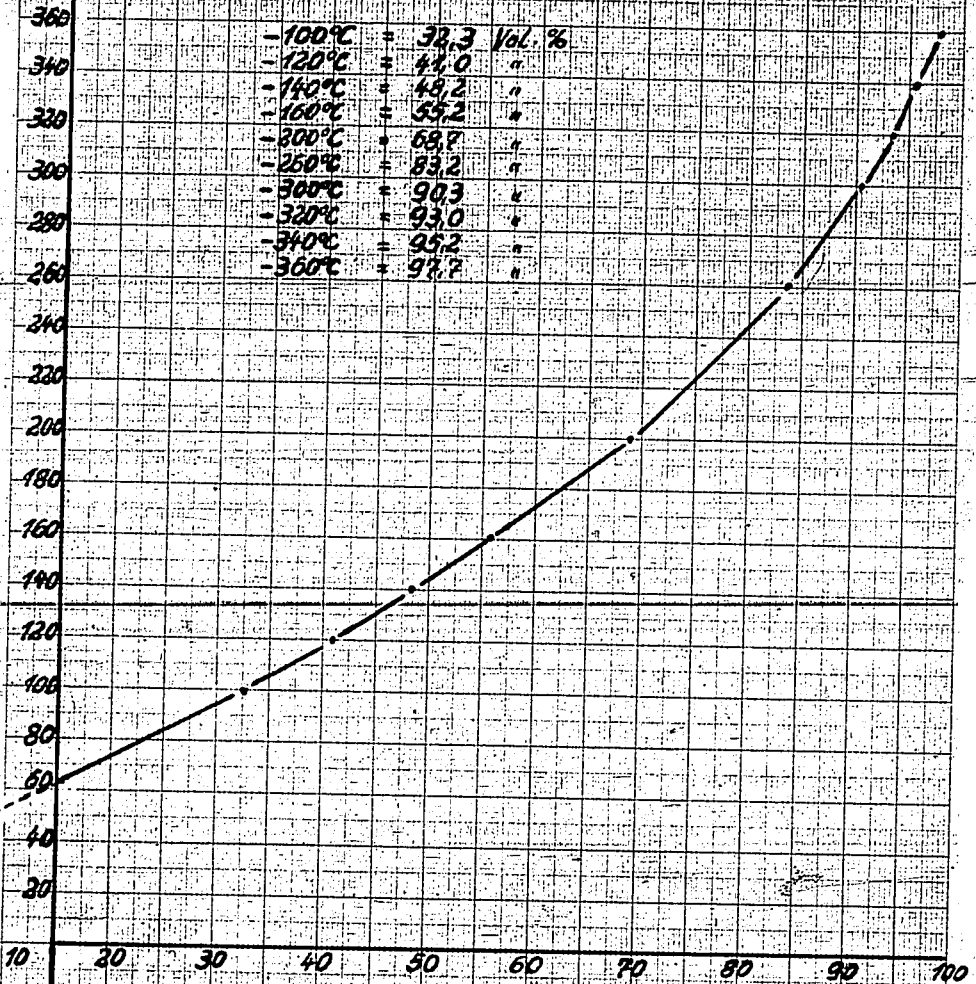
Gemittelte Werte nach dem 1. Stillstand.

Nach dem 2. Stillstand.

Versuchsbestand mit 5 g FeO₂, der gebildet wurde zu Wasserstoffmehrer

Drucksynthese D.V.A. Nr. 30	Hochtemperatur Kreislauf mit Synthesegas und verdünntem Misch-	Temperatur = 199°C, Druck = 70 atü 100°C, 570, 100, 0.600 Kieselgur 25mm Durchmesser
	Kontakt (Lurgi-Versuch) Ober 2. III. Füllung. Siedeanalyse Versuchsabschnitt I.	

