

3450-30 / 5.01-42

Accounts of Experiments
with
Iron Catalysts

Zusammensetzung des Gasols bei der paraffinbildenden

E i s e n s y n t h e s e.

Fahrweise: Benzin im Kreislauf.

Ofen 14a, 3. Füllung:

CO+H ₂ -Umsatz bei der Gasolbestimmung		73,2 %	
Gasolausbeute	C ₃ +C ₄	= 19,5 g/Nm ³	CO+H ₂
flüss. PP-ausbeute	oberh. C ₅	= 115,1 g/Nm ³	"
Gesamtausbeute		= 134,6 g/Nm ³	"
bei 90 % Umsatz			
Propan	= 27,9	Gew.-% = 5,44 g/Nm ³	CO+H ₂ 7,45 g/Nm ³
Propylen	= 28,8	" " = 5,62 "	" 7,67 "
n-Butan	= 7,5)	" " = 1,46 "	" 2,00 "
i-Butan	= 6,8) 14,3	" " = 1,33 "	" 1,82 "
α-Butylen	= 20,0)	" " = 3,90 "	" 5,33 "
β-Butylen	= 8,3) 29,0	" " = 1,62 "	" 2,22 "
i-Butylen	= 0,7)	" " = 0,13 "	" 0,18 "
100,0		19,50	26,67 g/Nm ³

Zahlen abgestellt auf 120 - Tage - Durchschnitt:

flüss. PP.	= 103,0 g	} = 116,5 g/Nm ³ CO+H ₂
Gasol	= 13,5 g	

bez. auf 90 % Umsatz:

Propan	= 6,45 g/Nm ³	CO+H ₂
Propylen	= 6,64 "	"
n-Butan	= 1,73 "	"
i-Butan	= 1,58 "	"
α-Butylen	= 4,62 "	"
β-Butylen	= 1,92 "	"
i-Butylen	= 0,16 "	"
23,10		

Gasolzusammensetzung		
Bi - im Kreislauf		
Kontakt	Kobalt	Eisen
Propan	31,0	27,9
Propylen	17,5	28,8 +)
Butan	22,6	14,3
Butylen	28,9	29,0

+) Grund: Olefingehalt bei Eisen grundsätzl. höher.

Obh.-Holten, den 20. August 1943.
Abt.DVA. Hr./Wg.

Herrn Professor Dr.Martin,
" Direktor Dr.Hagemann,
" Dr.Gehrke,
" Dr.Roelen,

je besonders.

Beiliegend übergebe ich den Bericht über einen paraffinbildenden Eisenkontakt der Katorfabrik

Von der Katorfabrik wurden uns bisher 3 paraffinbildende Eisenkontakte zur Verfügung gestellt, von den aber die beiden ersten, d.h. die 4. u. 5.Füllung in Ofen 15, mit ihren Ergebnissen nicht befriedigten. So wurde beispielsweise mit dem ersten paraffinbildenden Kontakt, 4.Füllung im 4,5 m Doppelrohr-

ofen 15, nach Absättigung des Kontaktes vom 14. bis zum 19.Betriebstag, bei normaler Belastung des Ofens, einer Temperatur von 240°C, einem Gasdruck von 20 atü und einem Kreislauf 1 + 2,5 rd.70 % CO+H₂ umgesetzt, wobei das Verbrauchsverhältnis rd.1,30, die Ausbeute an flüss.PP. jedoch nur 72 g und die an Gasol 20 g, d.h. insgesamt 92 g/Km³ (CO+H₂) betrug. Parallel zu dieser schlechten Ausbeute war der Gehalt an Paraffin oberh.320°C siedend nur 13 Gew.% vom Gesamtprodukt.

Die Ursache für dieses Ergebnis wurde bald in dem zu hohen Reduktionswert dieses Kontaktes erkannt.

Der zweite paraffinbildende Eisenkontakt kam garnicht erst zur Erprobung, da dieser, ebenso wie der erste, zu hoch reduziert war und darum keineswegs zu einem besseren Ergebnis geführt hätte.

Der beiliegende Bericht beschränkt sich darum nur auf den 3.paraffinbildenden Eisenkontakt der Katorfabrik, 6.Füllung im 4,5 m Doppelrohrföfen 15, der nach Angabe der Katorfabrik nur anreduziert war.



Durchschrift

Obh.-Holten, im August 1943.
Abt.DVA. Hr./Wg.

Betr.: Paraffinbildender Eisenkontakt der Katorfabrik.

Ofen 15, 4,5 m Doppelrohrföfen.

Von den paraffinbildenden Eisenkontakten der Katorfabrik soll im Rahmen dieses Berichtes nur über den letzten Kontakt, der uns am 23.12.1942 geliefert und als 6.Füllung in Ofen 15, 4,5 m Doppelrohrföfen eingefüllt wurde, mitgeteilt werden. Ofen 15 war nach Beendigung des Versuches mit der 3.Füllung (siehe Bericht vom Juli 1943) durch Abnehmen des auf den oberen Rohrboden aufgeschweißten Bleches auf sein Original-Volumen von 460 Ltr. gebracht worden.

1. Kontakt:

Der Kontakt war in der Katorfabrik hergestellt und als Fadenkorn im Forschungslabor verformt; er hatte die Zusammensetzung 100 Fe, 5 Cu, 10 CaO, 150 kgr, ein Schüttgewicht von 345 g/Ltr. im Labor und 337 g/Ltr. im Ofen, bestimmt über Ofenvolumen und eingefüllte Menge.

2. Anfahrt:

Der Ofen wurde, wie bisher alle Eisenkontakte, mit Wassergas im Kreislauf bei voller Belastung unter einem Gasdruck von 20 atü kalt angefahren und in der Temperatur wie üblich gesteigert, bis bei 235°C nach 63 Betriebsstunden der gewünschte CO+H₂-Umsatz von 70 % erreicht war. Hierbei zeigte die Aufarbeitung ein zu hohes H₂/CO-Verbrauchsverhältnis von rd. 1,4.

3. Versuchsverlauf:

Zur Beibehaltung des gewünschten Umsatzes von mindestens 70 % mußte die Temperatur nach 5 Tagen auf 240°C und ab 14. Betriebstag auf 245°C erhöht werden. In dem beiliegenden Versuchsbericht A ist das Durchschnittsergebnis über die ersten 28 Betriebstage bis zur 671. Betriebsstunde aufgeführt. Hiernach wurde bei normaler Belastung des Ofens, einem Kreislauf 1 + 2,6, einer mittleren Temperatur von 242,4°C und einem Gasdruck von 20 atü rd. 70 % CO+H₂ umgesetzt, wobei das Verbrauchsverhältnis von H₂/CO = 1,45 war. Bei einer Ausbeute an flüssigen Produkten von 111 g und an Gasol von 9 g, d.h. insgesamt 120 g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂),

kann das Ergebnis ohne Rücksicht auf das H_2/CO - Verbrauchsverhältnis als zufriedenstellend bezeichnet werden. Der Anfall an Paraffin war rd. 47 Gew. % der flüss. PP., der wiederum zu 53 % aus Hartparaffin bestand; weitere Daten siehe beilieg. Versuchsbericht A. Nachdem nun das Ergebnis über die ersten 4 Wochen vorlag und nicht erwartet werden konnte, daß sowohl Verbrauchsverhältnis, als auch Charakter der Produkte - d.h. mehr Paraffin - eine Aufbesserung erfuhren, untersuchten wir unter Beschickung des Ofens mit verschiedenen Gasen das Verbrauchsverhältnis dieses Kontaktes, wobei wir zu dem in der beiliegenden Zahlentabelle aufgeführten Ergebnis kamen.

Aus diesen Zahlen geht eindeutig hervor, daß es durchaus möglich ist, bei Einsatz entsprechenden Gases an das Verbrauchsverhältnis heranzukommen. Während nämlich in den beiden ersten Fällen das Verbrauchsverhältnis über dem Verhältnis von H_2/CO im Frischgas lag, ging das Verbrauchsverhältnis im letzten Falle unter das Verhältnis von H_2/CO im Frischgas zurück, was besagt, daß zwischen 1,44 und 1,92 ein H_2/CO -Verbrauchsverhältnis für das einzusetzende Frischgas liegt, das dem Verbrauchsverhältnis dieses Kontaktes genau entspricht; dieses Verhältnis muß rd. 1,8 sein. Es konnte durch diese Versuchsreihe außerdem für diesen Kontakt einwandfrei festgestellt werden, daß bei Einsatz H_2 -reicheren Frischgases zum Zwecke äquivalenter Aufarbeitung

- H_2/CO im Frischgas = H_2/CO -Verbrauchsverhältnis - die Produkte leichter und olefinärmer werden und wesentlich mehr Methan entsteht, ohne daß der effektive $CO+H_2$ -Umsatz hierbei ansteigt. Während beispielweise bei Einsatz des normalen Wassergases rd. 5 % CH_4 , bez. auf das umgesetzte CO gebildet wurden, betrug die CH_4 -Bildung im 2. Falle rd. 8 % und im letzten Falle, bei Einsatz von Synthesegas mit $H_2/CO = 1,92$, rd. 13 %, bez. auf das umgesetzte CO ; die Hartparaffinbildung ging von 28 über 17 auf 9 Gew. % der flüss. PP. zurück, wohingegen Dieselöl und Weichparaffin im wesentlichen unverändert blieben und nur der Benzinanteil eine entsprechende Steigerung erfuhr. Parallel hierzu fiel der Olefingehalt im Benzindestillat von 67 über 57 auf 47 und im Öldestillat von 56 über 49 auf 40 %. Auch bei der Polymerisation des Benzins 60 - 200°C zu Schmieröl, war die stärkere Hydrierung deutlich zu erkennen. So: fiel z.B. die Schmierölausbeute von 41,0

über 31,5 auf 26,5 % ab, wobei die VPH von 1,8 auf 2,0 anstieg (siehe Bericht Clar vom 15.7.1943) Bei Wiederaufgeben von Wassergas war zunächst eine mehr auf die Hydrierung ausgerichtete Reaktionslenkung des Kontaktes zu erkennen, so lag z.B. das Verbrauchsverhältnis in den ersten Tagen bei 1,59, während es vor diesen Versuchen bei Wassergasbetrieb 1,48 betrug. Erst allmählich kamen die alten Aufarbeitungsverhältnisse, wie sie vordem bestanden, wieder auf.

Der Ofen wurde vorübergehend 1 Tag im geraden Durchgang betrieben, wobei der Umsatz von 70 % bei Kreislaufbetrieb auf 45 % im geraden Durchgang abfiel. Der Abfall des Verbrauchsverhältnisses von 1,48 auf 1,40 bestätigt auch hier wieder die schon früher von uns erkannte Tatsache, daß der Kreislauf bei kieselgurreichen, paraffinbildenden Eisenkontakten für das Verbrauchsverhältnis von nicht so großem Einfluß ist. Die Ursache für den Abfall des Umsatzes ist in der schlechteren Gasverteilung bei Betrieb im geraden Durchgang zu suchen. Die Wiederinbetriebnahme des Kreislaufes ließ allmählich über 24 Stunden die alten Aufarbeitungsdaten wie zuvor wieder aufkommen.

In weiteren 23 Betriebstagen, d.h. bis zum 59. Betriebstag konnte bei einer Temperatur von $245 - 249^{\circ}\text{C}$ rd. 65 % $\text{CO} + \text{H}_2$ umgesetzt werden, wobei das H_2/CO -Verbrauchsverhältnis 1,52 und die Ausbeute an flüss. Produkten $107,1 \text{ g}/\text{Nm}^3$ Nutzgas ($\text{CO} + \text{H}_2$) betrug. Der Paraffingehalt der flüss. PP. oberh. 320°C siedend war in dieser Zeit im Mittel 39 Gew.%, fiel aber stetig ab und lag zuletzt bei 36,6 Gew.%; weitere Daten siehe beilieg. Versuchsbericht B.

Der Ofen war nun 59 Tage alt. Durch eine Zwischenextraktion, bei der rd. 78 Gew.% Paraffin, bez. auf den eingefüllten Frischkontakt, durch Schwebbenzin $150 - 240^{\circ}\text{C}$ siedend herausgebracht wurden, sodaß der Kontakt als vollkommen entparaffiniert angesprochen werden konnte, sollte versucht werden, auf die anfänglich höhere Paraffinbildung dieses Kontaktes von mindestens 47 Gew.% der flüss. PP. zu kommen. Nach der Wiederinbetriebnahme konnte zunächst einmal festgestellt werden, daß für den gleichen Umsatz, wie dieser vor der Extraktion gefahren wurde, genau die gleiche Temperatur notwendig war, und daß in den nachfolgenden 30 Betriebstagen bis zum Versuchsende - 90 Tage - nicht mehr als max. 26 Gew.% der flüss. PP. an Paraffin oberh. 320°C siedend gefunden wurden. Somit war die Zwischenbelegung durch Extraktion in jeder Richtung erfolglos. Man kann eher noch zu dem Ergebnis kommen, daß sie die Leistung des Kontaktes, sowohl hinsichtlich der Paraffinbildung, als auch der Verflüssigung stark herabgemindert hat; denn bei fast gleichem Umsatz wie zuvor betrug die

Ausbeute an flüss. Produkten nur noch 89,5 g/Nm³ Nutzgas (siehe beilieg. Versuchsbericht C), wohingegen sie bisher bei gleichem Umsatz von 65 % mit 107,1 g/Nm³ Nutzgas festgestellt werden konnte. Wohl war, wie weiter vorn im Bericht mitgeteilt, der Paraffingehalt ohnehin vor der Extraktion im Abfall begriffen, jedoch zeigen die Daten nach der Extraktion, daß dieser Paraffinabfall eben durch die Extraktion noch beschleunigt wurde. Durch diese Zwischenextraktion konnte für den Eisenkontakt bekannter Zusammensetzung und Herstellung, wie er z. Zt. für diese paraffinbildende Eisensynthese verwendet wird, jetzt experimentell einwandfrei nachgewiesen werden, daß die nachlassende Paraffinbildung mit Älterwerden des Kontaktes selbst bei konstanter Ofentemperatur nur chemisch bedingt sein kann, vielleicht schon im Nachlassen der Alkalität des Kontaktes zu suchen ist.

4. Produkte:

Siedelage und Charakter der flüssigen Produkte sind hier so wie bei einem der letzten paraffinbildenden Eisenkontakte des Forschungslabors mit der Kenn-Nr. 1775 (vergl. Bericht v. Juli 1943 über Ofen 15, 3. Füllg.). Auch hier bei der 6. Füllung, d. h. mit dem Kontakt der Katorfabrik, steigt nach Absättigung des Kontaktes mit Älterwerden des Ofens der Paraffingehalt zunächst bis zu einem Optimum an, parallel hierzu Anstieg der Olefingehalte in den flüss. Produkten, um dann mit Älterwerden des Ofens allmählich wieder abzufallen.

5. Extraktion u. Entleerung:

Der Ofen wurde zum Zwecke der Entleerung 5 mal bei 133°C mit Schwerbenzin 150 - 240°C siedend extrahiert, wobei 84,5 Gew.% Paraffin, bez. auf den eingefüllten Frischkontakt, herausgebracht wurden.

Der Kontakt wurde in 2 Stunden mit 93 kg entspanntem Wasserdampf bei einer Ofentemperatur von 200°C getrocknet, wobei 138,72 kg des nach der Extraktion im Kontakt verbliebenen Öls herausgebracht wurden; das sind 40 Vol.% bezogen auf das Kontaktvolumen des Ofens. Über die Auswaage des eingefüllten Frischkontaktes und des ausgebrauchten Kontaktes wurde eine Paraffinrestbelastung von 2,6 Gew.%, bez. auf den eingefüllten Frischkontakt, festgestellt. Die Entleerung war in kürzester Zeit ohne Schwierigkeit restlos durchgeführt. Der Kontakt war nur schwach pyrophor.

Zusammenfassung u. Schlußbetrachtung:

Der als 6. Füllung in Ofen 15, 4,5 m Doppelrohrföfen eingesetzte paraffinbildende Eisenkontakt der Katorfabrik zeigt bei Einsatz von Wassergas mit $H_2/CO = 1,26$ im Kreislauf ein zu hohes H_2/CO -Verbrauchsverhältnis .

Die Ausbeute mit 120 g/Nm^3 Nutzgas einschl. Gasöl, bei einem $CO+H_2$ -Umsatz von 70 %, kann als befriedigend bezeichnet werden. Der Paraffingehalt von 47 Gew.% der flüss. PP. für die ersten 28 Betriebstage ist zu gering und muß mit dem zu hohen Verbrauchsverhältnis in Zusammenhang gebracht werden. Ein 2-Stufenbetrieb eines so arbeitenden Kontaktes ist ohne Konvertierung von Wassergas nicht möglich. Jedoch sind bei Anwendung von wasserstoffreichem Gas, in der Zusammensetzung ähnlich wie Synthesegas, so wie es der Kontakt entsprechend seinem Aufarbeitungsverhältnis verlangt, die Ergebnisse hinsichtlich der Verflüssigung und des Charakters der Produkte schlecht. Eine Zwischenextraktion, mit dem Ziel, auf die anfänglich hohe Paraffinbildung zu kommen, ist ergebnislos.

Anlagen:

Die einzelnen Versuchsperioden sind in den beigefügten Versuchsberichten aufgeführt. So ist im Versuchsbericht A das Durchschnittsergebnis der ersten 28 Betriebstage festgelegt. Im Versuchsbericht B ist das Ergebnis vor der Extraktion und im Versuchsbericht C das Ergebnis nach der Extraktion festgelegt. Das Studium des H_2/CO -Verbrauchsverhältnisses ist in der beigefügten Zahlentafel unter 1 aufgeführt.

Über die Siedelage der Produkte gibt die beilieg. Zahlentafel unter 2 Auskunft.

Verfahren der Eisenhütte der Hüttenfabrik

Open 15. 6. Fällung.

A) Betr.: H_2/CO -Verhältnis in Abhängigkeit vom H_2/CO -Verhältnis im Wasserergas

Betr.-Tag	Zeitstg.	Temp. °C	Wasserergas		Koks		H_2/CO Verh.	CH_4 Verh. auf CO -Lime.	CH_4 Verh. auf CO -Lime.	Sintergas d. Limes.		Mittelwert SPL 300-320°C								
			H_2	CO	H_2/CO	$CO+H_2$ -Lime % eff.				H_2/CO Verh.	H_2		CO	Bei 200°C	Bei 300°C					
26. - 28.	1.01	245	39.7	47.5	1.20	20.5	24.5	24.9	3.0	66.9	530	1.44	4.7	17.4	31.5	21.5	49.0	14.0	67.5	55.0
30. - 32.	1.00	245	34.1	48.9	1.44	25.0	24.1	29.7	4.3	67.0	556	1.62	8.3	15.5	44.0	24.7	28.4	47.1	57.5	48.5
34. - 36.	0.89	245	26.9	54.6	1.99	25.3	18.3	30.9	6.7	73.3	570	1.80	13.4	10.7	53.1	19.5	17.1	8.7	47.0	40.0

2) Betr.: Siebelage der Limes PP.

Betr.-Tag	Temp. °C	H_2/CO im Wasserergas	Temp. °C bei 1200°C	Wasserergas bei 100/320°C	Wasserergas bei 320/460°C	Koks bei 1400°C	Sintergas bei 200°C		Mittelwert SPL 200/320°C
							H_2	CO	
9.	240	1.24	38.5	44.9	22.3	24.3	30.5	37.6	
19.	245	1.23	34.3	49.1	22.8	23.8	36.0	39.0	
26.	245	1.20	31.5	51.5	19.0	22.0	37.5	36.0	
33.	245	1.45	31.6	51.7	20.1	17.7	37.5	42.5	
35.	245	1.82	32.1	50.4	18.7	8.7	37.0	40.0	
47.	244	1.23	29.3	50.9	20.6	30.1	38.5	37.5	
54.	249	1.24	29.8	51.1	21.7	17.5	40.0	37.5	
58.	249	1.22	33.0	50.4	21.4	15.1	37.5	37.5	
64.	247	1.17	34.3	49.4	17.0	9.3	37.5	37.5	
88.	249	1.24	37.6	49.1	15.1	8.4	37.5	37.5	

Zusammenfassung

1/2

Druckversuchsanlage		Versuchsbericht vom - 19./20.1. 1943								
Ofen-Nr. 15 A		Betriebsstunden 671. = 28 Tage								
Füllung: 6.		Gasdruck 20 atü								
Go-Fe-Inhalt - kg		Temperatur 30 - 36 atü 235 - 245 °C								
W-Gas 1092 Nm ³ /Tag		1.0 242,4 °C								
" " "		Restgas 605 Nm ³ /Tag								
" " "		" 25,2 Nm ³ /h								
" 45,5 Nm ³ /h		Kreislaufgas 3948 Nm ³								
" " "		Kreislauf 1 + 2,61								
Belastung -		Nm ³ /kg,h 0,99 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	Litergewicht
Wassergas	5,5	-	0,1	39,6	48,0	0,3	6,5	-	6,20	
Restgas	22,8	0,5	0,1	32,6	26,4	3,6	14,0	1,13	13,70	
Kreislaufgas	18,0	0,9 ⁺	0,1	34,3	32,2	2,6	11,9	1,25	-	
H ₂ /CO im Kreislaufgas		0,94								
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,4 %		Kontraktion nach Menge							55,3 %	
H ₂ :CO im Sygas 1,21		" " N ₂							55,1 %	
H ₂ :CO im Restgas 0,81		" " CO ₂							- %	
Verbrauch von H ₂ :CO 1,45		Durchschnittliche Kontraktion							55,2 %	
umgesetzt		% CO 63,1			% H ₂ 75,4			% CO+H ₂ 69,8		
verflüssigt										
Verfl.-Grad A										
" " P										
" " P incl. Gasol		50,3								
		54,3								
CH ₄ 11,4 5,3		CO ₂ 18,9			bezogen auf CO-Umsatz					
Produkte					Gesamtprodukt					
Paraffingatsch	kg	38,8 %			SB	°C				
Ol-Kondensat	"	52,7 %			- 200 °C	%				
A.-K. Benzin	"	8,5 %			200 - 320 °C	%				
Flüssige Prod.	"	100 %			> 320 °C	47		%		
Sywasser	kg = 1,29	× flüss. Produkte			Olefine	Vol. %				
					- 200° ; 200-320°					
Ausbeute										
Flüssige Prod.	97,2	g/Nm ³	W-gas	111,0	g/Nm ³	Nutzgas (CO+H ₂)	g/Nm ³ Idealgas			
Gasol	7,9	"	"	9,0	"	"	"			
Gesamt-Produkt	105,1	"	"	120,0	"	"	"			
Sywasser	"	"	"	"	"	"	"			
Bemerkungen:										
Durchschnittsergebnis über die <u>ersten 28</u> Betriebstage.										
+) Benzin im Kreislauf.										