Siedebeginn: 31°C



	spez. Gew.
Paraffin	-
Ol	0.722
Benzin	0.709
Rea-Wasser	0.999

Olefine:
 0 - 200°C = 32.9 %
 200° - 320°C = 21.4 %

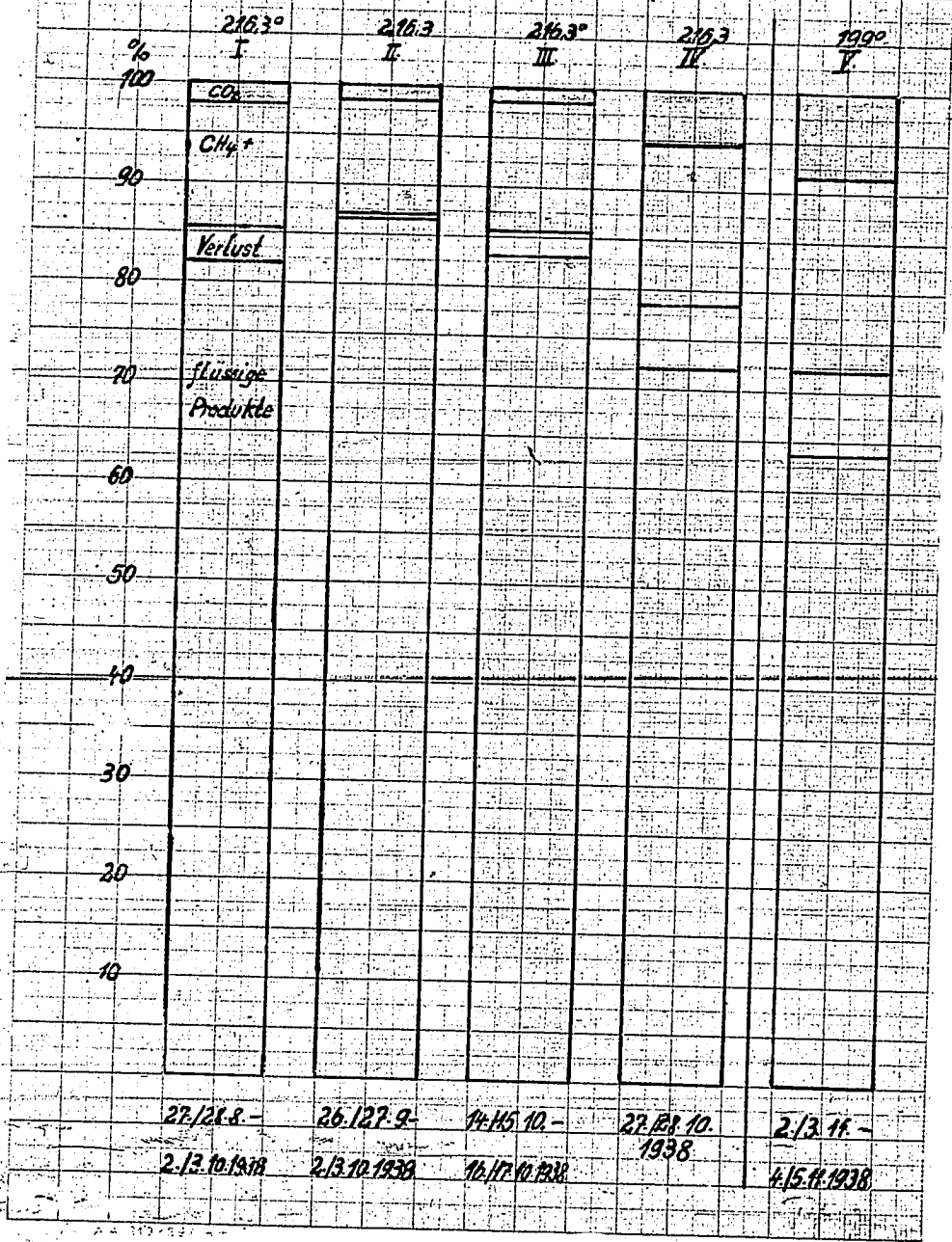
Drucksynthese D.V.A. Nr. 35.		Hochtemperaturkreislauf mit Wassergas und verdünntem Misch- kontakt (Lurgi-Versuch) Ofen 2. III. füllung Kohlenoxydbilanz bezogen auf eingesetztes Kohlenoxyd			Temperatur - 216,3°C Druck - 8.0atü 100 Co, 5 ThO ₂ , 10 HgO, 600 Kieselgur 2.5mm Feederkorn	
%	216,3° I.	216,3° II.	216,3° III.	216,3° IV.	199° V.	
100						
90	CO als CO im Reaktions					
80	CO als CH ₄ im Reaktions					
70	Verlust					
60						
50	CO als flüssiges Produkt					
40						
30						
20						
10						
	27/28.8. - 2/3.10.1938	25/27.9. - 2/3.10.1938	14/15.10. - 16/17.10.1938	27/28.10. 1938	2/3.11. - 4.15.11.1938	