Druckversuchsanlage				Versuchsbericht vom 2./3.2. - 21/22.2.1943								
Ofen-Nr. 15	B			Betriebsstunden 956. - 1418.								
Füllung: 6.				Gasdruck 20 atü								
%-Fe-Inhalt -	kg			Temperatur 36 - 39 atü 245 - 249 °C								
W-Gas 1128	Nm ³ /Tag			1.Ø 248,4 °C								
"	"			Restgas 567 Nm ³ /Tag								
"	"			" Nm ³ /h								
"	46,9 Nm ³ /h			Kreislaufgas - Nm ³								
"				Kreislauf 1 + 2,61								
Belastung				Nm ³ / kg,h			1,02				Nm ³ /Norm.-Vol., h	
Analysen:	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N-F	Litergewicht		
Wassergas	5,9	-	0,1	39,2	48,3	0,3	6,2	-	6,16			
Restgas	21,3	0,6	0,1	33,6	28,0	3,9	12,5	1,19	12,45			
Kreisgas	17,1	1,0*	0,1	35,1	33,0	2,9	10,8	1,25	-			
H ₂ /CO im Kreisgas				0,94								
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,5 %				Kontraktion nach Menge				50,0 %				
H ₂ :CO im Sygas 1,23				" " N ₂				50,5 %				
H ₂ :CO im Restgas 0,83				" " CO ₂				- %				
Verbrauch von H ₂ :CO 1,52				Durchschnittliche Kontraktion				50,3 %				
% CO				% H ₂				% CO + H ₂				
umgesetzt 57,5				71,3				65,0				
verflüssigt												
Verfl.-Grad A												
" " P								54,7				
CH ₄ + C ₂ H ₄ 7,3				CO ₂ 20,7				bezogen auf CO-Umsatz				
Produkte						Gesamtprodukt						
Paraffingatsch kg 57,3 %						SB °C						
Ol-Kondensat " 30,8 %						- 200 °C %						
A.-K. Benzin " 11,9 %						200 - 320 °C %						
Flüssige Prod. " 100 %						> 320 °C 39 Gew. %						
Sywasser kg = 1,34 × flüss. Produkte						Olefine Vol. %						
						- 200 °C ; 200-320 °C						
Ausbeute												
Flüssige Prod. 98,7		g/Nm ³ W-gas		107,1		g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)		g/Nm ³ Idealgas				
Gasol		"		"		"		"				
Gesamt-Produkt		"		"		"		"				
Sywasser		"		"		"		"				
Bemerkungen:												
- Durchschnittsergebnis über 23 Tage vor Extraktion.												
+) Benzin im Kreislauf.												

Druckversuchsanlage				Versuchsbericht vom 24./25.2. - 25./26.5. 1943						
Ofen-Nr. 15		0		Betriebsstunden 1439.-		2160.				
Füllung: 6.				Gesdruck 20		atü				
Fe-Inhalt —		kg		Temperatur 39		atü 249 °C				
W-Gas 1116		Nm ³ /Tag		Restgas 573		Nm ³ /Tag				
" " "		"		" " "		Nm ³ /h				
" " "		"		Kreislaufgas —		Nm ³				
" " 46,5		Nm ³ /h		Kreislauf 1 + 2,58						
Belastung —		Nm ³ /kg.h		1,01		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	5,6	-	0,1	39,9	48,7	0,3	5,4	-	5,3	
Restgas	19,6	0,8	0,1	35,1	29,0	4,6	10,9	1,20	10,8	
Kreisligas	15,7	1,2	0,1	36,2	34,2	3,3	9,3	1,33	-	
H ₂ /CO im Kreisligas	0,95									
Gesamt-Inerte (Idealgas)		11,4 %		Kontraktion nach Menge				51,8 %		
H ₂ :CO im Sygas		1,22		" " N ₂				50,8 %		
H ₂ :CO im Restgas		0,83		" " CO ₂				— %		
Verbrauch von H ₂ :CO		1,52		Durchschnittliche Kontraktion				51,3 %		
		% CO		% H ₂		% CO+H ₂				
umgesetzt		57,0		70,8		64,6				
verflüssigt										
Verfl.-Grad A										
" " P		44,0								
CH ₄ + W-Gas		8,5		CO: 17,5		bezogen auf CO-Umsatz —				
Produkte				Gesamtprodukt						
Paraffingatsch		kg 14,6		%		SB		°C		
Öl-Kondensat		" 61,6		%		— 200 °C		%		
A.-K. Benzin		" 23,8		%		200 — 320 °C		%		
Flüssige Prod.				100-%		> 320 °C		26 Gew.-% max.		
Sywasser		kg = 1,42		× flüss. Produkte		Olefine		Vol. %		
						— 200°		; 200-320°		
Ausbeute										
Flüssige Prod.		79,3		g/Nm ³ W-gas		89,5		g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂) g/Nm ³ Idealgas		
Gasol		" "		" "		" "		" "		
Gesamt-Produkt		" "		" "		" "		" "		
Sywasser		" "		" "		" "		" "		
Bemerkungen:										
Durchschnittsergebnis über 30 Tage <u>nach</u> Extraktion.										

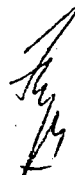
~~Irchemie Aktiengesellschaft~~
Oberhausen-Holten

Obh.-Holten, den 11. August 1943
Abt.DVA. Hr./WG.

Herrn Professor Dr.Martin,
" Direktor Dr.Hagemann,
" Dr.Roelen,

je besonders.

~~Beiliegend den Bericht über einen paraffinbildenden
Eisenkontakt im 4,5 m Doppelrohrfen.~~

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'H. Hagemann', written in a cursive style.

Betr.: Paraffinsynthese mit Eisenkontakt im 4,5 m Doppelrohrföfen 15.

Bei der Konstruktion von Kontaktöfen für die paraffinbildende Eisensynthese unter einem Gasdruck von 20 atü und Temperaturen bis zu 265°C = 50 atü Satttdampf ergaben sich Schwierigkeiten, weshalb es nahe lag, den bereits für die Kobalt-MD-Synthese verwendete Doppelrohrföfen so zu gestalten, daß er obigen Bedingungen für die Eisensynthese genügen wird. In Erkenntnis dieser Tatsache haben wir unter Verwendung normaler Doppelrohrföfen, wie diese für die Öfen der Kobalt-MD-Synthese in der Großanlage gebraucht werden, im Jahre 1941 einen Versuchsofen bauen lassen. Die Wasserein- u. - austrittsstutzen an diesem Ofen wurden so angebracht, daß die Rohrelemente mit den Rohrböden ganz von Wasser umspült sind, um so die Bildung von Dampfpolstern am oberen Rohrboden zu verhindern. Der Ofen wurde nach seiner Fertigstellung einer Druckprobe im Wasserraum von 80 atü unterzogen.

Im Zuge der Anfahrversuche für die Olefinsynthese wurde der Ofen aus kreislauftechnischen Gründen zunächst in seinem Volumen durch Aufschießen eines Bleches auf den oberen Rohrboden verkleinert und dann zweimal mit Kobaltkontakt betrieben. Mit diesem verkleinerten Volumen von 154 Ltrn. erhielt der Ofen als 3. Füllung seinen ersten paraffinbildenden Eisenkontakt.

1. Kontakt:

Eingesetzt war ein Fadenkorn-Kontakt aus dem Forschungslabor mit der Kenn-Nr. 1775.

2. Anfahrt:

Der Ofen wurde, wie bisher alle vorangegangenen Eisen-Syntheseöfen, bei normaler Belastung mit Wassergas in Kreislauf 1 + 2,5 unter einem Gasdruck von 20 atü kalt angefahren und in der Temperatur stündlich um 1 atü bis 15 atü erhöht, sodann weiter stündlich 0,5 atü gesteigert, bis bei 25 atü = 225°C der gewünschte CO+H₂-Umsatz von über 70 % erreicht war.

Für den Kreislauf wurde das benzinhaltige Endgas nach der Kondensation entnommen und dem Frischgas vor dem Ofen wieder zugeführt, sodaß die A.K.-Anlage im Kreislaufstrom nicht mit eingeschlossen war.

3. Weiterer Versuchsverlauf:

Während die früheren Eisenkontakte schon in den ersten Tagen für den Umsatz von 75 % weit höhere Temperaturen, d.h. 240 - 250°C erforderten, dann aber bei dieser Temperatur monatelang bei gleichbleibendem Umsatz gefahren werden konnten, was von uns gerade für den Eisenkontakt als besonderes Charakteristikum herausgestellt wurde, zeigte dieser Kontakt hinsichtlich der Temperaturlage ein grundsätzlich anderes, jedoch kobaltähnliches Verhalten, indem zur Aufrechterhaltung des Mindestumsatzes von 70 % eine stete Temperaturerhöhung notwendig war:

So lag z.B. die Temperatur

in den ersten 5 Betriebstagen	bei 225 °C ,
bis zum 13. Betriebstag	" 230 °C ,
" " 25. "	" 235 °C ,
" " 43. "	" 240 °C

und mußte dann zur Beibehaltung des gewünschten $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatzes von rd. 70 % auf 245°C erhöht werden.

Nachdem der Ofen abgesättigt war, betrug die Ausbeute an flüss. Produkten vom 11. - 20. Betriebstag 110,4 g/Nm³ Nutzgas bei einem $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz von 71,5 %; später jedoch, vom 21. - 30. Betriebstag, lag die die Ausbeute bei einem $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz von 70,3 % bei 115,8 g/Nm³ Nutzgas. Parallel hierzu stieg das H_2/CO -Verbrauchsverhältnis von 1,21 auf 1,30 und die Paraffinbildung von 50 auf 60 Gew.% der flüssigen Produkte an.

Der Ofen wurde 77 Betriebstage alt, jedoch soll im Rahmen dieses Versuchsberichtes nur über die ersten 46 Betriebstage mitgeteilt werden. Von dieser Zeit ab wurde das benzinhaltige Endgas dieses Ofens als 2. Stufe-Gas über einen Eisenkontakt gleicher Qualität in Ofen 11 als 2. Stufe geschickt; über diesen Versuch wurde im Monatsbericht Oktober 1942 ausführlich berichtet.

Das Durchschnittsergebnis aus den ersten 46 Betriebstagen war:

Temperatur	°C	214 - 245.	im Ø 235
Gasdruck	atü	20	
Kreislauf		1 + 2,5	
Belastung		1,00	nach Vol.
CO+H ₂ -Umsatz	%	71,8	
Ausbeute an flüss.PP.		114 g/Em ³	Nutzgas (CO+H ₂)
" " Gasol		10 "	" (")
Gesamtausbeute		124 g/Em ³	Nutzgas (CO+H ₂)
CO+H ₂ -Verflüss.-Grad			
incl.Gasol			54,7 %
Benzin	- 200 °C	28,3	Gew.%
Öl	200 - 320 °C	17,7	"
Weichparaff.	320 - 460 °C	23,5	"
Hartparaff.	oberh. 460 °C	30,5	"
Gesamtparaff.	" 320 °C	54,0	"
Glefine "SPL"	im Bi. - 200 °C	61	Vol.%
" " " " " " "	Öl-200-320 °C	50	"

Weitere Daten sind im beilieg. Versuchsbericht aufgeführt.

Bemerkenswert ist das H₂/CO-Verbrauchsverhältnis in den 46 Betriebstagen von 1,26, das genau dem Verhältnis von H₂/CO im Wassergas entspricht.

4. Produkte:

- a) Zur Siedelage und zum Charakter der flüss. Produkte ist zu bemerken, daß hier die Daten auch wesentlich anders liegen, als bei früheren Eisenkontakten: Während z.B. in Ofen 11, 9. Füllg. (siehe Bericht vom 22.8.1941) und in Ofen 14a, 3. Füllg. (" " " Juli 1942) gleich in den ersten Tagen große Paraffinmengen erzielt wurden, die aber mit Alterwerden des Kontaktes bei gleichbleibender Temperatur stetig abfielen, war hier das Bild, wie in der beilieg. Zahlentafel aufgeführt ist, gänzlich anders. Hier steigt z.B. nach Absättigung des Kontaktes der Paraffingehalt von 50 Gew.% der flüss. Produkte am 10. Betriebstag auf 60 Gew.% der flüss. Produkte bis zum 25. Betriebstag, wobei die Temperatur zur Aufrechterhaltung des Umsatzes von 230 auf 235 °C gebracht

gebracht wurde. Parallel hierzu stieg der Olefingehalt in den flüss. Produkten, so z.B. im Benzin - 200°C siedend von 46 Vol.-% auf 64,5 Vol.-% und damit die n-Öl-Ausbeute bei der Polymerisation der Fraktion 60 - 200°C von 29,7 % auf 40,2 %, wobei die VPH von 1,81 auf 1,67 abfiel. Die Beziehung Olefingehalt, Siedelage und Ausbeute ist uns bekannt und auch zu erklären, nur haben wir bei den bisherigen Eisenkontakten ihre Veränderungen in umgekehrter Folge beobachtet als diese bei dem hier beschriebenen Eisenkontakt festgestellt wurden, denn allgemein konnte man bisher sagen, daß Paraffingehalt und Ausbeute mit Alterwerden des Kontaktes abfielen. Streng genommen gilt diese Tatsache bei genauer Betrachtung der Zahlen-tafel auch für diesen Kontakt, denn am 45. Betriebstag liegt der Paraffingehalt bei 50,6 Gew.-% der flüss. Produkte, die Schmierölausbeute bei 38,5 % und die VPH bei 1,77. Man kann daher hier nur von einem Optimum um den 25. Betriebstag sprechen, das wir bei früheren Eisenkontakten gleich in den ersten Tagen feststellen konnten, so wie es auch bei Kobaltkontakten unter Wassergas-Kreislaufführung bisher in unseren Versuchen beobachtet wurde.

Während die Farbe des Röhparaffingatsches schlechthin weiß war, zeigte eine genaue Betrachtung der Proben die in der Tabelle aufgeführten Farbtönungen; auch diese Erscheinung ist bei einem Eisenkontakt erstmalig.

- b) Die Zusammensetzung des Gasols war wie bei früheren Eisenkontakten,

Propan	30 Gew.-%	}	= 57	<	Propan	= 53 %
Propylen	27 "				Propylen	= 47 %
Butan	15 "	}	= 43	<	Butan	= 35 %
Butylen	28 "				Butylen	= 65 %

d.h. während im C₃ die gesättigten und ungesättigten Bestandteile zu fast gleichen Teilen enthalten sind, macht im C₄ das Ungesättigte rd. 2/3 aus.

Der C₂-Gehalt wurde mit 2,7 g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂) festgestellt, wovon aber nur 0,6 g/Nm³ Nutzgas (CO+H₂) Äthylen war.

Der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen in den gasförmigen KW ist wie folgt:

C ₁	=	0 %
C ₂	=	23 %
C ₃	=	47 %
C ₄	=	65 %

steigt als SPL im C₅ - C₇ auf rd.70 %, um dann mit steigender C-Zahl abzufallen.

5. Extraktion und Entleerung:

Der Kontakt wurde zum Zwecke der Entleerung viermal extrahiert und dann mit H₂N₂ bei 205°C getrocknet. Die Entleerung war in kürzester Zeit ohne Schwierigkeit restlos durchgeführt. Über die Auswaage des eingefüllten Frischkontaktes und des ausgebrauchten Kontaktes konnte eine Paraffinrestbeladung von 0,2 % und über die Bestimmung des Schüttgewichtes eine Paraffinbeladung von 0,8 %, bez.auf auf den eingefüllten Frischkontakt, ermittelt werden.

6. Zusammenfassung:

Der 4,5 m Doppelrohrföfen ist für die paraffinbildende Eisensynthese bei Kreislaufführung des Gases mit gutem Ergebnis zu verwenden.

~~Wenn auch dieser Kontakt gegenüber den früheren Eisenkontakten~~ manch andere interessante Arbeitsrichtung zeigte, so liegt das Durchschnittsergebnis hinsichtlich Ausbeute und Siedelage über 46 Betriebstage im Rahmen früherer Ergebnisse.

Ofen 15, 3. Füllg. Paraffinbildender Eisenkontakt.

Die Untersuchung der flüss. Produkte wurde durch das Betr.-Labor II und das HL durchgeführt.

Ofentag	10.	17.	25.	31.	38.	45.
Ofentemperatur °C	230	235	235	240	240	240/245
Benzin - 200°C Gew.-%	32,7	28,2	<u>23,8</u>	25,3	30,2	29,6
Öl 200 - 320°C "	17,3	18,3	16,2	19,3	15,0	19,8
WP 320 - 460°C "	21,8	21,6	25,5	25,8	22,3	23,9
HP oberh. 460°C "	28,2	31,9	<u>34,5</u>	29,6	32,5	26,7
Gesamtp. " 320°C "	50,0	53,5	<u>60,0</u>	55,4	55,8	50,6
Olefine SPL im Bi. Vol.-%	46,0	57,5	<u>64,5</u>	64,5	65,5	66,0
" " " Öl "	41,0	45,0	<u>52,5</u>	52,5	53,5	52,5

Ölsynthese aus Fraktion 60 - 200 °C

Olefine SPL % vor Raff.	52	56	<u>62</u>	59	60	60
" nach "	45	49	<u>55</u>	55	56	57
Restolefine %	7	7	9	10	5	9
n-Öl-Ausbeute %	29,7	33,5	<u>40,2</u>	38,7	43,8	38,5
d ₂₀	0,841	0,845	0,841	0,842	0,841	0,842
V ₅₀	7,2	7,5	7,3	7,9	8,3	7,3
VPH	1,81	1,68	<u>1,67</u>	1,77	1,73	1,77

Aufarbeitung u. Ausbeute an flüss. Primär-Syntheseprodukten.