21.11.1938 Frank.

Drucksynthese
D.V.A. Nr. 34

Hochtemperaturkreislauf mit Wassergas und verdünntem Mischkontakt (Lurgi-Versuch).
Ofen 2. III. Fällung
Kohlenoxydbilanz bezogen auf umgesetztes Kohlenoxyd

Temperatur - 216,3°
Druck - 2,0 at
100 Co, 5 ThO₂, 10 MgO, 600 Kieselgur & 2 Summenkohlen



27/28.8.

26.127.9.

14.115.10.

27.128.10.

2.13.11.

2.13.10.1938

2.13.10.1938

10.17.10.1938

1938

4.15.11.1938

18.11.38. Frank.

Herrn Prof. Dr. M a r t i n !

Betr.: Wassergasversuch.

Nachfolgender Versuch wurde im Druckversuchssofen 2 der Ruhrbenzin Versuchsanlage ausgeführt. Er schloss sich an die Synthesegasversuche mit und ohne Kreislauf an. Der Ofen hatte zu Beginn der Wassergasversuche bereits eine Arbeitszeit von 3649 Stunden erreicht. Die Wassergasbeaufschlagung betrug $1 \text{ m}^3/\text{kg Co}$ in der Stunde, also rund $42 \text{ m}^3/\text{h}$. Das bereits grob gereinigte Wassergas wurde in der Feinreinigung der Benzinversuchsanlage bis zu einem Schwefelgehalt von max. $0,2 \text{ g/m}^3$ gereinigt und dem Kompressor zugeführt. Die Temperatur innerhalb des Ofens ist so gewählt worden (200°), dass eine CO-Aufarbeitung von rund 75 % erzielt wurde.

Allgemein zeigt sich beim Arbeiten mit Wassergas dass der erhöhte CO-Gehalt im Wassergas ($\text{CO} : \text{H}_2$ in Verhältnis 1 : 1,3) ein Ansteigen der Olefinszahlen bewirkte. In der Zeit ohne Kreislauf betrug der Olefingehalt im A.K.-Benzin 49,9 %, im Kondensatöl = 31,9 % mit Kreislauf A.K.-Benzin 61,2 % und Kondensatöl 42,7 %.

Man muss annehmen, dass der Unterschied im Olefingehalt bei beiden Fahrweisen noch grösser gewesen ist, da das Kreislauf-A.K.-Benzin durch die beim Kreislauf veränderten Kondensationsverhältnisse mehr hochsiedende olefinarme Bestandteile enthält als das Nichtkreislauf-A.K.-Benzin. Durch eine technische Störung konnten geschnittene Produkte nicht mehr verglichen werden.

Obwohl die gefundenen Olefinszahlen weit höher lagen als bei Versuchen mit normalem Synthesegas, entsprachen sie noch nicht ganz den nach Angabe der Lurgi in Frankfurter Versuchen erzielten Olefinszahlen von rd. 70-75. Dies kann jedoch dem Alter des Kontaktes zugeschrieben werden, der vor dem Wassergasversuch schon 3649 Betr.-Stunden mit normalem

Sygas bei häufig wechselnden Versuchsbedingungen hinter sich hatte. Eine Verschiebung der Siedelage der Produkte durch den Kreislauf ist nur in ganz geringen Masse eingetreten. Es wurden z.B. erhalten an Benzin bis 195° siedend, ohne Kreislauf 42 Vol.%, mit Kreislauf 45 Vol.% (vergl. graph. Darstellungen der Anlage!).