Betriebstag	11. - 20.	21. - 30.	31. - 46.
CC+H ₂ -Umsatz %	71,5	71,3	7,2
H ₂ /CC-Verbrauch	1,21	1,20	1,30
flüss. PP g/Km ³ Nutzgas CC+H ₂	110,4	115,8	115,2
Ausbeute-Maßzahl aus flüss. PP.	157,4	164,5	164,0

Farbe des rohen Paraffingatsches:

schwach gelblich	blendweiß	blendweiß	weiß	weiß	selbstlich
------------------	-----------	-----------	------	------	------------

7
6

Druckversuchsanlage				Versuchsbericht vom - 6. 10. 1942						
Ofen-Nr. 15				Betriebsstunden 1095 = 46 Tage						
Füllung: 3.				Gasdruck 20 atü						
Fe-Inhalt -- kg				Temperatur 1. Ø 30 atü 235°C 214 - 245 °C						
Sy-W-Gas 370 Nm ³ / Tag				Restgas 169 Nm ³ / Tag						
" " "				" 7,05 Nm ³ h						
" 15,4 Nm ³ h				Kreislaufgas 1300 Nm ³ +)						
" " "				Kreislauf 1 + 2,5						
Belastung --				1,00 Nm ³ Norm.-Vol., h						
Analysen:				Nm ³ kWh						
				Nm ³ Norm.-Vol., h						
	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-7	N-F	Energiewert
Wassergas	6,6	--	0,1	38,3	48,3	0,3	6,4	--	6,30	
Restgas	28,7	0,5	0,1	23,6	29,7	3,5	13,9	1,05	13,70	
Kraufgas	22,6	0,9 ⁺	0,1	27,5	34,6	2,3	12,0	1,15	--	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,4 %				Kontraktion nach Menge 54,3 %						
H ₂ :CO im Sygas 1,26				" " N ₂ 54,0 %						
H ₂ :CO im Restgas 1,26				" " CO ₂ -- %						
Verbrauch von H ₂ :CO 1,26				Durchschnittliche Kontraktion 54,2 %						
	% CO			% H ₂			% CO + H ₂			
umgesetzt	71,8			71,8			71,8			
verflüssigt	49,3			35,0			41,3			
Verfl.-Grad A	68,7			48,7			57,5			
" " P							50,3			
							54,7 incli Gasol			
CH ₄ + C _m H _n 7,5				CO ₂ 23,8 bezogen auf CO-Umsatz						
Produkte				Gesamtprodukt						
Paraffingölsch	--	kg	66,3	%	SB	35 °C				
Öl-Kondensat	--	"	24,3	%	- 200 °C	28,3	% Gew.			
A.-K. Benzin	--	"	9,4	%	200 - 320 °C	17,7	% "			
Flüssige Prod.	--	"		100 %	> 320 °C	54,0	% "			
Schwasser	--	kg = 1,05	× flüss. Produkte		Olefine	Vol. %				
					- 200°	61	; 200-320°	50		
Ausbeute										
Flüssige Prod.	98,7	g/Nm ³ Sygas	114	g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)	g/Nm ³ Idealgas					
Gasol	8,7	" "	10	" "	" "					
Gesamt-Produkt	107,4	" "	124	" "	" "					
Schwasser		" "		" "	" "					
Bemerkungen:										
Durchschnittsergebnis über 46 Betriebstage.										
+) Benzin im Kreislauf.										
Die 54 Gew.% Paraffin oberh. 320°C siedend bestehen aus 23,5 Gew.% Weichparaffin 320 - 460°C und aus 30,5 Gew.% Hartparaffin oberh. 460°C siedend, bez. auf das Gesamtflüssigprodukt.										

Obh.-Holten, den 29.5.43
Abt. DVA. Hr./Bal.

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

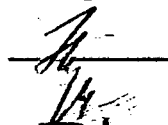
Betr.: Gasolanfall und -zusammensetzung beim Eisenkontakt.

Zur Frage von Schaffgotsch kann mitgeteilt werden:

Die Bestimmung des Gasols wurde bisher nur bei den hauptsächlich paraffinbildenden Eisenkontakten, die bei rd. 250°C arbeiten, untersucht. Bei einer Laufzeit des Kontaktes von 4 Monaten beträgt der Gasolanfall rd. 12 Gew. % der Gesamtprodukte, wobei die Zusammensetzung folgende ist:

Propylen	27 Gew. %
Propan	27 " "
Butylen	31 " "
Butan	15 " "

Die Untersuchung des Gasols aus den Versuchen mit Tieftemperatur-Eisenkontakten (Kobaltersatz) ist im Gange und kann erst später mitgeteilt werden. Nach den bisher vorliegenden Ergebnissen, sowie aus der Untersuchung der flüss. Produkte ist zu schließen, daß der Anfall an ungesättigtem Gasol nicht so groß sein wird, wie bei dem oben aufgeführten Paraffinkontakt. Ich möchte aber aus dem z.Zt. laufenden 1. Versuch mit einem solchen Kontakt noch keine allgemeingültigen Daten mitteilen.



Bemerkung:

21443/1
 12/11/10

bleifrei 58% 66% 52% (30)
 25.000 tate

Gasol	Benzin	Dieselloil	Weichpar.	Tafelpar.	Hartpar.
12	40	16	13	4	15

Kraftöl
 Öl
 Öl (vi)

10	16	14,8
0,8	0,8	0,8
0,2	0,2	0,2
0,2	0,2	0,2
0,2	0,2	0,2

Öelanlage
 Umsatz 70,8% = 14.600 tate

13	4
0,4	0,4
1,7	1,7
1,7	1,7
0,2	0,2

Crackanlage
 Umsatz 52,7% = 5500 tate

Benzin	Gasol	Gas	Verlust
9,4 → 8,6	1,7	1,7	0,2
5,4 → 3,8	1,7	1,7	0,2

Öel	Dieselloil	Benzin	Verlust
0,2	0,2	0,2	0,2
3,8	0,2	0,2	0,2

Gasol
3850 t

15,4

Öel
9750 t

39,0

Benzin
4800 t

19,2

Crackgas
850 t

4,0

3,4

Paraffin
4750 t

19,0

Ruhrchemie
 Aktiengesellschaft
 Oberhausen-Holten

Verarbeitung der Produkte auf
 Schmieröl

Be 0-168-It.

Modell 1:

Bemerkung:

20447 *[Signature]*

Wapfen 58% 66% 52% (30)

Gasol	Benzin	Dieselöl	Weichpar.	Tafelpar.	Hartpar.
12	40	16	13	4	15

Gasol

40	16	28,5
15,0	15,0	15,0
15,0	15,0	15,0

Coalanlage

Crackanlage

7	14	9
15	15	15
15	15	15
15	15	15
15	15	15

Benzin Gasol Gas Verlust

17	4,7	1,7	0,0
15	4,7	1,7	0,0
11,7	4,7	1,7	0,0
11,7	4,7	1,7	0,0
28,5	20,0	5,9	0,2

Gasol Dieselöl Benzin Verlust

15,0	0,0	12,0	2,0
6,2	0,0	13,0	0,8
15,0	0,0	13,0	2,5

Gasol
448ot
14,9

öl
1155ot
46,2

Benzin
625ot
25,0

Crackgas
147ot
5,9

5,0

Betr.: Benetzung von ausgebrauchten Eisenkontakten.

Mit dem ausgebrauchten Kontakt der 12. Füllung in Ofen 11 wurden eine Reihe von Benetzungsversuchen durchgeführt. Bereits in unserem Bericht vom 22.12.42 über "Extrahieren und Trocknen des Eisenkontaktes" wurde mitgeteilt, daß selbst ein mit Wasserdampf getrockneter Eisenkontakt mit Wasser keineswegs besser zu benetzen ist.

Der gleiche Kontakt wurde den verschiedensten Benetzungsmitteln unterzogen:

Jeweils 100 cm^3 des ausgebrauchten Kontaktes wurden mit 100 cm^3 Benetzungs-Lösung (wässerig) in einem Erlemeyerkolben in Berührung gebracht und durchgeschüttelt.

Eine 1 % ige KOH und NaOH-Lösung ergaben eine hinreichende Benetzung.
0,1 % ige Seifenlösung aus handelsüblicher Schmierseife und 0,1 % ige Seifenlösung hergestellt aus der Versuchsseife des FL genügten, um eine gute Benetzung des Kontaktes zu erzielen. Eine ausgezeichnete Benetzung war durch eine 0,1 % ige Nokal-Lösung BX zu erreichen.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Extrahieren und Trocknen des Eisenkontaktes.

Mit dem in Ofen 11 - 14 mm Röhrenofen - eingesetzten paraffinbildenden Eisenkontakt (Padenkorn) des P.L., Kenn-Nr. F 1798, wurde nach seiner Laufzeit von 45 Betr.-Tagen ein planmäßiger Extraktions- und Trocknungsversuch durchgeführt:

Der Ofen wurde bei 140°C 5-mal mit einem Schwebensin folgender Zusammensetzung extrahiert:

Dichte bei 20°C	0,739
Siedebeginn 140°C	
- 160 "	3 Vol.%
- 180 "	52 "
- 200 "	96 "
Sieheende 210 "	

Die Siedeanalysen der 5 Proben aus der Extraktion ergaben folgendes Bild:

Füllung	1.	2.	3.	4.	5.	
D ₂₀ °C	0,764	0,754	0,741	0,740	0,737	
Siedebeg. °C	140	140	140	139	134	
- 160 °C	1,0	1,0	1,0	1,0	3,0	} Vol.%
- 180 "	34,0	36,0	51,0	49,0	52,0	
- 200 "	68,0	77,0	96,0	95,0	96,0	
- 220 "	71,0	82,0	99,0	99,0	99,0	
- 240 "	72,0	84,0	-	-	-	
- 260 "	73,0	85,0	-	-	-	
- 280 "	73,5	86,0	-	-	-	
- 300 "	74,0	87,0	-	-	-	
- 320 "	74,5	88,0	-	-	-	
Sieheende °C	-	-	220	220	210	
Rückstand	25,5	12,0	1,0	1,0	1,0	Vol.%

Aus diesen Analysen geht eindeutig hervor, daß die Extraktion des Kontaktes nach der 2. Füllung praktisch durchgeführt war.

Die Trocknung des Kontaktes wurde wie folgt durchgeführt:

Das Gaseintritts- u. Austrittsventil des Ofens wurden, nachdem die 5. Füllung abgelassen war, geschlossen und der Ofen auf 200°C gebracht. Sodann wurde das Austrittsventil geöffnet und die austretenden Benzindämpfe über Paraffinvorlage, Ölkondensatkühler u. Aktivkohle aufgenommen:

Paraffinvorlage	15,00 kg
Ölkondensatkühlervorlage	31,30 "
Aktivkohle	0,38 "
	<u>46,68 kg</u>

Hierauf wurde der Ofen 2 Stunden mit überhitztem Dampf von 0,3 atü bei 200°C behandelt, wobei in 1/2 Std. bei Durchsatz von 54 kg Dampf weitere 7,5 kg Produkt in der Paraffin- bzw. Ölkühlervorlage anfielen. In einer weiteren 1/2 Std. wurden noch 22 kg Dampf über den Ofen gegeben, ohne daß hierbei aber weitere Benzinnengen anfielen, sodaß angenommen werden konnte, daß die Trocknung des Kontaktes durchgeführt war.

Die Analysen der verdampften und durch Wasserdampf herausgetriebenen Benzinnengen ergaben folgendes Bild:

b.w.

Art der Gewinnung	Durch Verdampfung	Durch H ₂ O - Dampf
Benzinmenge kg	46,68	7,5
D ₂₀ °C	0,737	0,744
Siedebeg. °C	145	150
- 160 °C	3,0 Vol.-%	1,0 Vol.-%
- 180 "	58,0 "	9,0 "
- 200 "	95,0 "	60,0 "
- 220 "	98,0 "	81,0 "
Sieheende °C	220	-
Rückstand	2	19

Bei der weiteren Rechnung ist von den 7,5 kg durch Wasserdampf herausgetriebenen Benzinsmenge nur 80 % in Rechnung zu setzen, da, wie festgestellt werden konnte, die oberh. 220°C siedenden Anteile dieses Produkts durch den Wasserdampf aus der Apparatur gelöst worden waren (alte Rückstände).

Es wurden somit 46,68 kg Benzin durch Verdampfung bei 200°C Ofentemperatur ohne Träger aufgrund des eigenen Benzindampfdruckes herausdestilliert und 6,0 kg (7,5 · 0,8) durch die Trocknung des Kontaktes mit 54 kg überhitztem Wasserdampf von 0,3 atü bei 200°C herausgebracht, d.h. insgesamt

52,68 kg = 71 Ltr. Benzin aus 127 Liter Kontakt;

das ergibt eine Benzinsbeladung des Kontaktes nach der Extraktion von 56 Vol.-%.

Durch Verdampfung ohne Träger wurden somit 88,6% = 46,68 kg und durch die Wasserdampfbehandlung 11,4% = 6,00 kg der im Kontakt nach vollzogener Extraktion verbliebenen Benzinsmenge herausgebracht.

Die im Ofen verbleibende Dampfmenge betrug nach dem Wasserdampfdiagramm noch 0,08 kg (Ofen 11 = 127 Ltr. Inhalt). Um auch diese Dampfmenge noch aus dem Kontakt zu entfernen, wurden weitere 10m³ Stickstoff bei der Temperatur von 200°C über den Ofen gegeben. Es wurde hierauf die Ofentemperatur bis auf 120°C erniedrigt, der Kontakt mit Kohlensäure gesättigt und der Ofen in kürzester Zeit durch leichtes Klopfen restlos entleert. Das Kontaktkorn zeigte keinerlei Zerfall und war nicht pyrophor. Dieser extrahierte und mit Wasserdampf getrocknete Kontakt war keineswegs besser mit kaltem Wasser zu benetzen als ein paraffinhaltiger oder frischer Kontakt. Eine Zersetzung des Wasserdampfes konnte bei der Trocknung nicht festgestellt werden.

Die Farbe des ausgebrauchten, extrahierten und mit Wasserdampf getrockneten Kontaktes ist gegenüber der des Frischkontaktes schwach heller.

100 Ltr. des so behandelten Kontaktes wurden Herrn Dr. Gehrke für die Kupferrückgewinnungsversuche zur Verfügung gestellt.

Eine Probe des wie oben beschriebenen entparaffinierten Kontaktes wurde im Laboratorium durch Benzol extrahiert und erbrachte auf 100 g ausgebrauchten Kontakt noch 3,77 g Restparaffin mit einem Stockpunkt von 85/86 °C.

Ddr.: Hg.,
A.,
Asb.

Herrn Prof. M a r t i n .

Betr.: Paraffingatschprobe für die SICS, Italien.

Die den Herren der SICS anlässlich ihres Besuches übergebene Paraffingatschprobe von 4 kg am 21.10.42 war dem Wassergas-kreislaufversuch über Eisenkontakt in Ofen 15, 3. Füllung vom 18./19.10.42 entnommen.

Die Probe war siedelagemäßig wie folgt zusammengesetzt:

~ 45% der E-PP x x	{ 19	- 320°C	16,3 Gew.%
		320 - 460°C	42,2 " 60.7/50°C
		oberh. 460°C	41,5 " Fliepp. 96.5

Der Ofen wurde z.Zt. der Probenahme wie folgt betrieben:

1.5% TP bz. auf E-PP	Belastung	1,35
	Gasdruck	20 atü
	Temperatur	245°C
	Kreislauf	1 + 2,5

CO + H₂-Umsatz 65,7 %
 Ofenalter 57/58. Betriebstag

(aus Bericht)
 Die gewählten ~~Synthesebedingungen~~ wie Belastung, Temperatur, sowie Ofenalter bedingen die oben aufgeführte Zusammensetzung des Paraffingatsches.

Dhr. Hg ✓
 Rohr ✓
 Kelder ✓

neben dem Bericht
 nach der Kontrolle

> 460°C 96.5 92.5 89.5 2% 0.15 1.25	320-460°C : Hg. 47.5°C Folgebil. 18.1 Kaltgasöl Hg. 25°C > 320°C Fliepp. 90°C Tröpf. 91°C Hg 0.1 Hg. 85°C Hg 1.8 Fliepp. 197°C
---	---

2.3 | 4.8

Paraffingehalt der flüssigen P.P. bei der Eisensynthese.

Betr.-Stde. 1. - 400.

1. - 1600.

	Ofen 11		Ofen 14a		Ofen 11		Ofen 14a	
	7. Füllg.	9. Füllg.	3. Füllg.	7. Füllg.	7. Füllg.	9. Füllg.	3. Füllg.	7. Füllg.
Bi	25	18	21	48	32	35		
Öl	14	13	14	16	18	17		
Paraff.	61	69	65	36	50	48		
% Hartparaff. v. Σ Paraff.	78	68	66	-	64	56		

Probe bei der 400. bzw. 1600. Betr.-Stde.

400. Betr.-Stde.

1600. Betr.-Stde.

	Ofen 11		Ofen 14a		Ofen 11		Ofen 14a	
	7. Füllg.	9. Füllg.	3. Füllg.	7. Füllg.	7. Füllg.	9. Füllg.	3. Füllg.	7. Füllg.
Bi	35	24	25	45	46,5	49		
Öl	15	15	15	18	21,0	20		
Paraff.	50	61	60	37	32,5	31		
% Hartparaff. v. Σ Paraff.	-	67	63	-	52,5	40		

Abschrift.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

9. November 1942

BL II V/Wk

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

Betr.: Zusammensetzung der Produkte aus dem Eisenkontaktofen.

Da anscheinend in der letzten Zeit einige Unklarheiten über die Zusammensetzung der Produkte aus Eisenkontakt entstanden sind, möchte ich nochmals meine bisherigen Berichte hierüber zusammenfassen und den neuesten Ergebnissen gegenüberstellen.

Die ersten Untersuchungen an Eisenkontakt wurden von Juli bis Oktober 1940 durchgeführt an der 7. Füllung des Ofens 11 und an verschiedenen Versuchen des Forschungslabors. Über die Zusammensetzung der Produkte habe ich in meinem Bericht vom 21.11.40 unter Punkt a) "Aufteilung der Produkte" folgendes festgestellt: "Der Versuch vom 22.7. Ofen 11 scheidet bei einer kritischen Beurteilung der Aufteilung aus, da die Ausbeute infolge zu geringer Aktivität des Kontaktes nicht ausreichend war. In den anderen Fällen handelt es sich um ausgesprochen paraffinbildende Kontakte, da der Rückstand oberhalb 320° zwischen 57 - 67 % liegt. Im Gegensatz zu den Kobaltkontakten scheint das Paraffin ganz andersartig zusammengesetzt zu sein, da das Verhältnis von Paraffingatsch zu Hartparaffin etwa wie 1:3 ist; man muß sich allerdings hier vor Trugschlüssen hüten und besonders die Betriebstundenzahl beobachten, da z.B. bei Ofen 10 bei 280 Betriebsstunden ebenfalls das Verhältnis von Paraffingatsch zu Hartparaffin wie 1:2 bis 1:3 war. Ein wirklich zutreffendes Bild von der Zusammensetzung der Produkte, also auch der Verteilung von Paraffingatsch zu Hartparaffin, erhält man bei Laufzeiten von wenigstens 1000 bis 1200 Stunden, demnach wird also erst der Ofen 11 vom 8./9.11. (1607 Betriebsstunden), der sich z.Z. noch in Untersuchung befindet, ein einigermaßen klares Bild der Dauerwirksamkeit ergeben."

Da aber eine einzelne Untersuchung doch nicht sicher genug erschien, um über die Gesamtlaufzeit eines Ofens genügend Aufschluß zu geben, wurde erst die 9. Füllung des Ofens 11 zu einer Beurteilung herangezogen. Ich habe darüber in meinem Bericht vom 30.7.41 über die ~~Aufarbeitung von Paraffin aus der Eisenkontaktsynthese~~ unter Punkt 1 und 2 die nachstehend aufgeführten Feststellungen getroffen:

1. Paraffinanfall und Verteilung

Die Gesamtmenge an Paraffin ist außerordentlich stark von dem Kontakalter abhängig, z.B. fällt die Paraffinmenge oberhalb 320° von 68 % bei 227 Betriebsstunden auf 25 % bei 2890 Betriebsstunden. Berechnet man den Mittelwert über die ganze bisherige Betriebsperiode, so ergeben sich folgende Zahlen:

Gesamtparaffin oberhalb 320°	41,2 %
320 - 460°	17,9 %
Tafelparaffin	3,9 %
Kaltpreßöl	14,0 %
Hartparaffin oberhalb 460°	23,3 %

2. Zu diesen Paraffineigenschaften ist zu sagen, daß der Erstarrungspunkt sowohl des Gesamtparaffins, wie des Hartparaffins langsam abfällt und zwar beim Gesamtparaffin von 90 - 70° und beim Hartparaffin von 93 auf 83°. Entsprechend diesem Abfall des Erstarrungspunktes

-b.w.

wurde das Material auch weicher und zwar stieg die Penetrometerzahl beim Gesamtparaffin von ca. 10 - 20 auf 55 - 65 und beim Hartwachs von unter 1 auf etwa 15. Bei der Neutralisationszahl und Verseifungszahl ist keine grundsätzliche Veränderung im Laufe der Betriebsperiode zu erkennen."

Die Gesamtmenge an Paraffin hatte nach dieser Berechnung, bei der noch nicht die Gesamtlauzeit des Ofens berücksichtigt worden war, 40,2% betragen mit 58% Hartparaffin. Nach Beendigung der Laufzeit wurde nochmals eine Zusammenstellung gemacht über die ich am 4.11.41 wie folgt berichtete:

" Nach den Ergebnissen mit der 9. Kontaktfüllung des Ofens 11 der vom 22.2. - 30.6. normal gelaufen ist mit einem Wassergaskreislaufverhältnis von ca. 1 + 2,5 - 3 ergibt sich folgende Aufteilung für die flüssigen Produkte:

Benzin	42 Gew. %
Dieselöl	20 Gew. %
Weichparaffin (27°)	14 %
Tafelparaffin (50/52)	4 %
Hartparaffin 85	20 %

Über die Gesamtlauzeit von 124 Tagen wurde damals der Paraffinanfall mit 38% angegeben, wobei der Hartparaffingehalt im Gesamtparaffin 52,5 Gew. % betrug.

Ich habe jetzt nochmals meine Unterlagen durchgerechnet und bin bezüglich des Benzin-Paraffin-Verhältnisses zu den in Tabelle 1. zusammengestellten Ergebnissen gekommen.

Tabelle 1

	<u>Ofen 11, 9. Füllg.</u>	<u>Ofen 14a, 3. Füllg.</u>
Laufzeit	120 Tage	124 Tage
Benzin	41,4 Gew. %	45,9 Gew. %
Dieselöl	20,0 Gew. %	18,2 Gew. %
Gesamtparaffin	38,6 Gew. %	35,9 Gew. %
Aufteilung des Paraffins:		
Weichparaffin	13,4 Gew. % = 34,6 % des Gesamtparaffins	14,5 Gew. % = 40,4 % des Gesamtparaffins
Tafelparaffin	4,6 Gew. % = 12,0 % des Gesamtparaffins	4,3 Gew. % = 12,0 % des Gesamtparaffins
Hartparaffin	20,6 Gew. % = 53,4 % des Gesamtparaffins	17,1 Gew. % = 47,6 % des Gesamtparaffins

Die Zahlen von Ofen 11 befinden sich in guter Übereinstimmung mit den früheren Angaben. Die Zahlen für Ofen 14a stammen ebenfalls aus einer Betriebsperiode über 120 Tage von Januar bis Mai 1942 und stellen den neuesten Stand für die Beurteilung der Eisensynthese dar.

Im Verlaufe der letzten beiden Jahre sind auch bei der Eisensynthese bezüglich der Zusammensetzung der Produkte gewisse Änderungen aufgetreten, wie aus der nachfolgenden Tabelle 2 hervorgeht, in der aus 3 verschiedenen Ofenzeiten für jedesmal die gleiche Betriebsstundenzahl die Aufteilung der Produkte angegeben ist.

Tabelle 2

Aufteilung der Produkte bei:

Tabelle 2

Aufteilung der Produkte bei:

	400 Stunden			1600 Stunden		
	Ofen 11		Ofen 14a	Ofen 11		Ofen 14a
	7. Füllg.	9. Füllg.	3. Füllg.	7. Füllg.	9. Füllg.	3. Füllg.
Benzin	30	23	26	45	45	50
Dieselöl	14	14	13	18	24	21
Gesamt- paraffin	56	63	61	37	31	29
mit % Hart- paraffin	73	62	62	61	45	40

Die 7. und 9. Füllung des Ofens 11 unterscheiden sich in der Zusammensetzung des Kontaktes und die des Ofens 14a und 11 in der Konstruktion, während die Zusammensetzung der beiden Kontakte 11/9 und 14a/3 annähernd die gleiche ist. Die beiden Kontakte Ofen 11/9 und Ofen 14a/3 ergeben zu Anfang sehr hohe und fast gleiche Paraffinmengen, zeigen jedoch nach 1600 Stunden einen sehr starken Abfall, der im Ofen 14a noch etwas stärker als im Ofen 11 ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß man nach den heutigen Erkenntnissen über eine Laufzeit von 3 Monaten auf die flüssigen Produkte ohne Gasöl bezogen mit etwa 40 % Gesamtparaffin rechnen kann, das einen Hartparaffingehalt von 50 % aufweist. Bei 4 Monaten Laufzeit kann man mit 35 % Gesamtparaffin rechnen und einem Hartparaffingehalt von 45 %. Die Tafelparaffinmenge dürfte in beiden Fällen etwa konstant mit 4 % der gesamt flüssigen Produkte anzusetzen sein.

Ddr. H. Dir. Dr. Hagemann
H. Dir. Alberts
H. Dir. von Asboth

gez. V e l d e

Abt. DVA. Hr./

Vorstehender Ausführung des Herrn Dr. V e l d e über die Zusammen-
setzung der Produkte aus der Eisensynthese möchte ich hinzufügen:

Zur analytischen Untersuchung der flüss. Produkte aus der Eisen-
synthese wurden laufend in regelmäßigen Zeitabständen Proben an das
Betr.-Labor II geliefert. Neben dieser für uns maßgebenden Siedeanalyse
haben wir täglich Engleranalysen gemacht, wobei diese aber nur
bis zu einem Siedepunkt von 320°C durchgeführt werden konnten. Wenn
auch diese Engleranalysen infolge der Krackung oberhalb eines Siede-
punktes von 250°C nicht den genauen Siedeverlauf der Produkte ange-
ben, so konnten sie uns immerhin schnell die ungefähre Siedelage
anzeigen.

In unseren Berichten über die Eisensynthese jedoch, in welchem über
die Siedelage der Produkte mitgeteilt wurde, sind nur die Ergebnisse
aus der Vakuumdestillation des Betr.-Labors II (Dr. Velde) zugrunde
gelegt worden.

- 1.) Im Bericht vom 29.11.1940 bzw. 5.12.1940 wird auf Seite 2 die
Siedelage über den 70-Tageversuch in Ofen 11, 7. Füllg. aufge-
führt, wobei besonders betont wird, daß sich im Paraffin fast
ausschließlich der Gehalt an Hartparaffin verändert, während
der Weichparaffingehalt über den ganzen Versuch hin bei rd.
14 % unverändert bleibt.
Ofen 11, 7. Füllg.

Benzin	- 200°C	39 Gew. %
Mittelöl	200 - 320°C	16 "
Weichparaffin	320 - 460°C	14 "
Hartparaffin oberh.	460°C	31 "
Gesamtparaffin	" 320°C	45 "

Das dem Bericht beigegebene Kurvenbild DVA Nr. 79 zeigt den Siede-
verlauf über die Gesamtdauer des Versuches graphisch in eindeutiger
Weise.

- 2.) In dem Bericht vom 22.8.1941 bzw. 10.9.1941 über Ofen 11,
9. Füllg. wird auf Seite 4 über die Siedelage der Produkte aus
dem 124-Tageversuch Mitteilung gemacht:

Benzin	200°C	42 Gew. %
Mittelöl	200 - 320°C	20 "
Weichparaffin	320 - 460°C	17 "
Hartparaffin oberh.	460°C	21 "
Gesamtparaffin	" 320°C	38 "

Das Kurvenbild DVA Nr. 86 zeigt über den Lauf von 124 Tagen die
Siedelage des Gesamtproduktes aus Ofen 11, 9. Füllg. in Abgängig-
keit vom Ofenalter. Hier erkennt man in eindeutiger Weise, wie der
Hartparaffingehalt mit Alterwerden des Ofens bzw. des Kontaktes
mehr und mehr abfällt und entsprechend der Benzanteil bis 200°C
siedend ansteigt, während Mittelöl und Weichparaffin nur schwach an-
steigen bzw. abfallen.

In unseren Monatsberichten aus damaliger Zeit, sowie in dem Bericht
vom 22.8.1941 bzw. 10.9.1941 und in allen mündlichen Besprechungen

Über den Paraffingehalt aus der Eisensynthese, wurde von uns stets darauf hingewiesen, daß der Paraffingehalt in einem technischen Ofen mit geringerer Kühlfläche als Ofen 11 (14 mm-Röhrenofen) entsprechend einem geringeren Verfl.-Grad geringer sein wird. Hierüber sollte Ofen 14a (Lamellenofen) Klarheit geben.

- 3.) In dem Bericht vom 25.7.1942 über Ofen 14a, 3. Füllg. wird aus Seite 4 über die Siedelage des Gesamtproduktes einschl. Gasol aus verschiedenen Laufzeiten Mitteilung gemacht:

In 120 Betr.-Tagen war die Siedeanalyse der flüss. Produkte ohne Gasol wie folgt:

Benzin	- 200°C	45,5 Gew. %
Mittelöl	200 - 320°C	18,2 "
Weichparaffin	320 - 460°C	19,3 "
Hartparaffin oberh.	460°C	17,0 "
Gesamtparaffin	" 320°C	36,3 "

Diesem Bericht vom 25.7.1942 ist ein Kurvenbild angehängt, das den Verlauf der Siedelage in eindeutiger Weise aufgezeigt.

Zusammenfassend soll noch einmal festgestellt werden, daß die Verschiebung der Siedelage der Produkte bei der Eisensynthese mit Älterwerden des Ofens bzw. des Kontaktes unabhängig von der Temperatur, d.h. Ansteigen des Benzingehaltes bei Abfall des Hartparaffingehaltes, von uns erkannt und rechtzeitig mitgeteilt wurde.

gez. H e g e r

Eisensynthese unter 20 atm Joddruck
 für Katalysat. 1 + 2, 3 =
Drucksynthese D.-V.-A.

Nr. _____

Ofen Nr. 14a Füllung 3 Dat. - Zeit - Betr. Tage

Produkt	Anfall kg	Gewichts- %	cm ³ /100 g	cm ³ /100 cm ³	g/100 cm ³
A.K.-Benzin	24,0	14,5	21,5	17,4	11,6
Kondens.-Öl	92,0	38,7	51,3	41,2	31,2
Paraffingatsch	110,0	46,8	51,4	41,4	37,8
	236,0	100,0	124,2	100,0	80,6

	AK-Benzin Vol. %	Ölkond. Vol. %	Paraffin- gatsch Vol. %	Gesamt-Produkt Vol. %		Reaktions- wasser	
1	2	3	4	5	6	7	8

Dichte bei 20 °C 0,671 0,756 0,91

Olefine (H₂SO₄-P₂O₅) Vol. %

Jodzahl (Wijss)

N.Z. / V.Z.

Siede-Analyse	Siedebeginn °C	29,5	65	190	40,5	29,5
	- 40	15,5				2,4
	60	42,0			4,0	4,3
	80	60,0	1,0		8,0	10,8
	100	73,0	3,0		12,0	15,4
	120	83,0	5,5		16,0	16,7
	140	90,5	9,0		20,0	19,4
	160	93,5	14,0		23,5	22,0
	180	94,0	22,5		27,0	25,5
	200		31,5	80,4	30,0	30,1
	220		44,0	2,0	33,5	34,0
	240		50,0	2,0	37,0	37,4
	260		59,0	3,0	41,0	41,8
	280		67,0	5,0	45,0	46,0
	300		75,0	8,5	49,0	50,4
320		82,0	14,5	52,0	56,0	
340						
360						
Siede-Ende °C						
Rückstand				52,9		
Verlust				1,0		
Stockpunkt °C						

Olefine Vol. % (H ₂ SO ₄ -P ₂ O ₅)	Benzin (bis 200°)	70
	Öl (200-320°)	51

Bemerkungen:
 Versuchszahl: 26.11.27.1. - 29.10.1.42
 Ohne Benzen im Preisbrief.

Eisensynthesen unter 20 atm produziert
 im Kreislauf 1 + 2,5

Nr.

Drucksynthese D.-V.-A.

Ofen Nr. 14a Füllung 3 Dat. Zeit Betr. Tage

Produkt	Anfall kg	Gewichts-%	cm ³ /100 g	cm ³ /100 cm ³	g/100 cm ³
A.K.-Benzin	21,1	8,5	13,0	10,4	6,8
Kondens.-Öl	127,1	51,5	68,6	54,8	41,2
Paraffingatsch	98,6	40,0	43,5	34,8	31,8
	246,8	100,0	125,1	100,0	79,8

1	AK-Benzin	Ölkond.	Paraffin-	Gesamt-Produkt		Reaktions-	8
	Vol. %	Vol. %	gatsch	Vol. %	Vol. %		
2	3	4	5	6	7		
Dichte bei 20 °C	0,658	0,749	0,91			0,70	
Olefine (H ₂ SO ₄ -P ₂ O ₅) Vol. %							
Jodzahl (Wijss)							
N.Z. / V.Z.							
Siede-Analyse	Siedebeginn °C	28	56	810	48		28
	- 40	22,0					23
	60	57,0	10		2,0		64
	80	76,0	5,0		8,0		106
	100	86,0	10,0		13,0		144
	120	91,0	16,0		18,0		183
	140	93,0	23,0		22,0	29,1	223
	160	95,0	30,0		26,0		264
	180		36,0		30,0		299
	200		44,0	819	33,5		344
	220		51,0		37,0		388
	240		58,0		41,0		430
	260		65,0	3,0	45,0		469
	280		71,0	5,0	49,0	23,0	505
	300		78,0	8,0	53,0		539
	320		84,0	13,0	58,0		604
	340						
	360						
Siede-Ende °C							
Rückstand				47,5			
Verlust				0,4			
Stockpunkt °C							

Olefine Vol. % (H ₂ SO ₄ -P ₂ O ₅)	Benzin (bis 200°)	68
	Öl (200-320°)	53

Bemerkungen:
 Versuchszeit: 31.11.1.2.42 und 1.12.2.42 und 9.10.2.42
 Mit Benzin im Kreislauf

Obh.-Holtzen, den 19.5.42
 Abt. DVA. Hr./Eal.

Herrn Prof. M a r t i n .

Betrifft: Eisensynthese.

Der bei uns laufende Eisensyntheseversuch mit dem Kontakt des
 FL Nr. 1552 in Ofen 14a - 4.5 m Drucklamellenofen ~~von Mannes-~~
~~mann~~ - wurde in diesen Tagen 120 Tage alt und erbrachte folgendes
 Ergebnis (vorläufig) :

Versuchsdauer		120 Tage
Belastung		normal
Gasdruck		20 atü
Kreislauf		1 + 2,5
Temperatur	96 Tage bei	251°C
	24 Tage bei	257°C
CO+H₂-Umsatz		71%
Ausbeute an flüss. PP + Gasol		
g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)		116,5

Der Versuch zeigt eine gewisse Parallelität zu dem von uns in
 Ofen 11 s. Zt. erprobten Eisenkontakt des FL Nr. 909 (siehe
 Bericht vom 10. September 1941):

Ofen 14a			Ofen 11		
Periode	CO+H ₂ - Ums.	Ausbeute incl. Gasol g/Nm ³ CO+H ₂	Periode	CO+H ₂ - Ums.	Ausbeute incl. Gasol g/Nm ³ CO+H ₂
Anfang	70	137	Anfang	75,0	146,8
Mitte	73	123	Mitte	75,6	138,4
Ende	64	88	Ende	69,3	115,8

φ 120 Tage 71 116,5 φ 124 Tage 75,1 134,6
 Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, daß der Aktivitätsfall des
 Kontaktes mit zunehmendem Alter immer größer wird. Während bei
 Ofen 11 auf gleichen Umsatz berechnet die Ausbeute von Anfang
 bis zur Mitte des Versuches um 6,5% stieg, betrug dieser Anfall
 von der Mitte bis zur Ende des Versuches 2,2%; fast parallel
 hierzu fiel die Ausbeute bei gleichen Umsatz bei Ofen 14a
 vom Anfang bis zur Mitte des Versuches um 11,2% und von der Mitt
 bis zur Ende des Versuches um 18,5%.

X X

Aufgrund des Ergebnisses aus dem 120-tägigen Versuch mit dem Drucklamellenofen ist zu sagen, daß unter Annahme gleichen Verfl.-Grades in 2. wie in 1. Stufe bei einem Gesamtumsatz in beiden Stufen von 90% eine Ausbeute von $147,5 \text{ g/Km}^3$ Futtersäure in Fraktion 100 einschließlich der schwer toffhaltigen Produkte bei 100%-iger Gasausbeute einer Lebensdauer des Kontaktes von 4 Monaten zu erreichen ist.

Zur Frage der Garantiausbeute für Arezzo ist zu sagen, daß in der Großerlage, in der sicher nicht jeder Ofen zu dieser Ausbeute kommen wird, die Garantiausbeute bei einer Lebensdauer dieses Kontaktes von 4 Monaten nur knapp erreicht wird.

Der bei einem nach 3 Monaten stark verbleibende Aktivitätsabfall wirkt sich hier für ein Ergebnis über 4 Monate ungünstig aus. Zeit günstiger liegen die Daten, wie schon im Monatsbericht April 1942 mitgeteilt, für eine Lebensdauer des Kontaktes von 80 Tagen.

Über Einzelheiten dieser Versuche wird demnächst in einem oder mehreren Bericht mitgeteilt.

XX
 ↑
 Die Arezzo geben jeweils: 80 Tage Lebensdauer
 25000 g/ks
 106 bis über $> 320^\circ\text{C}$ mit
 max 5% über 320°C

Außerdem erkennt man aus dem Durchschnittsergebnis der 120 Tage, daß der schon s.Zt. mit Kohaltkontakt festgestellte Unterschied zwischen dem Drucklamellenofen und dem 14 mm - Röhrenofen (Ofen 11) auch hier bei Eisensprithetrieb wieder in der Größseränderung von 10% bezogen auf die Ausbeute bei gleichem Umsatz zum Ausdruck kommt.

Siedekurve des E-Produktes über 120 Tage

Gasol	$\text{C}_2 + \text{C}_4$	=	12,6 %	} enthalten 3% O_2 -haltig $\frac{147,5 \times 22 + 13}{100 + 100} = 37,6$ Gesamtausbeute 80%
Zw.	$- 200^\circ\text{C}$	=	37,6 %	
Öl	$200 - 220^\circ\text{C}$	=	13,7 %	
Par	$> 220^\circ\text{C}$	=	34,1 %	

- H₂
- A
- F₂B
- Roc
- X
- X
- X

Primärprod. nach Arezzo
 der O_2 -haltig sind bei 100%
 Gesamtausbeute 140,0%

Herrn Heger und Herrn Pftzing.

Bemerkungen zu dem Eisenkontakt der Mitteldrucksynthese.

1. Die Bedeutung des "Restalkalis" und des "Aktivierungsalkalis" bei der Herstellung des gefällten Eisenkontakts.

Während Kobalt bzw. der Kobaltkontakt durch Alkalien nur recht wenig beeinflusst wird, besitzt das Alkali für den Eisenkontakt den seit langem bekannten, hervorragenden Wert als Aktivierungsmittel. Darüber hinaus können durch Alkalien die Reaktionen des Eisenkontakts innerhalb gewisser Grenzen eine Lenkung erfahren. In den Jahren 1934 - 1936 haben wir in Kuhlheim bei dem Versuch, einen Eisenkontakt für die Niederdrucksynthese zu entwickeln, den Einfluss der verschiedenen Alkalien auf Eisenkontakte näher studiert. Die damals erzielten Ergebnisse besitzen auch heute noch eine Bedeutung. Sie sollen deshalb im Folgenden kurz erörtert werden.

Der Einfluss des Alkalis war naturgemäss am deutlichsten bei den reinen (trägerlosen) Eisenkontakten zu erkennen. Vorwiegend wurde damals ein kupferreicher Eisenkontakt verwendet von folgender Zusammensetzung: 100 Tl. Fe, 25 Tl. Cu, 25 Tl. MnO, der als solcher heute keine Bedeutung mehr besitzt. Die Wirkung der verschiedenen Alkalien äusserte sich in folgender Weise: Wurde der Kontakt mit Natronlauge gefällt, so ergab sich ein mittelwirksamer Kontakt. Dieser konnte durch einen nachträglichen Zusatz von 0,1 - 0,5 % ^{*)} Aktivierungsalkali (K_2CO_3) in seiner Wirksamkeit nicht unbeträchtlich gesteigert werden. Dass ausserdem bei diesem Kontakt auch das (trotz weitgehender Wäsche) im Kontakt verbliebene Restalkali (Natronlauge bzw. Natriumnitrat) eine aktivierende Rolle spielte, ergab sich u. a. aus dem Vergleich mit dem durch Ammoniak gefällten Kontakt. Dieser war an sich wenig aktiv und den NaOH-Kontakten unterlegen. Für seine Aktivierung wurde ein Zusatz von 1 % K_2CO_3 benötigt. Wurde ferner der mit NaOH gefällte Kontakt durch Extraktion mit Wasser im Soxhletapparat von dem Restalkali so weit wie möglich befreit, so wurde die Wirksamkeit des Kontakts dadurch merklich beeinträchtigt. Am wirksamsten war der mit Kalilauge ge-

^{*)} In % der angewandten Fe - Cu - MnO - Menge.

fällte Kontakt und zwar ohne nachträglichen aktivierenden Zusatz lediglich durch das in ihm verbliebene Restalkali. Dies entspricht durchaus der Beobachtung, dass die aktivierende Wirkung der Alkalien mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Wurden dem NaOH-Kontakt grössere Mengen Aktivierungsalkali (1 bis 5 % K_2CO_3) zugesetzt, so prägte sich dies in den Kontakteigenschaften deutlich aus. Ein derartig stark mit Alkali versetzter Kontakt zeigte die Eigentümlichkeit, bereits bei niedriger Temperatur leicht anzuspringen und ferner neigte er zu einer erhöhten Paraffinbildung. Andererseits war hiermit meistens eine verkürzte Lebensdauer verbunden, die sich häufig, jedoch nicht in allen Fällen, in einer baldigen Bildung von gelbgefärbten Produkten äusserte.

Bei der Verwendung von Carbonaten als Fällungsmittel wiederholten sich die obigen Beobachtungen, dass die mit Natriumcarbonat oder Ammoncarbonat gefällten Kontakte einer Nachaktivierung bedurften, der Kaliumcarbonat - Kontakt indessen sprach auf eine solche ~~nicht-mehr-weiter-an.~~ wurde er z.B. mit Natriumcarbonat nachaktiviert, so blieb das ohne Einwirkung. Ein Zusatz von Rubidiumcarbonat bewirkte die baldige Bildung von gelbgefärbten Produkten.