Gasanalytisch betrachtet zeigte der Versuch mit Kreislauf eine CO-Aufarbeitung von 74,8% und lieferte hierbei, berechnet auf eingesetztes CO, 7,8% CO als Methan und 3,6% CO als CO₂, auf ungesetztes CO berechnet = 11% Methan und 5% CO₂. Der Versuch ohne Kreislauf brachte bei der gleichen Temperatur von 208,4° einen CO-Umsatz von 77,9%, dabei lieferte der Kontakt 11,2% CO als Methan, 3,3% CO als CO₂ bezogen auf eingesetztes und 14,5% bzw. 4% bezogen auf ungesetztes CO. Obwohl die CO-Umsätze verschieden hoch waren, wurde in beiden Fällen die gleiche analytische Verflüchtigung erzielt; d.h. beim Betrieb mit Kreislauf war die Methanbildung geringer. Das praktische Ausbringen an Flüssigprodukten war jedoch bei dem Betriebsabschnitt ohne Kreislauf höher. (Mit Kreislauf 115,0 g/nm³ Idealgas, ohne Kreislauf 125,2 g/nm³ Idealgas). Unter Idealgas ist das inertfreie Gas verstanden, wobei der CO-Überschuss über das Verbrauchsverhältnis Kohlenoxyd zu Wasserstoff zu den Inerten gerechnet wird. Der CO-Überschuss kann in einer 2. Stufe nach Wasserstoffbeimischung weiter nutzbar gemacht werden. Ein genauer Vergleich der Betriebsabschnitte mit und ohne Kreislauf ist leider nicht möglich, da die Apparatur bei den Versuchen nicht ^{nicht} zu bekommen war, und diese Undichtigkeit besonders beim Betrieb mit Kreislauf stark in Erscheinung trat.

Die Gasausbeute war beim Arbeiten mit und ohne Kreislauf praktisch gleich und betrug 4 - 5 g/nm³ Wassergas bzw. 6 - 6,5 g/nm³ Idealgas.

Der vorstehend beschriebene Versuch zeigt, dass es möglich ist, durch Verwendung von Wassergas zu olefinrei-

chen Produkten zu gelangen. Das Arbeiten mit Kreislauf hat im vorliegenden Falle keine wesentliche Verschiebung der Produkte gebracht jedoch die Olexinahlen des Benzins und Gas wesentlich erhöht.

Gegenüber normalen Synthesegas besteht der Hauptunterschied beim Arbeiten mit Wassergas in den höheren Olexinahlen, während der Verflüssigungsgrad nicht wesentlich gesteigert wurde. Wahrscheinlich war der so lange mit Sygas vertriebene Kontakt nicht geeignet, um die Wirkung des Wassergases voll konntlich zu machen, sodass die vorliegenden Versuchsergebnisse zu einer grundsätzlichen Beurteilung der Fahrweise mit Wassergas bzw. mit Gasen die 60 in Überschuss enthalten noch nicht ausreichen. Es sind noch weitere Versuche in dieser Hinsicht vorgesehen und zwar sowohl mit normalen als auch mit verdünnten Kontakten.

P. 3. Es zeigte sich während des Versuchsganges, dass die nach den verschiedenen Methoden bestimmten Kontraktionen nicht befriedigend übereinstimmen. Zwar waren die CO_2 - und Mengenkontraktionen annähernd gleich, jedoch lag die Stickstoffkontraktion um durchschnittlich 5 - 8 % tiefer. Auf Grund von zahlreichen Kontrollanalysen bestand Grund zu der Annahme, dass die Stickstoffkontraktion als die richtigste anzusehen war, ferner dass sich die höhere Kohlensäurekontraktion aus einer Kohlensäurebildung erklärt, dass also die zu hohe Mengenkontraktion auf Undichtigkeit der Apparatur zurückzuführen war. Solche Undichtheiten wurden tatsächlich an dem verwendeten Neumann-Luftkompressor festgestellt. Die Tatsache, dass die Stickstoffkontraktion als richtig anzusehen war, wird noch durch folgenden Versuch erklärt: Um die Stickstoffeinbestimmungen genauer zu gestalten, wurde dem Wassergas über zwei Tage hindurch Stickstoff zugesetzt bis zu einem Gesamtgehalt von rd. 11 %. Die auf diese Weise recht genau ermittelte Stickstoffkon-

Reichsbank-AG
Oberhausen-Rottum

traktion stand in Übereinstimmung mit den vorher ermittelten Werten.