Nachdem die Bedeutung des Restalkalis für die Aktivität und das Verhalten des Kontakts erkannt worden war, wurde es deutlich, weshalb trotz scheinbar genau eingehaltener gleicher Herstellungsbedingungen öfter Schwierigkeiten in der Reproduzierung der Versuchsergebnisse auftraten. Es lag dies dann meist daran, dass ein grösserer oder geringerer Gehalt an Restalkali im Kontakt zurückgeblieben war. Als erste Voraussetzung für die Herstellung gleichmässig arbeitender Kontakte wurde deshalb eine sehr weit getriebene Wäsche des Filterkuchens angesehen.

Wesentlich unübersichtlicher wurden die Verhältnisse, als der Uebergang auf die Kieselgur - Trägerkontakte erfolgte. Zwar liessen sich die auf Kieselgur z.B. mit Soda gefällten Eisenkontakte infolge der körnigen Ausbildung des Filterkuchens sehr rasch filtrieren und scheinbar gut auswaschen, indessen war die Aktivität dieser Kontakte wesentlich geringer als die der trägerfreien und ihre Reproduzierbarkeit häufig schlecht. Am günstigsten verhielt sich ein soda-gefällter Kontakt, der 100 Tl.

Eisen, 25 Tl. Kupfer, 25 Tl. Manganoxyd und 200 Tl. Kieselgur enthielt. Eine Nachaktivierung mit 0,1 bis 0,2 % Kaliumcarbonat brachte hier keinen Erfolg. Turden jedoch grössere Mengen, 0,5 bis 1 % K_2CO_3 , nachträglich zugesetzt, so liess sich eine deutliche Reaktionsbeeinflussung erkennen, indem ein solcher Kontakt eine erhöhte Kohlensäurebildung und geringere Wasserbildung aufwies. Am deutlichsten trat dies bei dem mit Ammoncarbonat gefällten Kieselgurkontakt hervor. Es hatte den Anschein, als ob das Restalkali und auch das Aktivierungsalkali, sei es ganz oder teilweise, durch die Kieselgur gebunden und unwirksam gemacht wurde. Z.B. gab ein Laboratoriumsversuch folgendes eigentümliches Ergebnis: Ein mit Soda gefällter Kieselgurkontakt wurde auf der Nutsche trocken gesaugt, jedoch nicht gewaschen. Der Filterkuchen erwies sich als noch stark alkalisch. Wurde dieser Kontaktkuchen nun im Trockenschrank bei 105° getrocknet, so ging seine alkalische Reaktion vollkommen verloren. Auch durch Aufkochen mit Wasser wurde aus ihm kein Alkali mehr extrahiert. Der wässrige Auszug war neutral. Es waren beim Trocknen offenbar nichthydrolysierbare Alkalisilikate entstanden.

Dies war der Stand der damaligen Normaldruck-Versuche. Auch gegenwärtig stehen noch keine anderen Eisenkontakte zur Verfügung wie diejenigen, die zur Erzielung befriedigender Umsätze bei 15 - 20 atü betrieben werden müssen. Die Nachaktivierung dieser Kontakte ist auch heute noch eine Kernfrage, vor allem, um den Druckbereich auf den der Kobalt-Mitteldrucksynthese zu erniedrigen. Ob es möglich ist, das Aktivierungsalkali wirksamer anzusetzen, wenn man es erst dem reduzierten Kontakt zufügt, müsste der Versuch lehren. ~~Man könnte dies vielleicht so ausführen, dass~~ man den in den Ofen eingefüllten reduzierten Kontakt vor Inbetriebnahme mit einer verdünnten Kaliumcarbonatlösung berieselt oder bebraust. Vielleicht ist auch daran zu denken, eine präparierte Kieselgur zu verwenden, nämlich eine solche, die zuvor mit verdünnten Alkalien behandelt worden ist. - Ueberdies wird man einige Erfolge schon dadurch erzielen, dass man eine geeignete Kieselgursorte von vornherein für die Eisenkontakte aussucht.

2. Die Reduktion des Eisenkontakts.

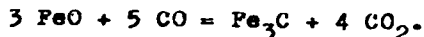
Die in Mülheim seinerzeit verwendeten Eisenkontakte wurden vor Inbetriebnahme einer Reduktion mit Wasserstoff nicht unterworfen. Sie wurden unmittelbar auf Synthesegas geschaltet und erreichten dann von Stunde zu Stunde langsam ansteigend nach etwa 20 bis 30 Stunden ihre Höchstkontraktion. Eine Wasserstoffvorbehandlung bei höherer Temperatur als der Reaktionstemperatur wirkte sich bei diesen Kontakten nicht förderlich, in vielen Fällen sogar schädlich aus. Das leichte Ingangkommen verdankten die damaligen Mülheimer Kontakte offenbar ihrem hohen Kupfergehalt (25 %). Andererseits weiss man, dass solche stark kupferhaltigen Kontakte das Erhitzen auf höhere Temperaturen meistens schlecht vertragen. Sonderversuche zeigten übrigens damals, dass auch Kontakte mit einem sehr geringen Kupfergehalt (0,2 %) ohne Wasserstoffvorbehandlung in Gang kamen, wozu sie allerdings lange Zeit gebrauchten.

Als in der Druckversuchsanlage der erste Eisenkontakt des Forschungslaboratoriums in Ofen II eingesetzt wurde, versuchte man, zunächst auf eine vorherige Reduktion zu verzichten und den Kontakt unmittelbar mit Wassergas in Betrieb zu nehmen. Dieser erste Versuch war jedoch ein Versager, und in der Folgezeit sind alle eingesetzten Eisenkontakte zuvor in der Reduktionsanlage der Katorfabrik mit Wasserstoff reduziert worden. Auch die L u r g i hielt eine vorherige Reduktion des Eisenkontakts für unerlässlich. Bemerkenswert ist die damalige Vorschrift der L u r g i, dass es sich nur um ein "Anréduzieren" des Kontakts handeln dürfe. Der Gehalt an metallischem Eisen sollte nach der L u r g i im reduzierten Kontakt einige wenige Prozente ^{*)} nicht überschreiten. Andernfalls würden weniger aktive Kontakte erhalten.

Wenngleich man gegenwärtig aus Sicherheitsgründen die vordringlichen Versuchszwecken dienenden Eisenkontakte stets einer Reduktion unterwerfen wird, so sollte man andererseits im Hinblick auf die sich bietenden technischen Vorteile nicht unterlassen, Versuche anzustellen, den Eisenkontakt ohne Vorreduktion

^{*)} Aus dem Gedächtnis zitiert. Die genaue Zahl findet sich in der damaligen Herstellungsvorschrift der L u r g i .

unmittelbar im Reaktionsofen in Betrieb zu nehmen. Nach allem, was man darüber weiss, liegen beim Eisenkontakt hinsichtlich der Reduzierbarkeit ganz andere Verhältnisse vor wie bei Kobalt. Während der Kobaltkontakt durch Wasserstoff bei 400 bis 410° in Kürze vollständig zu freiem Metall reduziert werden kann, erscheint es nach den Angaben der Literatur und nach eigenen früheren Versuchen sehr fraglich, ob der Eisenkontakt unter den gleichen Bedingungen überhaupt in nennenswertem Mass zu metallischem Eisen reduziert wird. Vielmehr ist wahrscheinlich, dass die Reduktion hier vorwiegend nur bis zur FeO - Stufe führt. Dieses Eisenoxyd setzt sich dann in Reaktion mit Kohlenoxyd, ohne dass freies Metall auftritt, zu Eisencarbid um, etwa nach folgender Grundreaktion :



Die sehr wahrscheinliche Annahme, dass der reduzierte Eisenkontakt kein freies Eisenmetall sondern Ferrooxyd enthält, erlaubt, einige besondere Reaktionseigentümlichkeiten des Eisenkontakts zu verstehen, worauf in Abschnitt 3 noch näher eingegangen werden soll.

Hinsichtlich der Reduktion der höheren Eisenoxyde (Fe_2O_3 oder Fe_3O_4), wie sie im unreduzierten Eisenkontakt angenommen werden können, interessiert hier die Tatsache, dass Kohlenoxyd ihnen gegenüber ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel darstellt als Wasserstoff. Es sind jedenfalls für ihre Reduktion durch CO keine höheren Temperaturen als die Reaktionstemperatur des Eisenkontakts erforderlich.

Es sei hierbei noch ein weiterer Punkt genannt, dem bei der Inbetriebnahme des Eisenkontakts Aufmerksamkeit zu schenken ist.

Dies ist die Ueberführung der im getrockneten Grünkorn anwesenden Oxydhydrate in die betreffenden Oxyde. Diese Lehydrat tisierung spielt vielleicht bei der gegenwärtigen sogenannten Reduktion des Eisenkontakts mit Wasserstoff die Hauptrolle. Und es ist möglicherweise für die Hervorbringung eines aktiven Kontakts wesentlich, dass sich die Lehydratisierung, die Reduktion der Oxyde und die Reaktion selbst wegen ihrer sehr verschiedenen Gleichgewichtspartialdrucke für Wasserstoff, Wasserdampf, Kohlenoxyd und Kohlensäure nicht überlagern. Um den Eisenkontakt ohne Vorreduktion mit Wasserstoff im Reaktionsofen selbst in Betrieb zu nehmen, kann es deshalb von Vorteil sein,

eine Dehydratisierung vorausgehen zu lassen und diese unter Ausschluss von kohlenoxydhaltigen Gasen mit Luft oder Stickstoff bei etwa 200° vorzunehmen. Nachdem die Wasserabgabe beendet ist, kann unter Steigerung des Ofens auf Reaktionstemperatur auf das Synthesegas gewünschter Zusammensetzung übergegangen werden. Dieses Verfahren wurde bei den Milheimer Eisenkontakten mit Erfolg angewendet.

3. Das Temperaturverhalten des Eisenkontakts.

Die älteren und auch die neueren Versuche in der Druckversuchsanlage haben übereinstimmend ergeben, dass der Eisenkontakt in dem ihm entsprechenden Temperaturbereich wesentlich temperaturunempfindlicher ist als der Kobaltkontakt. Dies äussert sich einerseits beim Inbetriebnehmen eines frischen Kontaktes, andererseits wurde auch bei den in Betrieb befindlichen Kontakten häufig beobachtet, dass sie gegenüber Temperatursteigerungen von 5° und mehr recht unempfindlich waren. Macht man sich die in Abschnitt 2 dargelegte Annahme zu eigen, dass der reduzierte Eisenkontakt in seiner Masse als Ferroxyd vorliegt, so lässt sich das unterschiedliche Verhalten des reduzierten Eisenkontakts gegenüber dem Kobaltkontakt sehr wohl begreifen. Der reduzierte Kobaltkontakt, der je nach Reduktionswert 50 bis 60 % Kobaltmetall enthält, adsorbiert entsprechend dem starken Adsorptionsvermögen des metallischen Kobalts bei der Beaufschlagung mit Synthesegas grössere Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Entwicklung von Adsorptionswärme, und es bedarf in dem Temperaturbereich der beginnenden Reaktion dann oft nur einer kleinen zusätzlichen Aktivierungsenergie, um einen sich rasch ausbreitenden Reaktionsherd anzuregen. Demgegenüber ist das Adsorptionsvermögen der Metalloxyde wie vorliegend des Eisenoxyds gegenüber Kohlenoxyd und Wasserstoff gering. Hier muss Teilchen für Teilchen des Kontakts zunächst mit Kohlenoxyd umgesetzt werden, bevor grössere Wärmemengen aus der exothermen Reaktion resultieren.

4. Praktische Folgerungen aus dem Temperaturverhalten des Eisenkontakts.

Die Tatsache, deren Deutung in Abschnitt 3 versucht wurde, dass der Eisenkontakt nicht so temperaturempfindlich ist wie der Kobaltkontakt, sollte bei der Konstruktion der zukünftigen Reaktionsöfen für Eisenkontakte ausgenutzt werden. Während der empfindliche Kobaltkontakt aus Sicherheitsgründen eine Ueberdimensionierung der Kühlflächen unbedingt erforderte, wird man bei dem trägeren Eisenkontakt in dieser Beziehung sparsamer konstruieren können. Es ist vielleicht nicht so sehr die Einsparung an Material und Baugewicht, die den Anreiz dazu geben, wie, neben der Vereinfachung der Konstruktion, die Vorteile hinsichtlich Füllung und Entleerung des Kontakts, die sich ergeben, wenn bei dem Röhrenofen Rohre mit freiem Querschnitt ohne Zentralrohr und Wärmeleitbleche und beim Lamellenofen grössere Lamellenabstände angewandt werden.

Bahr

Einslaken, den 18.3.1942.

Ddr.

Herrn Professor Martin

Herrn Heger und Herrn Pfitzing.

Betr. 10. Füllung in Ofen 11.

Als 10. Füllung war in Ofen 11 ein Eisenkontakt aus dem Forschungslabor eingefüllt, der dort die Bezeichnung F 1427 führt und nach Angabe des FL vorwiegend leichtere Kohlenwasserstoffe (Bensin) bilden soll. Der Kontakt hatte ein Schüttgewicht von 458 g l Ofenraum, was der eingefüllten Menge von 58,1 kg Kontakt entspricht.

Anfahren:

Der Kontakt wurde in der für Eisenkatalysatoren üblichen Weise bei 140°C mit Wassergas im Kreislauf angefahren. Nach Steigerung der Temperatur (in 23 Std.) auf 211°C betrug der CO+H₂-Umsatz 54%, nach weiteren 24 Std. bis 223°C 70%. In den folgenden 12 Betriebstagen musste die Temperatur zur Beibehaltung des CO+H₂-Umsatz von 70 - 73% laufend bis auf 248°C gesteigert werden.

Versuchsbericht:

A. Erprobung des Katalysators.

Die Betriebszeit von 39 Tagen muss, den Versuchsbedingungen entsprechend, in 3 Abschnitte unterteilt werden:

1.) Fahrweise bei normaler Belastung.

Dieser Abschnitt diente der Feststellung der Eigenschaften des Kontaktes im Hinblick auf die Gasaufarbeitung, sowie Zusammensetzung der entstehenden Produkte unter den üblichen Bedingungen. Das hier erzielte Ergebnis aus der Zeit vom 7.- 21. Betriebstage konnte bezüglich der erzielten Ausbeute und des Verflüssigungsgrades im Vergleich zum Ergebnis der 9. Füllung in Ofen 11, sowie der Siedelage des angefallenen Produktes in keiner Weise befriedigen. So zeigt die folgende Gegenüberstellung, dass etwa in der gleichen Betriebszeit bei der 9. Füllung, auf den gleichen Umsatz bezogen, die Ausbeute fast um 25% höher lag als bei diesem Benzinkontakt. Das Produkt wies zwar einen höheren Benzingehalt auf, der jedoch mit 33 Gew.% nicht den Erwartungen entsprach.

Ofenfüllung	9	10
Betriebstage	bis 15	bis 21
Temperatur	243,9	246,1
CO+H ₂ -Umsatz	75,0	72,1
CO+H ₂ -Verfl.-Grad prakt. (einschl. Gasöl)	61,8	56,1
g Ges.-Prod. / Nm ³ CO+H ₂	146,8 (141)	113,7
<u>Siedelage:</u> (Engler)		
Benzin - 200°	22 Gew.%	33 Gew.%
Öl 200- 320°	19 "	22 "
Paraffin 320°	58 "	45 "
Olefingehalt: Benzin - 200°	69 Vol.%	64 Vol.%
: Öl 200- 320°	61 "	47 %

Vergleiche anliegenden Vers.-Ber.

Die gleiche Siedelage, die das Produkt der 10. Füllung in der obigen Betriebszeit zeigte, wurde mit der 9. Füllung, im Zuge des allmählichen Abfalls der Ausbeute und des Verflüssigungsgrades und somit auch der Siedelage, vom 28.-40. Betriebstag erzielt. Wie die anliegende Kurve zeigt, lagen jedoch Ausbeute und Verflüssigungsgrad bei der 9. Füllung in dieser Zeit wesentlich über den, bei gleicher Siedelage der Produkte, in der 10. Füllung erreichten Daten.

Gleichzeitig konnte neben der stärkeren Vergasung ein Abfall des Olefingehaltes besonders im Mittelöl gegenüber der 9. Füll beobachtet werden.

Da der Benzingerhalt im Gesamtprodukt für die vorliegenden Verhältnisse zu gering war, sollte dieser in weiteren Versuchsabschnitten durch bekannte Massnahmen erhöht werden.

Hierfür wurden folgende Bedingungen gewählt:

- 1.) 2-fache Belastung Temp. 266,5°C
- 2.) 2 1/2 -3 fache Belastung " 280 °C

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Erwartungsgemäß ergab sich dabei folgendes Bild, dem zum Vergleich das bei der normalen Fahrweise erzielte Ergebnis nochmals beigelegt wurde:

Vergleich der Fahrweise mit Wassergaskreislauf bei verschiedener Belastung.

Belastung	1,01	2,01	2,84
Temperatur °C	246	266,5	280
CO+H ₂ -Umsatz	72,1	68,3	69,0
CO+H ₂ -Verfl.-Grad prakt. (einschl. Gasol)	49,3	44,7	35,1
CH ₄ + bez. auf CO-Umsatz	8,6	14,5	21,2
Ausbeute:			
g Fl.Prod./Nm ³ CO+H ₂	96,7	76,7	51,8
g Gasol /Nm ³ CO+H ₂	17,0	19,7	24,5
g Ges.-Prod./Nm ³ CO+H ₂	113,7	96,4	76,3
Gew.-% Gasol bez. auf Ges.-Produkt	15,0	20,4	32,1
Gew.-% Bi i. Ges.-fl-Prod. (nach Engler)	33	41	62

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Kontakt in keiner Weise den Erwartungen entsprach. Die gewünschte Benzinbildung trat erst bei erhöhter Belastung, einer Massnahme, die auch bei anderen Kontakten leichtere Produkte bringt, auf.

Durchschrift

B. Ableiten der Reaktionswärme durch Dampf.

Mit der gleichen Kontaktfüllung sollte ein Versuch zeigen, ob es möglich ist, den Ofen ohne Kühlwasserfüllung zu fahren. Die Wärmeableitung war dabei so gedacht, dass kontinuierlich eine geringe Wassermenge in den Kühlraum eingefahren wurde, die sofort verdampft werden und schliesslich als überhitzter Dampf aus dem Ofen austreten sollte.

Hierdurch würde der, der Reaktionstemperatur des Eisenkontakts entsprechende Sattedampfdruck nicht mehr erforderlich und die Möglichkeit einen normalen Kobalt-MD-Synthesofen mit Eisenkontakt zu fahren gegeben sein. Gleichzeitig müsste dann allerdings der Gasdruck von 20 auf 10 atü reduziert werden, was im vorliegenden Versuch ebenfalls berücksichtigt wurde.

Zur Prüfung der schädigenden Einflüsse, die das Fahren im vorigen Versuchsabschnitt mit 2- bzw. 3-facher Belastung mit sich gebracht haben könnte, wurde der Ofen zunächst etwa 10 Tage mit Kühlwasserfüllung bei der alten, bei Normalbelastung gefahrenen Betriebstemperatur von 246°C betrieben. Hier zeigte sich, dass die Kontaktaktivität nicht wesentlich nachgelassen hatte, jedoch die Vergasung und Bildung der leichtsiedenden Bestandteile sehr stark angestiegen war.

Versuchszeit Betr. Stde.	191 bis 502	611 bis 707	708 bis 875	953 bis 1192
Belastung	1,01	2,01	2,84	1,15
Temperatur °C	246	266,5	280	<u>246</u>
CO+H ₂ -Umsatz %	72,1	68,3	68,5	<u>69,8</u>
CH ₄ bez. auf CO-Umsatz	8,6	14,5	21,5	<u>15,8</u>
Gew. % Benzin -200°C	33	41	62	<u>59</u>
1. Gesamtflüssigprodukt (nach Engler)				

Durchschrift

Aufgrund dieser Tatsache wurde die Versuchstemperatur auch unter Durchleiten des Dampfes um etwa 240°C gehalten, wobei diese als Temperatur des austretenden Dampfes gemessen wurde. Es ist allerdings anzunehmen, dass die eigentliche Ofentemperatur wesentlich höher lag.

Die übrigen Synthesebedingungen waren folgende:

Belastung	2,0
Kreislauf	1+3
Gasart	W-gas mit $\text{H}_2:\text{CO}=1,23$
Gasdruck	10 atü

Der Ofen wurde dementsprechend zunächst mit überhitztem, etwa 200°C heissem Dampf aufgeheizt. Nach 20 stündigem Betrieb lag bei unveränderter Temperatur des eintretenden Dampfes die Dampfaustrittstemperatur bei $235-240^{\circ}\text{C}$.

Die Gasaufarbeitungen waren folgende:

$\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz	77%
CH_4 bez. auf CO-Umsatz	31%
CO_2 bez. auf CO-Umsatz	31%

Es war also gelungen, unter diesen Verhältnissen den früheren Umsatz glatt zu erreichen. Ebenso konnte gezeigt werden, dass hierbei immer noch eine Verflüssigung zustande kam, wenn auch die CH_4 -Bildung für die normalen Begriffe ausserordentlich hoch war.

Dass gleichzeitig mit der hohen Methanbildung eine starke ~~Schädigung der Kontaktaktivität~~ parallel lief, zeigte sich in den nächsten 3 Betriebstagen, wobei die Temperatur in den gleichen Grenzen gehalten wurde, was eine dauernde Zufuhr von etwa 225°C heissem, überhitztem Dampf erforderlich machte. Der $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz fiel von 77, 68, 61 auf 57% ab, die Methanbildung blieb etwa in der alten Höhe um 30% bez. auf das umgesetzte CO. Die CO_2 -Bildung stieg von Tag zu Tag bis auf 40% an.

Eine zwischendurch vorgenommene Erhöhung des Kreislaufes auf 1 + 4,5 brachte keine Veränderung in dieses Bild. Am folgenden Betriebstag wurde, da ja wie beschrieben, eine Kühlung des Ofens durch Einfahren und sofortiges Verdampfen geringer Wassermengen anzustreben war, versucht, die Dampfmenge allmählich zu verringern und schliesslich ohne Dampf zu fahren. Die hierbei angestellten Beobachtungen zeigten, dass bei entsprechend hohem Dampfumsatz, wodurch eine gleichmässige Ofentemperatur gegeben war der Methanwert niedriger lag als bei geringem Umsatz. Als wichtigste Feststellung ergab sich hierbei, dass bei starker Dampfentnahme schon ein Nachlassen der Reaktion zu beobachten war, die dann bei vollkommener Wegnahme des Dampfes allmählich restlos zum Stillstand kam. Es war also, zur Aufhebung der Abstrahlungsverluste, ein dauernder Zusatz von Frischdampf erforderlich, wodurch es nicht möglich wurde, die Kühlung des Ofens, wie vorgesehen, mit geringen einzufahrenden Wassermengen durchzuführen.

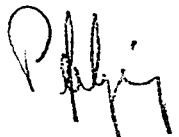
Entleerung:

Der Ofen wurde aufgrund der bei der 9. Füllung gemachten guten Erfahrungen, ohne vorher hydriert oder extrahiert zu sein, entleert. Die Entleerung ging unter grossen Schwierigkeiten vonstatten, wobei jedes einzelne Rohr durch längeres Bohren freigemacht werden musste. Der Grund für dieses feste Anhaften konnte nicht einwandfrei ermittelt werden, da er ja einmal in der Fahrweise mit erhöhter Belastung und zweitens in der Fahrweise mit Dampf zu suchen war.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass es möglich ist, auch dann noch eine Verflüssigung zu erzielen, wenn Dampf statt Wasser als Wärmeträger verwendet wird.

Der vorliegende Ofen war allerdings in seiner Ausführung zu klein, um durch eigene Reaktionswärme seine Versuchstemperatur halten bzw. eine evtl. einzufahrende geringe Wassermenge verdampfen zu können. Aus diesem Grunde wäre zur endgültigen Beantwortung dieser Frage ein grösserer, sich selbst tragender Ofen, der zudem mit frischem Kontakt gefüllt sein müsste, unter diesen Gesichtspunkten zu fahren.

Durchschrift



Druckversuchsanlage		Versuchsbericht vom 26.9.-9.10. 194...	
Ofen-Nr. 11		Betriebsstunden 14 Betr. Tage	
Füllung: 10		Gasdruck 20 atü	
Co-Fe-Inhalt	kg	Temperatur atü 246,1 (242-248°)	

Sy-W-Gas 308 Nm³	Restgas 145 Nm³
" " " "	" 6,1 Nm³/h
" " " "	Kreislaufgas 830 Nm³
" 12,8 Nm³/h	Kreislauf 1+2,7

Belastung Nm³ / kg.h 1,01 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	Ufargewicht
Sygas	6,0	-	0,1	39,0	47,5	0,3	7,1	-		
Restgas	30,6	0,4	0,1	20,4	29,7	4,3	14,5	1,10		
Kreislaufgas	23,7	0,2	0,1	24,9	35,0	3,5	12,6	1,03		

Gesamt-Inerte (Idealgas) 14,5 %	Kontraktion nach Menge 52,8 %
H ₂ :CO im Sygas 1,22	" " N ₂ 51,0 %
H ₂ :CO im Restgas 1,46	" " CO ₂ - %
Verbrauch von H ₂ :CO 1,14	Durchschnittliche Kontraktion 51,9 %

	% CO	% H ₂	% CO + H ₂
umgesetzt	74,9	69,9	72,1
verflüssigt	46,1	35,8	40,4
Verfl.-Grad A	61,6	51,2	56,1
" " P	52,7		49,3 (einschl. Gasöl)

CH₄ + C_mH_n 8,6 CO₂ 29,8 bezogen auf CO-Umsatz

Produkte	kg	%	Gesamtprodukt	°C
Paraffingatsch		%	SB	
Ol-Kondensat		%	- 200 °C	33 %
A.-K. Benzin		%	200 - 320 °C	22 %
Flüssige Prod. 25,5		100 %	> 320 °C	45 %
Sywasser	kg =	× flüss. Produkte	Olefine	Vol. %
			- 200° 64 ; 200-320° 47	

Ausbeute	g/Nm³ Sygas	g/Nm³ Nutzgas	g/Nm³ Idealgas
Flüssige Prod. 82,7	96,7		
Gasöl 14,5	17,0		
Gesamt-Produkt 97,2	113,7		
Sywasser			

Bemerkungen:

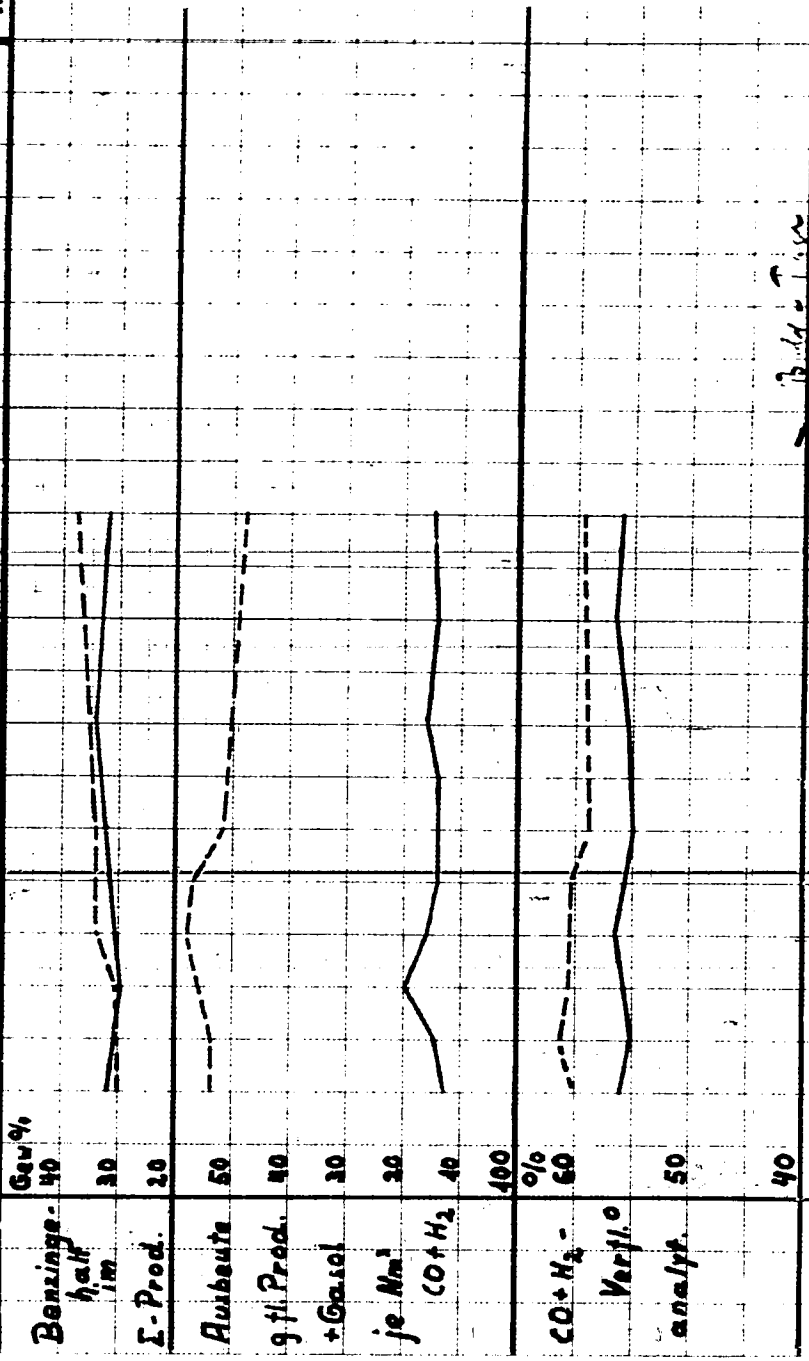
Fahrperiode bei normaler Belastung.

Druckversuchsanlage			Versuchsbericht vom 20./23. 10. 1941								
Ofen-Nr.	11		Betriebsstunden 4 Betr. Tage								
Füllung:	10		Gasdruck atü								
Co-Fe-Inhalt	-	kg	Temperatur atü 266,5 (263,5-267,5)								
Sy-W-Gas	612	Nm ³	Restgas		317		Nm ³				
"	"	"	"		13,2		Nm ³ /h				
"	"	"	Kreislaufgas		1470		Nm ³				
"	25,5	Nm ³ /h	Kreislauf		1+2,4						
Belastung			Nm ³ / kg,h				2,01				
Analysen:			Nm ³ /Norm.-Vol., h								
	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Utergewicht	
Sygas	5,3	-	0,0	40,0	47,4	0,3	7,0	-			
Restgas	27,2	0,9	0,1	22,5	30,6	5,4	13,3	1,06			
Kreislaufgas	19,2	0,6	0,0	28,9	37,4	3,5	10,4	1,00			
Gesamt-Inerte (Idealgas)			12,6		%		Kontraktion nach Menge		48,2		%
H ₂ :CO im Sygas			1,19				" " N ₂		47,4		%
H ₂ :CO im Restgas			1,36				" " CO ₂				%
Verbrauch von H ₂ :CO			1,11				Durchschnittliche Kontraktion		47,8		%
	% CO		% H ₂		% CO + H ₂						
umgesetzt	70,7		66,3		68,3						
verflüssigt	38,2		30,2		33,9						
Verfl.-Grad A	54,0		45,5		49,6						
" " P	47,1				44,7 (einschl. ...)						
CH ₄ + C _m H _n			14,5		CO ₂ 31,5		bezogen auf CO-Umsatz				
<u>Produkte</u>							<u>Gesamtprodukt</u>				
Paraffingasch	kg		%		SB		°C				
Öl-Kondensat	"		%		- 200 °C		41		%		
A.-K. Benzin	"		%		200 - 320 °C		22		%		
Flüssige Prod.	41,00		"		> 320 °C		37		%		
Sywasser	kg =		× flüss. Produkte		Olefine		Vol. %				
					- 200 °C		69; 200-320 °C		63		
<u>Ausbeute</u>											
Flüssige Prod.	67,0		g/Nm ³ Sygas		76,7		g/Nm ³ Nutzgas		g/Nm ³ Idealgas		
Gasol	17,2		" "		19,7		" "		" "		
Gesamt-Produkt	84,2		" "		96,4		" "		" "		
Sywasser	"		"		"		"		"		
<u>Bemerkungen:</u>			Fahrperiode bei doppelter Belastung.								

Druckversuchsanlage				Versuchsbericht vom 28./30.11. 1941									
Ofen-Nr.	11			Betriebsstunden 803-875									
Füllung:	10			Gasdruck 20 atü									
Co-Fe-Inhalt	-	kg		Temperatur 65,0 atü 280 °C									
Sy-W-Gas	866	Nm ³		Restgas 482 Nm ³									
"	"	"		" 20,1 Nm ³ /h									
"	"	"		Kreislaufgas 1732 Nm ³									
"	36,1	Nm ³ /h		Kreislauf 1+2,0									
Belastung				Nm ³ /kg,h				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	Litergewicht
				2,84									
Sygas	5,8	-	0,1	39,3	48,1	0,3	6,4	-					
Restgas	27,7	0,9	0,0	20,4	29,9	8,8	12,3	1,02					
Kreislaufgas	19,0	0,7	0,1	27,3	37,4	4,7	10,8	1,00					
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,6 %				Kontraktion nach Menge 44,3 %									
H ₂ :CO im Sygas 1,23				" " N ₂ 48,0 %									
H ₂ :CO im Restgas 1,47				" " CO ₂ %									
Verbrauch von H ₂ :CO 1,13				Durchschnittliche Kontraktion 46,2 %									
				% CO	% H ₂	% CO+H ₂							
umgesetzt				72,0	66,5	69,0							
verflüssigt				33,6	23,9	28,3							
Verfl.-Grad A				46,6	35,9	41,0							
" " P				37,3		35,1 (einschl.)							
CH ₄ +C _m H _n 21,2				CO ₂ 32,2				bezogen auf CO-Umsatz					
Produkte				Gesamtprodukt									
Paraffingatsch				kg	%	SB °C							
Ol-Kondensat				"	%	- 200 °C							
A.-K. Benzin				"	%	200-320 °C							
Flüssige Prod.				39,20	100 %	> 320 °C							
Sywasser				kg =	× flüss. Produkte	Olefine Vol. %							
						- 200° ; 200-320°							
Ausbeute													
Flüssige Prod.				45,2	g/Nm ³ Sygas	51,8	g/Nm ³ Nutzgas	g/Nm ³ Idealgas					
Gasol				21,4	"	24,5	"	" "					
Gesamt-Produkt				66,6	"	76,3	"	" "					
Sywasser				"	"	"	"	" "					
Bemerkungen:													
Fahrperiode bei rd. 3facher Belastung.													

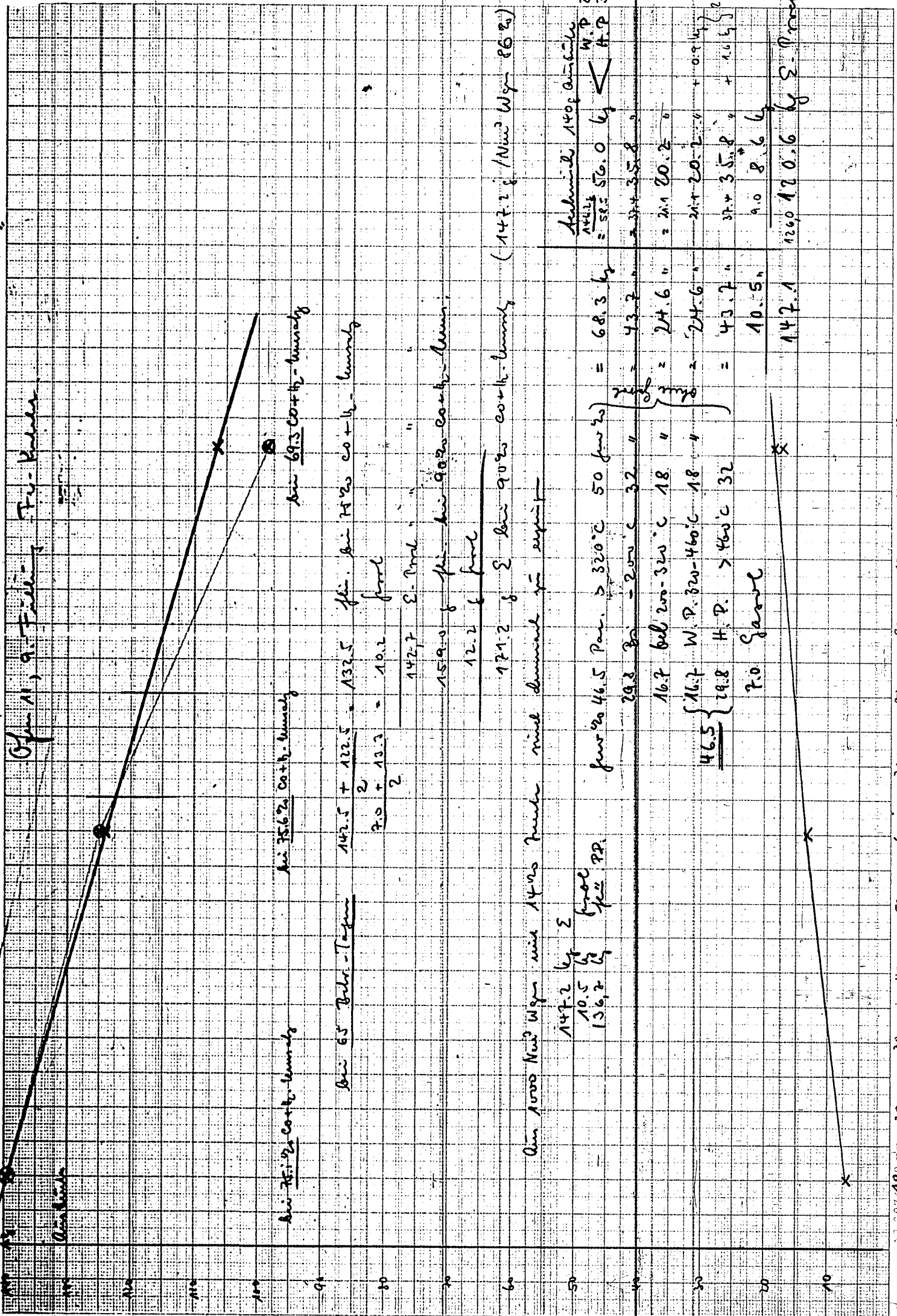
Ofen 11: Vergleich der Siedelage, Ausbeute und Verfl.° der 9. und 10. Fällung.
 --- 9. Fällg. --- 10. Fällg.

DVA
 Nr. 95



Betr. Tag 40 45 50 55 60
 24 30 35 40 45 50 55 60
 9.5.42
 10.7.42
 7. 11
 R.