Den graphischen Darstellungen der Anlage über die CO-Bilanzen des Wassergasversuches wurde aus den genannten Gründen die Stickstoffkontraktion zu Grunde gelegt.

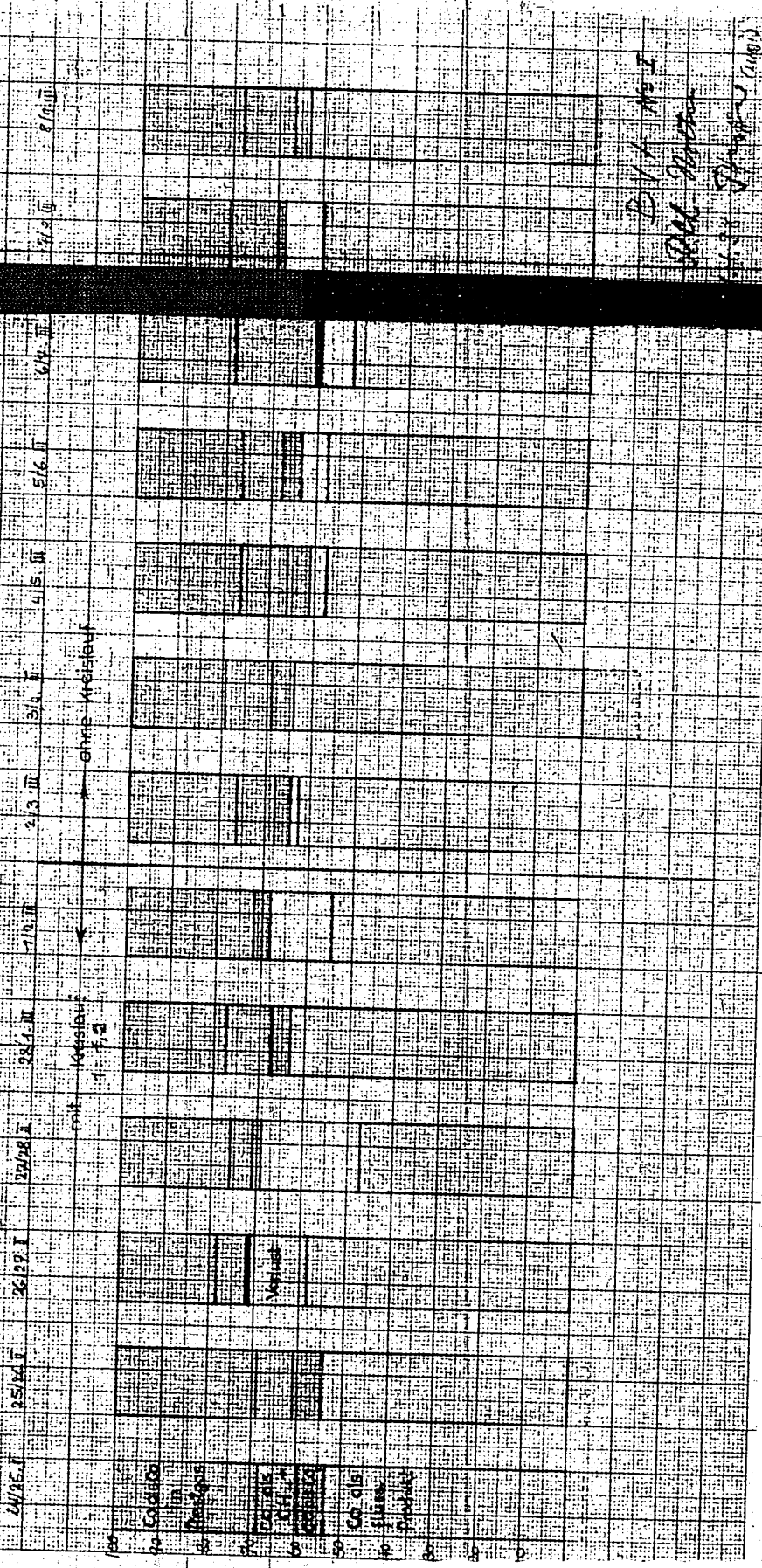
gez. Dr. Herbert

H. Pfeiffer

~~Alberts~~
~~Hagemann~~
~~Heger~~
Herbert 2 x
~~Heweling~~
~~Roelen~~
~~Waibel~~