Open 1, 9. Falling Fry - Bunker



Air 75% CO₂ - humidity

Air 35.6% CO₂ - humidity

Air 69.3 CO₂ + h₂ - humidity

Air 65 Bels - Tapan

Air 15% CO₂ + h₂ - humidity

$$\frac{147.5 + 122.5}{2} = 135$$

$$\frac{7.0 + 13.7}{2} = 10.35$$

147.7 E. Prod
15.9.0 f. h₂ air 90% CO₂ - humidity
12.2 f. Prod

171.2 f. E. h₂ air 90% CO₂ - humidity (147.7 f. / New Wgt 86%)

Air 1000 New Wgt mix 14% water and humidity for experiment

147.2 Gt E
10.5 Gt Prod
136.7 Gt

46.5 f. W. P. 320-460°C 18 " 4
19.8 H. P. > 460°C 32 "

29.8 B₂ - 200°C 32 "

16.7 bel 200-320°C 18 "

16.7 W. P. 320-460°C 18 " 4

7.0 f. Prod

Air humidity 140g air humidity
144.2
= 58.2 56.0 Gt
2.2 + 3.5 = 5.7

68.3 Gt = 43.7

24.6 " = 24.1 20.2

24.6 " = 24.1 20.2 + 0.9 Gt

43.7 " = 37.4 35.8 + 1.6 Gt

10.5 " = 9.0 8.6 Gt

147.1 1260 120.6 Gt E. Prod

DATE	DESCRIPTION	AMOUNT	BALANCE	DATE	DESCRIPTION	AMOUNT	BALANCE
1-1-50	1-1-50
1-15-50	1-15-50
1-30-50	1-30-50
2-15-50	2-15-50
3-1-50	3-1-50
3-15-50	3-15-50
3-30-50	3-30-50
4-1-50	4-1-50
4-15-50	4-15-50
4-30-50	4-30-50
5-1-50	5-1-50
5-15-50	5-15-50
5-30-50	5-30-50
6-1-50	6-1-50
6-15-50	6-15-50
6-30-50	6-30-50
7-1-50	7-1-50
7-15-50	7-15-50
7-30-50	7-30-50
8-1-50	8-1-50
8-15-50	8-15-50
8-30-50	8-30-50
9-1-50	9-1-50
9-15-50	9-15-50
9-30-50	9-30-50
10-1-50	10-1-50
10-15-50	10-15-50
10-30-50	10-30-50
11-1-50	11-1-50
11-15-50	11-15-50
11-30-50	11-30-50
12-1-50	12-1-50
12-15-50	12-15-50
12-30-50	12-30-50
1-1-51	1-1-51
1-15-51	1-15-51
1-30-51	1-30-51
2-1-51	2-1-51
2-15-51	2-15-51
2-28-51	2-28-51
3-1-51	3-1-51
3-15-51	3-15-51
3-18-51	3-18-51
3-20-51	3-20-51
3-24-51	3-24-51
3-28-51	3-28-51
4-1-51	4-1-51
4-15-51	4-15-51
4-18-51	4-18-51
4-20-51	4-20-51
4-24-51	4-24-51
4-28-51	4-28-51
5-1-51	5-1-51
5-15-51	5-15-51
5-18-51	5-18-51
5-20-51	5-20-51
5-24-51	5-24-51
5-28-51	5-28-51
6-1-51	6-1-51
6-15-51	6-15-51
6-18-51	6-18-51
6-20-51	6-20-51
6-24-51	6-24-51
6-28-51	6-28-51
7-1-51	7-1-51
7-15-51	7-15-51
7-18-51	7-18-51
7-20-51	7-20-51
7-24-51	7-24-51
7-28-51	7-28-51
8-1-51	8-1-51
8-15-51	8-15-51
8-18-51	8-18-51
8-20-51	8-20-51
8-24-51	8-24-51
8-28-51	8-28-51
9-1-51	9-1-51
9-15-51	9-15-51
9-18-51	9-18-51
9-20-51	9-20-51
9-24-51	9-24-51
9-28-51	9-28-51
10-1-51	10-1-51
10-15-51	10-15-51
10-18-51	10-18-51
10-20-51	10-20-51
10-24-51	10-24-51
10-28-51	10-28-51
11-1-51	11-1-51
11-15-51	11-15-51
11-18-51	11-18-51
11-20-51	11-20-51
11-24-51	11-24-51
11-28-51	11-28-51
12-1-51	12-1-51
12-15-51	12-15-51
12-18-51	12-18-51
12-20-51	12-20-51
12-24-51	12-24-51
12-28-51	12-28-51
1-1-52	1-1-52
1-15-52	1-15-52
1-18-52	1-18-52
1-20-52	1-20-52
1-24-52	1-24-52
1-28-52	1-28-52
2-1-52	2-1-52
2-15-52	2-15-52
2-18-52	2-18-52
2-20-52	2-20-52
2-24-52	2-24-52
2-28-52	2-28-52
3-1-52	3-1-52
3-15-52	3-15-52
3-18-52	3-18-52
3-20-52	3-20-52
3-24-52	3-24-52
3-28-52	3-28-52
4-1-52	4-1-52
4-15-52	4-15-52
4-18-52	4-18-52
4-20-52	4-20-52
4-24-52	4-24-52
4-28-52	4-28-52
5-1-52	5-1-52
5-15-52	5-15-52
5-18-52	5-18-52
5-20-52	5-20-52
5-24-52	5-24-52
5-28-52	5-28-52
6-1-52	6-1-52
6-15-52	6-15-52
6-18-52	6-18-52
6-20-52	6-20-52
6-24-52	6-24-52
6-28-52	6-28-52
7-1-52	7-1-52
7-15-52	7-15-52
7-18-52	7-18-52
7-20-52	7-20-52
7-24-52	7-24-52
7-28-52	7-28-52
8-1-52	8-1-52
8-15-52	8-15-52
8-18-52	8-18-52
8-20-52	8-20-52
8-24-52	8-24-52
8-28-52	8-28-52
9-1-52	9-1-52
9-15-52	9-15-52
9-18-52	9-18-52
9-20-52	9-20-52
9-24-52	9-24-52
9-28-52	9-28-52
10-1-52	10-1-52
10-15-52	10-15-52
10-18-52	10-18-52
10-20-52	10-20-52
10-24-52	10-24-52
10-28-52	10-28-52
11-1-52	11-1-52
11-15-52	11-15-52
11-18-52	11-18-52
11-20-52	11-20-52
11-24-52	11-24-52
11-28-52	11-28-52
12-1-52	12-1-52
12-15-52	12-15-52
12-18-52	12-18-52
12-20-52	12-20-52
12-24-52	12-24-52
12-28-52	12-28-52
1-1-53	1-1-53
1-15-53	1-15-53
1-18-53	1-18-53
1-20-53	1-20-53
1-24-53	1-24-53	

1.) Open 11, 9. Füllg.

a.) 60-Tage $CO_2 + H_2O$ -Lernung 75,3 %
Aminsäure 142,6 g (170/90)
> 320°C = 54 Füllg
des für 90 10,2 g, prozent = 7,2 %
136,4 g für 90

b.) 120-Tage $CO_2 + H_2O$ -Lernung 75,1 %
Aminsäure 134,6 g (162/90)
> 320°C = 39 Füllg
des für 90 12,9 g, prozent = 9,6 %

2.) Open 14a, 3. Füllg

a.) 60-Tage $CO_2 + H_2O$ -Lernung 72,2 %
Aminsäure 130 g (162/90)
> 320°C = 42 Füllg
des für 90 12,1 g, prozent = 9,2 %

b.) 90-Tage $CO_2 + H_2O$ -Lernung 72,2 %
Aminsäure 122,2 g (153/90)
> 320°C = 39 Füllg
des für 90 12,9 g, prozent = 10,6 %

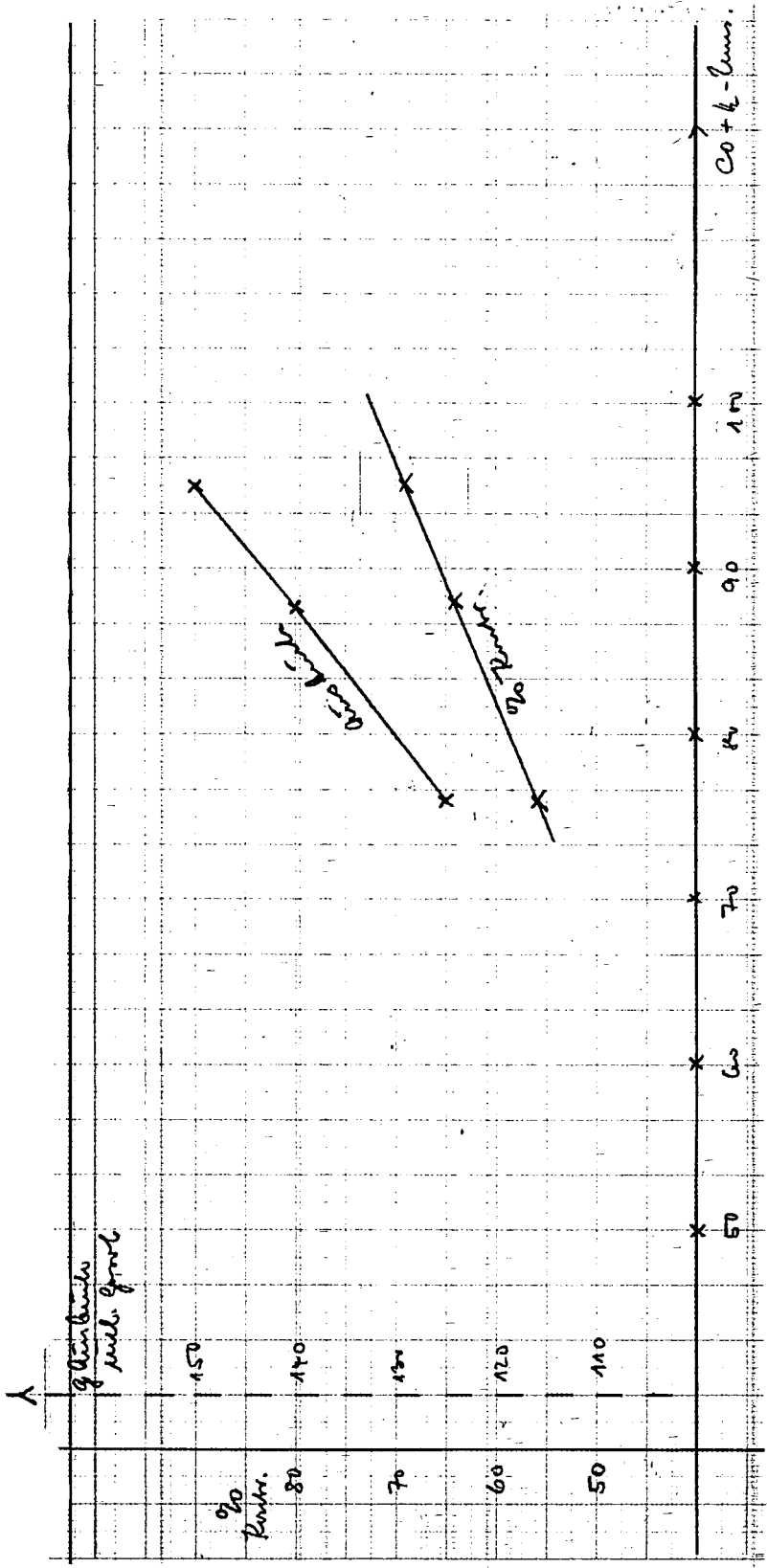
c.) 120-Tage $CO_2 + H_2O$ -Lernung 70,6 %
Aminsäure 116,5 g (144/90)
> 320°C = 36 Füllg
des für 90 13,5 g, prozent = 11,6 %

3.) Open 15, 3. Füllg

46 Tage $CO_2 + H_2O$ -Lernung 71,8 %
Aminsäure 124 g (155/90)
> 320°C = 54 Füllg
des für 90 10 g, prozent = 8,1 %

4.) Open 11, 10. Füllg

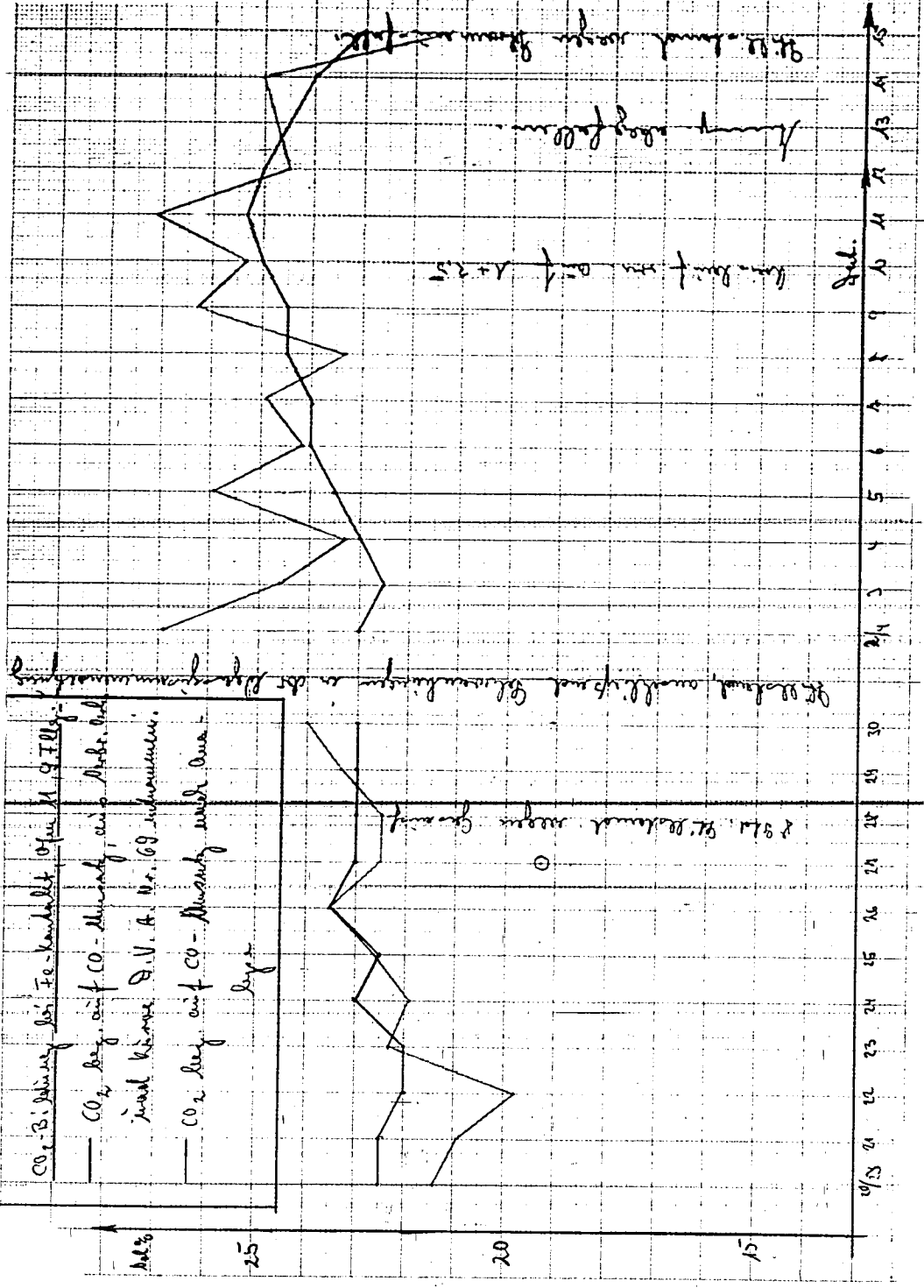
20-40-Tage $CO_2 + H_2O$ -Lernung 73,7 %
Aminsäure 133 g (163/90)
> 320°C = 54 10,5 g, prozent = 7,6 %



CO₂-Bilanz bei Fe-Kambelt, Ofen M. GILG

— CO₂ bez. auf CO-Messung, die Probe auf zwei Körner D.V. A. Nr. 69 zusammenw.

— CO₂ bez. auf CO-Messung nach Auslage



21. 22.

Herrn Direktor von A s b o t h .

Betr.: Stadtgas, Ihr Schrb. v. 4.11.1941. (Eisenkontakt)

Zu Ihren Fragen können wir aufgrund von Versuchen
rechnerisch folgende Daten angeben:

Arbeitstemperatur	245 - 255 °C		
Belastung des 10 m ³ -Ofen mit Wassergas pro Stde. in Nm ³	1350	900	540
CO + H ₂ im Wassergas %	91	91	91
H ₂ : CO " "	1,275	1,275	1,275
H ₂ : CO-Verbrauch	1,275	1,275	1,275
CO + H ₂ -Umsatz %	60	80	95
Ausbeute g/Nm ³ CO + H ₂	94	125	140 - 147 ⁺⁾
flüss. Produkte	84	111	131
Gasol	10	14	16
Restgasmenge Nm ³	715	342	146
Produktion (flüss. PP. + Gasol) pro Stde. in kg.	115,7	102,5	72,4

+) Für den 95 %igen Umsatz wird darum eine Ausbeutespanne von
140 - 147 g angegeben, da erfahrungsgemäß die Umsätze über
90 % hinaus einmal schwer zu erreichen sind und oft nur
gasförmige Produkte liefern.

Die Siedelage kann für jeden Fall wegen der konstruktiven Ermitt-
lung obiger Daten nicht angegeben werden. Es steht jedoch zu
erwarten, daß die Siedelage in allen 3 Fällen große Unterschiede
nicht aufweisen und sich im wesentlichen mit den Daten decken
wird, die bei uns in einem 124-tägigen Versuch mit Eisenkontakt
erzielt wurden:

Benzin	- 200°C	42 Gew.%
Mittelöl	200 - 320°C	20 "
Weichparaff.	320 - 460°C	17 "
Hartparaff.	oberh. 460°C	21 " .

Unter Einsatz des Wassergases

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
4,9	40,0	51,0	2,5	2,5

wird die Restgasszusammensetzung für die drei Fälle wie folgt sein:

Fall	Belastg.	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
I.	540	48,7	8,2	10,4	23,4	9,3
II.	900	30,8	20,9	26,6	15,1	6,6
III.	1350	18,4	29,8	37,9	9,2	4,7

Den Überlegungen ist ein Kreislauf von 1 + 2,7 zugrunde gelegt.
~~Über die Lebensdauer in den 3 Fällen können keine Angaben gemacht werden. Sie ist aber mit Sicherheit im Falle III höher als im Falle I .~~

Ddr.: Ma.,
Hg.,
Roe.

Durchschrift

Druckversuchsanlage.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Stadtgas aus Restgas der Eisensynthese.

Zur Frage über die Verwendung von Restgasen aus der Eisensynthese als Stadtgas soll als Beispiel das Restgas für die Aresso-Anlage zugrunde gelegt werden (vergl. Schrb. Heger v. 1.11.1940 an v. Asboth mit Anlage DVA Nr. 78):

Unter der Voraussetzung, daß die Entspannung des Restgases hinter der Aktivkohle erfolgt (in diesem Falle ist diese als Druck-A.K.-Anlage zu bauen), erreicht das Restgas

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂
20,0	12,0	15,0	28,0	25,0

nach der CO₂-Wäsche (mit 95 %igen Wascheffekt) folgende Zusammensetzung:

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂
1,2	14,8	18,5	34,5	31,0

Dieses als Stadtgas zu verwendende, gewaschene Restgas hat folgende Eigenschaften:

- 1.) Inerte rd. 32 % .
- 2.) Oberer Heizwert Ho = 4292 kcal/Nm³
Ho = 4000 kcal/m³ (15°C, 760 mm Hg)
- 3.) Unterer Heizwert Hu = 3872 kcal/Nm³

4.) Theoretischer Luftbedarf und Abgasvolumen bei vollkommener Verbrennung:

- a.) Luftbedarf 2,58 Nm³ Luft/Nm³ Gas,
- b.) Abgasvolumen 3,25 Nm³/Nm³ Gas folgender Zusammensetzung:

	feucht	trocken
CO ₂	10,5 %	12,6 %
H ₂ O (Dampf)	16,8 %	—
H ₂	72,7 %	87,4 %

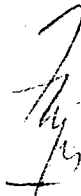
- 5.) Spezifisches Gewicht (Luft = 1) = 0,665.
- 6.) Aufgrund des niedrigen technischen Heizwertes und des hohen spezifischen Gewichtes muß der Normale Gasdruck im Versorgungsnetz mindestens 92 mm WS betragen.
- 7.) Der Reinheitsgrad des Stadtgases ist hoch, da dieses gegenüber den Stadtgasen aus Gaswerks- oder Kokereibetrieben frei von Schwefel, Ammoniak, Naphthalin, Cyan oder Harzbildnern ist.

Für das obige Beispiel ist Viag-Wassergas mit nur 11 % inerten Gasbestandteilen zugrunde gelegt; weit ungünstiger sind alle Daten, wenn der Inertengehalt im ausgehenden Wassergas, wie beispielweise z.B. bei RB 13 - 15 %, noch höher ist.

Beurteilung dieses aus Restgas hergestellten Stadtgases:
Bewertet nach den für Deutschland geltenden Richtlinien für Stadtgas ist

- a.) der obere technische Heizwert mit 4000 kcal/m³ sehr niedrig.
- b.) der Inertgasgehalt (N₂ + CO₂) außergewöhnlich hoch,
- c.) der Sauerstoffgehalt mit 0 % sehr günstig,
- d.) das spezifische Gewicht (Luft = 1) mit 0,665 außergewöhnlich hoch und darum ungünstig.
- e.) der Reinheitsgrad hoch, wegen der Verunreinigung des Versorgungsnetzes günstig.

Da nun, bedingt durch den Synthesebetrieb, der Heizwert Schwankungen unterlegen sein kann, erscheint es zweckmäßig, den Heizwert in Höhe von 4300 kcal durch die Beimischung von sKW aus Destillations- oder Crackgasen in Höhe von rd. 2 % sicherzustellen, wenn hierfür keine bessere Verwendung als Treibgas oder zur Herstellung von Polymerbenzin vorliegt.



Ddr.: Hg.

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

Betr.: Zwischenbericht über den Eisenkontakt F.1427,
Benzinkontakt.

Der uns am 18.9.41 vom F.L. gelieferte Eisenkontakt wurde am 19.9.41, wie die letzten Eisenkontakte, mit Wassergas im Kreislauf angefahren und erreichte in den ersten 23 Betr.-Stunden bei 211°C einen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 54 %. Nach weiteren 48 Betr.-Stunden waren 227°C erreicht, der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz betrug 73,6 %.

Um einen Umsatz zwischen 70 und 75 % zu fahren, mußte der Ofen laufend in der Temperatur erhöht werden, erreichte aber am 14. Betr.-Tag einen Temperatur-Fixpunkt von 248°C , bei dem der Ofen bis heute, 18. Betr.-Tag, gehalten werden konnte, ohne daß der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz abgefallen ist.

Mittelwerte aus dieser Zeit sind:

Belastung	1,05 Nm^3 Wassergas/10 Ltr.Kontakt,
	13,3 " " /Ofen, Std.
Gasdruck	20 atü
Kreislauf	1 + 2,6
$\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz	72,5 %
$\text{CO} + \text{H}_2$ -Verfl.-Grad	50 % (einschl. Gasöl)
H_2/CO -Verbr.-Verh.	1,12
H_2/CO i. Wassergas	1,18
<u>Ausbeute:</u>	
flüss. FP.	99 g/Nm^3 Nutgas ($\text{CO} + \text{H}_2$)
Gasöl	16 g/Nm^3 " (" ")
	115 g/Nm^3 Nutgas ($\text{CO} + \text{H}_2$)

Siedelage der flüss. Produkte:

Benzin	- 200°C	33 Gew. %
Öl	200 - 320°C	15 "
Weichparaffin	320 - 460°C	23 "
Hartparaffin	oberh. 460°C	29 "

Olefine SPL

im Benzol	- 200°C	68 Vol. %
" Öl	200 - 320°C	50 " "

Der Paraffingehalt ist weiß.