Open 2 Co-Bilanz bei 200.000°C

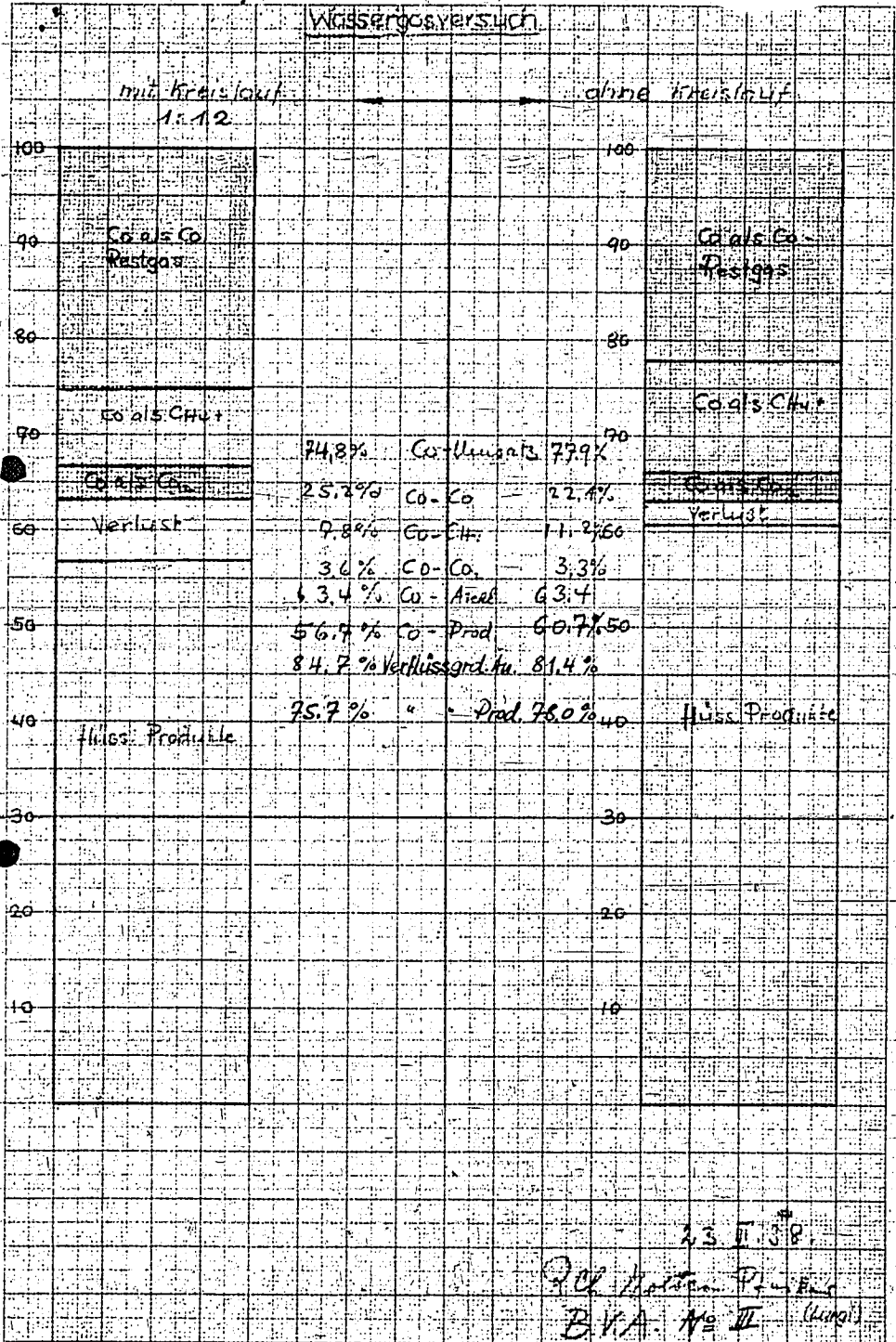
WASSERSTOFFPERLUNG



DVA No. I
Blatt 1
DVA No. I (1900)

Ofen 2 Co-Bilanz 200,4 °C

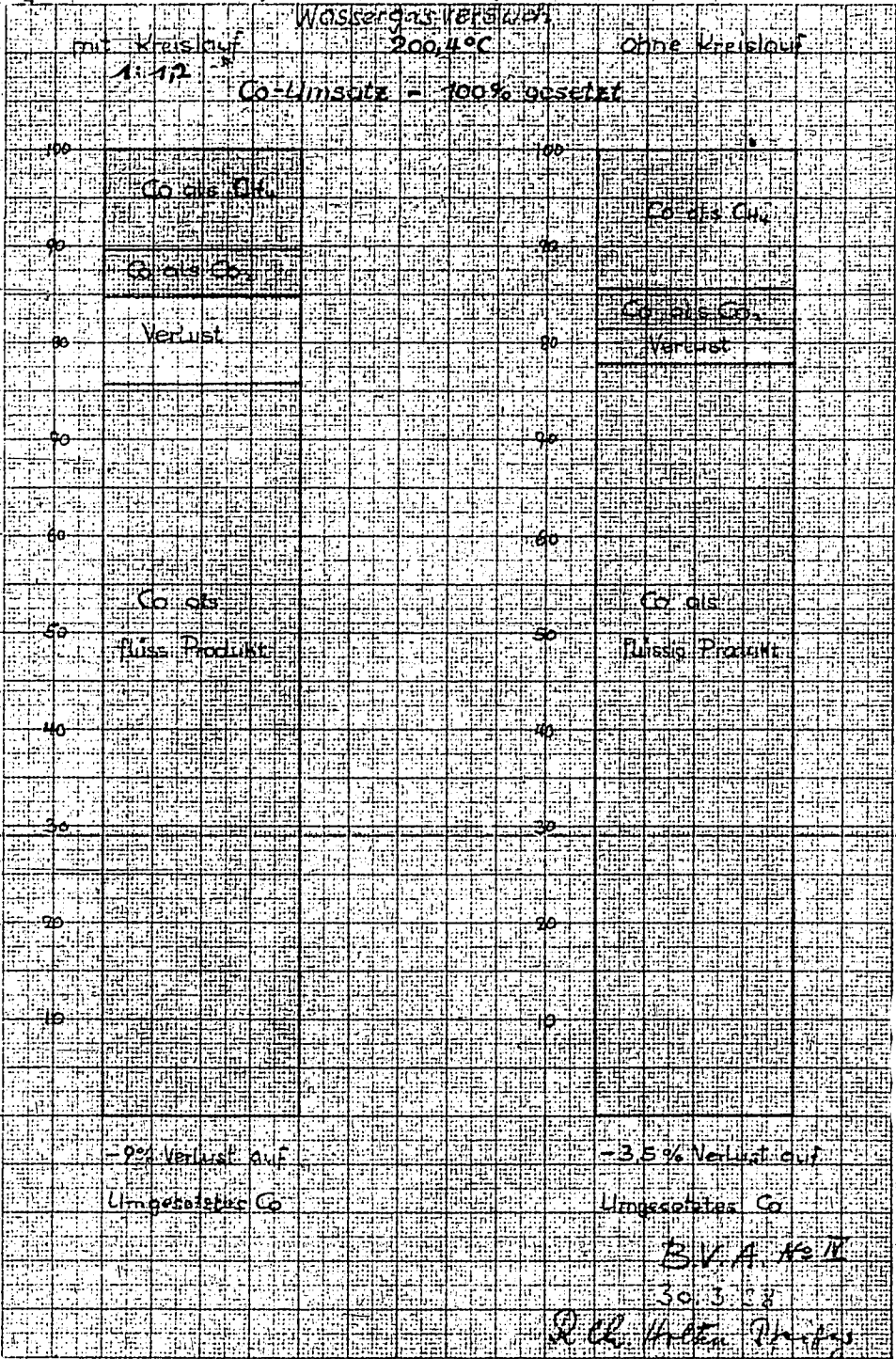
Wassergasversuch



2.3.11.38

Prof. Dr. H. P. ...
 B.V.A. No. II (Lung)

Ofen 2 CO-Bilanz



B.V.A. No. 11
30.3.38

Dr. Ch. H. Alt. Phosphor