Vergleicht man diese Daten mit den damals erhaltenen Ergebnissen des Paraffin-Eisenkontaktes (Ofen 11, 9. Füllg., vergl. Bericht v. 22.8.41, Anlage Prod.-Bericht A):

	Paraffin-Kontakt	Benzin-Kontakt
CO + H ₂ -Umsatz	75,0 %	72,5 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	61,8 %	50,0 %
<u>Anstunde:</u> g/Hm ³ CO + H ₂	146,8	115

so erkennt man für den Benzol-Kontakt eine wesentlich schlechtere Ausbeute.

Der Paraffingehalt mit 52 Gew. % (oberh. 320°C) vom Gesamtprodukt (flüssig) ist, selbst unter Berücksichtigung der ohnehin im weiteren Verlauf des Versuches auftretenden Verschiebung der Siedelage zum Benzol, ~~ausreichend~~ für diesen Kontakt überraschend hoch.

Ddr.: Ma., Ros.

Druckversuchsanlage.

Herrn Professor N a r t i n .

Betr.: Eisenkontakt-Synthese.

Die gewünschten Daten aus der Eisensynthese mit Wassergas im Kreislauf sind nach dem bei uns eingesetzten Kontakt des PL in Ofen 11 - 7. Füllung -

100 Fe, 10 Ca, 5 Cu, 100 Kgr. mit KOH gefällt
folgende:

<u>1.) Versuchsdauer:</u>	70 Tage
<u>2.) Temperatur:</u>	rd. 243 °C
<u>3.) Gasdruck:</u>	rd. 20 atü
<u>4.) Kreislauf:</u>	1 + 2,7
<u>5.) CO + H₂-Umsatz:</u>	76 %
<u>6.) CO + H₂-Verfl.-Grad:</u>	54,5 %
<u>7.) Ausbeute:</u>	107 g flüss. Prod./m ³ Rutgas (CO+H ₂) + 14 g Gasol / " " (" ")

8.) Siedelage der flüssigen Produkte:

Benzin	- 200 °C	38 Gew. %
Öl	200 - 320 "	16 "
Weichparaffin	320 - 460 "	14 "
Hartparaffin oberh.	460 "	31 "

Aus diesem Ergebnis und früheren Versuchen ist für den Betrieb mit Eisenkontakten allgemein zu sagen:

Zu 1.) Die Lebensdauer des Eisenkontaktes ist nach den bisher bei uns in der DVA eingesetzten Kontakten im Vergleich zum Kobaltkontakt mit Wassergas im Kreislauf (z.B. Ofen 10, 10. Füllung) geringer. Immerhin wird man aber, gemessen an der Aktivitätskurve dieses 70 tägigen Versuches, auf eine Lebensdauer von etwa 4 Monaten kommen:

Betr.-Tag	5 - 10	65 - 70
Temperatur °C	241	243
CO + H ₂ -Umsatz	75,5 %	73 %
Ausbeute an flüss. Prod. g/Km ³ Nutzgas	118	100

Zu 2.) Der Temperaturbereich wird zwischen 235 - 260 °C liegen.
(30 atü bis 50 atü Wasserdampfdruck)

Zu 3.) Der Gasdruck muß zweckmäßig rd. 20 atü betragen.
Jedoch wird man hierbei die Weiterentwicklung des Kontaktes berücksichtigen müssen, die gegebenenfalls den Betrieb bei geringerem Druck zuläßt.

Zu 4.) Das Kreislaufverhältnis muß mit rd. 1 + 3 zur Aufrechterhaltung des im Frischgas vorhandenen CO - H₂-Verhältnisses eingehalten werden, da andernfalls die CO₂-Bildung ansteigt, die Wasserbildung zurückgeht und so die Zumischung von CO für das Gas der 2. Stufe notwendig macht. Aber auch hier kann die Zusammensetzung des Kontaktes sich dahingehend günstig auswirken, daß das Kreislaufverhältnis gesenkt werden kann.

Zu 5.) In der 1. Stufe wurden 70 - 75 % des im Frischgas vorhandenen CO + H₂ umgesetzt, der Rest von 30 - 25 % ist in der 2. Stufe aufzuarbeiten.

Zu 6.) Der analytische CO + H₂-Verflüssigungsgrad liegt gegenüber dem Betrieb mit Kobaltkontakt um rd. 3 % niedriger.

Zu 7.) Im Zweistufenbetrieb, dessen geeignete Fahrweise spätere Versuche noch zeigen müssen, vielleicht unter Einschaltung einer CO₂-Wäsche zwischen der 1. und 2. Stufe (vergl. Schreibe Heger vom 1.11.1940 an von Asboth betr. "Arezzo"), wird man zu einer Gesamtausbeute von

140 g/Km³ Nutzgas

einschl. Gasol
bestimmt bekommen.

Zu 8.) Zur Siedelage der flüssigen Produkte ist besonders zu erwähnen, daß in bisher allen Versuchen der Anteil an Paraffingatsch oberh. 320 °C siedend zugunsten des Benzins anfangs stark und dann allmählich abfällt. (Vergl. beiliegendes Kurvenblatt

DVA Nr. 79) Auffallend ist auch hier, wie beim Kobaltkontakt, der hinreichend gleichbleibende Anteil an Dieselöl mit rd. 16 Gew.-% vom Gesamtprodukt und die gleichbleibende Menge Weichparaffin von 320 - 460 ^g mit rd. 14 Gew.-% vom Gesamtprodukt; d.h. nur das Hartparaffin wurde weniger und der Anteil an Benzin dafür größer.

Die Versuche zur Entfärbung des gelb-braunen Paraffingatsches werden z.Zt. im Labor Dr. Velde durchgeführt. Über den Charakter der flüssigen Produkte (vergl. Bericht von Dr. Velde an Dr. Roelen u. Heger vom 21.11.1940) ist noch zu sagen, daß die Oktanahl für das unbehandelte Benzin trotz des hohen Olefingehaltes von

rd. 75 Vol.-% ($P_2O_5 - H_2SO_4$ löslich)

mit r 45 - 50

außerordentlich niedrig liegt.

Über den Gehalt und den Charakter der Sauerstoffverbindungen werden z.Zt. in den Laboratorien genauere Untersuchungen durchgeführt.

Ddr.: Hg.

Obh.-Holten, den 10. September 1941
RCH.Abt.DVA. Hr/Vg.-

Herrn Professor M a r t i n .

In der Anlage überreichen wir den Bericht über den Wassergaskreislaufversuch mit Eisenkontakt in Ofen 11, 9. Füllung.

Die lange Laufzeit dieses Ofens gestattete uns, neben den im Bericht festgelegten Daten, eine Reihe von aufschlußreichen Beobachtungen zu machen, die uns als Unterlage für die schwebenden Auslandsprojekte sehr nützlich waren.

Als besonderes Kennzeichen dieses Dauerversuches muß

- a.) die gute Ausbeute von
134,6 g/Km³ Nutzas (CO + H₂) einschl. Gasol,
bei einem CO + H₂-Umsatz von 75 %.
- b.) gegenüber früheren Versuchen der weiße Paraffin-
gatsch (frei von allen Kontaktbestandteilen).
- c.) die hohe Lebensdauer des Kontaktes

hervorgehoben werden.

Ddr.: Hg.,
A.

Betr.: Wassergaskreislauf an Eisenkontakt.

(Bericht über die 9. Füllung 1. Ofen 11)

Im Zuge der halbtechnischen Erprobung von Fe-Kontakten in der DVA wurde in Ofen 11 als 9. Füllung ein Kontakt folgender Zusammensetzung gefahren:

100 Fe, 10 CaO 5 Cu, 150 Kgr.

Dieser Kontakt besaß also von den bisher bei uns gefahrenen den höchsten Gehalt an Kgr. und war mit Kalilauge gefällt.

~~Die in 127 Liter Ofenraum eingefüllte Katalysatormenge betrug~~ 61 kg red. 2,5 mm Fadenkornkontakt, die bei einem Fe-Gehalt von 28,2 % = 17,2 kg metallisches Eisen ausmachte. Das mit dieser Füllung erzielte Ergebnis ist bezüglich der Ausbeute und der Lebensdauer das bisher weitaus günstigste. In der Zeit von

124 Betriebstagen

wurde in den täglichen Produktionsberichten sowie den Monatsberichten laufend ein Bild von dem jeweiligen Versuchsstand gegeben.

~~Von dem anfallenden Produkt wurden dem Betriebslabor II der RB~~ zur eingehenden analytischen Untersuchung, sowie dem H.L. der RCH und der Schmierölanlage der RB zur Prüfung der Verwendbarkeit für die Herstellung von Schmieröl laufend Proben des Gesamtproduktes, dem F.L. der RCH große Mengen Ölkondensat für die Oxosynthese zur Verfügung gestellt.

Versuchsbericht:

1.) Betriebsbedingungen:

Zur Durchführung des Versuches wurden folgende Bedingungen festgelegt:

Gasdruck:	20 atü
Kreislauf:	1 + 2,7
ϕ CO + H ₂ -Umsatz:	75 %
Belastung:	1,00 Nm ³ /Nvol., Std.
Gasart:	feingereinigtes Wassergas der RB; H ₂ : CO = 1,25.

2.) Anfahren:

Der Ofen wurde bei einer Temperatur von 161 °C mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,7 angefahren. Nach 15 Stunden war eine Temperatur von 197 °C, nach weiteren 24 Stunden 225 °C erreicht; hierbei betrug der CO + H₂-Umsatz schon 67 %. In den folgenden 72 Stunden wurde dann zur Steigerung des Umsatzes eine weitere Temperaturerhöhung auf 243 und nach insgesamt 12 Betriebstagen auf 247 °C vorgenommen.

3.) Versuchsergebnis:—

Bedeutend war bei vorliegendem Versuch, daß die Betriebstemperatur über praktisch 124 Tage bei 247 °C vollkommen unverändert blieb.

Der CO + H₂-Umsatz bewegte sich während dieser Zeit von rd. 80 auf 70 % und betrug im Durchschnitt 75 %. Eine ähnliche Beobachtung konnte mit einem Fe-Kontakt in der 7. Füllung von Ofen 11 gemacht werden, der 57 Tage bei 243 °C unverändert blieb.

Während des 124 tägigen Versuches kam, infolge der Alterung des Kontaktes, ein allmählicher Abfall des Umsatzes, Verflüssigungsgrades und damit auch der Ausbeute auf. Im gleichen Sinne wie die Vergasung, stieg auch der Gasolanfall, wobei gleichzeitig eine Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes nach unten, wie später noch genauer ausgeführt, eintrat.

Die folgende Gegenüberstellung der wichtigsten Daten aus Betriebsperioden verschiedenen Ofenalters läßt deutlich diese Erscheinungen erkennen:

	Anfangs- periode	Mittel- periode	Schluß- periode
Betriebstage	5 - 15	55 - 64	111 - 124
CO + H ₂ -Umsatz	75,0 %	75,6 %	69,3 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad analyt.	62,6 %	59,1 %	54,5 %
CO + H ₂ - " " prakt. ^x	61,8 %	58,0 %	53,0 %
Ausbeute g/Nm ³ Nutzgas			
a.) flüss. Prod.	139,7	125,1	98,5
b.) Gasol	7,1	13,3	17,3
x einschl. Gasol			

(Vergleiche auch hierzu die Produktionsberichte A., B. u. C.)

Das über die Gesamtbetriebszeit von 124 Tagen erzielte Durchschnittsergebnis lag, wie eingangs schon erwähnt, für einen Eisenkontakt außerordentlich günstig und zeigte in den wesentlichen Daten für den Einstufenbetrieb folgendes Bild:

Betriebstage:	124
Temperatur:	247°C
Gasdruck:	20 atü
Belastung:	1,00 Nm ³ /Nvol., Std.
Kreislauf:	1 + 2,7
CO + H ₂ -Umsatz:	75,1 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad analyt.	58,0 %
CO + H ₂ - " " prakt.	56,7 % (einschl. Gasol)
CH₄-bez. auf CO-Umsatz	7,4 %
Ausbeute g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)	
a.) flüss. Prod.	121,7
b.) Gasol	12,9
c.) Ges.-Prod.	134,6

(Vergl. den anliegenden Prod.-Ber. D über 124 Tage)

Es sei jedoch an dieser Stelle noch einmal auf das gute Wärmeableitungsvermögen des Ofen 11 infolge seiner großen Kühlfläche bezogen auf das Ofenvolumen hingewiesen. Der s.Zt. gefahrene Vergleichsversuch mit Kobaltkontakt zeigte bekanntlich. (vergl. Bericht vom 16.3.41, Vergleich des 14 mm Rohrofens (11) mit einem normalen MD Mannesmann-Doppelrohrföfen 10) daß ein normaler Doppelrohrföfen (Ofen 10) in seinen Ergebnissen um rd. 10 % schlechter liegt.

Produkte:

1.) Siedelage:

Wie schon erwähnt, war während der Versuchsperiode von 124 Tagen entsprechend dem Abfall des Umsatzes und der Verflüssigung auch ein Abfall in der Siedelage des Produktes zu verzeichnen, wobei nochmals betont werden muß, daß dieser vollkommen unabhängig von der Betriebstemperatur, die ja bei 247°C unverändert blieb, aufkam.

Interessant ist bei Einsicht der beiliegenden Kurve DVA Nr.86, daß sich diese Verschiebung praktisch nur im Abfall des Hartparaffingehaltes und im Anstieg des Benzingehaltes äußerte, wobei sich die mengenmäßige Veränderung des Mittelöl-bezw. Weichparaffinanteiles in sehr kleinen Grenzen bewegte. Die Kurve läßt weiter erkennen, daß mit fortschreitender Versuchsdauer diese Veränderung der Siedelage des Gesamtproduktes immer geringer wurde, sodaß im vorliegenden Versuch das Produkt in den letzten 25 - 30 Tagen schon ein konstantes Siedeverhalten zeigte.

Diese Erscheinungen traten ebenfalls bei früheren Versuchen mit Fe-Kontakten auf und wurden in dem Bericht über die 7. Füllung schon erwähnt.

Die über die Gesamtversuchszeit erhaltene mittlere Siedeanalyse ist folgende:

Benzin	- 200°C	42 Gew.%
Mittelöl	200 - 320°C	20 "
Weichparaffin	320 - 460°C	17 "
Hartparaffin	oberh. 460°C	21 "

(Das Produkt wurde bis 250°C an der Widmerkolonne und oberhalb 250°C im Vakuum destilliert.)

2.) Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (S P L):

Die in P₂O₅ - H₂SO₄ löslichen Bestandteile der Benzin- und Mittelölfraction erfuhren im Laufe der Versuchszeit einen Abfall von 5 - 8 Vol.%. Im Durchschnitt wurden erhalten:

Benzin	- 200°C	68 - 70 Vol.%
Mittelöl	200 - 320°C	60 - 62 "

3.) Sauerstoffhaltige Produkte:

a.) Säuren.

Der Säuregehalt der Produkte war bei diesem Versuch im Gegensatz zu den früheren Fe-Versuchen sehr gering. Die Aufstellung zeigt, daß in der Benzinfraktion - 200°C der größte Teil der Säuren auftritt, der jedoch in der Kondensation fast vollständig mit dem Ölkondensat anfällt:

	A.K.-Benzin	Ölkondensat	Benzin -200°C	Öl 200-320°C
N Z	< 0,1	0,83	0,71	0,26

b.) Ester.

Entsprechend der Bildung von Säuren ging auch die Esterbildung gegenüber früheren Versuchen stark zurück. Im übrigen trifft auch hier bezügl. der Verteilung in den einzelnen Fraktionen das Gleiche zu, wie bei den Säuren:

	A.K.-Benzin	Ölkondensat	Benzin -200°C	Öl 200-320°C
V Z	0,65	1,66	1,64	0,78

c.) Alkohole.

Die OH - Zahlen bewegten sich in folgenden Grenzen:

Benzin	- 200°C	15
Mittelöl	200- 320°C	2 - 3

4.) Wasserlösliche Produkte:

Durch Ätherextraktion wurde aus dem Reaktionswasser 1 g/Nm³ Nutzgase wasserlösliche Produkte gewonnen. Die Siedeanalyse, sowie die Untersuchungen auf sauerstoffhaltige Bestandteile zeigten, daß es sich hierbei etwa zur Hälfte um Alkohole, dann der Größenordnung nach um Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone handelt.

Siedelage:

Siedebeginn	80°C	
- 90	15	Vol. %
- 100	40	"
- 110	55	"
- 120	65	"
- 130	75	"
- 140	85	"
- 150	90	"
- 160	95	"

5.) Untersuchung des Gasols:

Der Anteil des Gasols betrug mit 13 g/Nm^3 Nutzgas etwa 10 % der Gesamtproduktion. Die C_3 - u. C_4 -Kohlenwasserstoffe verteilten sich hierin folgendermaßen:

C_3	50 - 55 Gew.-%	mit 60 %	C_3H_6
C_4	45 - 50	" "	60 % C_4H_8

Die Ausbeute an Äthylen lag unter $0,5 \text{ g/Nm}^3$ Nutzgas.

Ofenalter:

Im Anschluß an den normalen Dauerversuch wurde der Ofen noch weitere 45 Tage unter verschiedenen Bedingungen (erhöhte Belastung und Temperatur, gerader Durchgang, verschiedenes H_2 : CO-Verhältnis im Gas - 1,65, 2,00 -) gefahren. Hierüber wird an anderer Stelle noch berichtet. Der nach somit 169 Betriebstagen ausgebrachte, und zuletzt bei 290°C gefahrene Kontakt, war nach seiner Entparaffinierung durch Benzolextraktion noch sehr stark pyrophor.

Entleerung:

Der Ofen konnte nach seiner Laufzeit von 169 Tagen, ohne vorher hydriert oder extrahiert zu werden, (hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß zuletzt 11 Tage bei 290°C mit ND-Sygas, H_2 : CO = 2,00, gefahren wurde, wodurch evtl. eine schwache Hydrierung des Kontaktes herbeigeführt sein konnte) in kürzester Zeit durch Klopfen ohne Schwierigkeiten zu etwa 80 % entleert werden. Das Korn war in seiner Form noch sehr gut erhalten und ~~zeigte eine normale Festigkeit. Der Rest, der in einigen Röhren~~ durch Zerfall und Festbacken weniger Kontaktschichten etwa von der Mitte ab zurückgehalten wurde, war durch Bohren ohne besondere Schwierigkeiten auszubringen. Der ausgebrachte Kontakt hatte, bezogen auf den Frischkontakt, einen Paraffingehalt von rd. 55 Gew.-%. Somit lag hier erstmalig ein Fe-Kontakt vor, der bei der Entleerung im halbtechnischen Betrieb der DVA keine Schwierigkeiten machte.

Schlußbetrachtung:

Das über 124 Tage erzielte Ergebnis mit einer Ausbeute von 116 g flüss. Produkten + Gasol/ Nm^3 Wassergas = 135 g/Nm^3 Nutzgas konnte bisher im halbtechnischen Maße nicht annähernd erzielt werden.

Eine nicht unbeteiligte Rolle wird hierbei auch wahrscheinlich das Verbrauchsverhältnis gespielt haben. Mit 1,29 lag es dem angebotenen $H_2 : CO = 1,25$ im Wassergas sehr nahe, wodurch eine weitgehende Aufarbeitung möglich und ein praktisch gleiches $H_2 : CO$ -Verhältnis (Ofeneintritt 1,19, Ofenausritt 1,16) über die ganze Ofenlänge gegeben war. Infolge der schwachen CO -Anreicherung im Restgas wurde das $H_2 : CO$ -Verhältnis im Ofeneintrittsgas durch den Kreislaufbetrieb gegenüber Wassergas etwas nach unten ($H_2 : CO = 1,19$) verschoben, wodurch bekanntlich der Verflüssigungsgrad steigt. Im Gegensatz zu früheren Versuchen, bei denen das Verbrauchsverhältnis unter Beibehaltung des gleichen Kreislaufes bei höchstens 1,16, also weit unter dem Verhältnis im Wassergas lag und eine starke H_2 -Anreicherung im Ofeneintrittsgas ($H_2 : CO = 1,62$) bedingte, bringt dieses höherliegende Verbrauchsverhältnis von 1,29 die Grundlagen für einen günstigeren Reaktionsverlauf bei Wassergaskreislaufbetrieb mit sich. Auch bei diesem Versuch zeigte sich wieder, durch Vergleich mit früheren Versuchen, der Anstieg des Verbrauchsverhältnisses mit steigendem Kieselgurgehalt im Kontakt. Verglichen mit früheren Versuchen konnte allgemein die Tatsache festgestellt werden, daß mit steigendem Kieselgurgehalt des Kontaktes der Einfluß des Kreislaufs auf das Verbrauchsverhältnis nicht so bedeutend ist (Vergl. hierzu auch Bericht: Allgemeine Bemerkungen über die bisherigen Versuche mit Eisenkontakten vom 11.9.1940.)

Insgesamt gesehen, zeigt der vorbeschriebene Versuch, was mit einem, nach dem augenblicklichen Stand der Entwicklung der Eisensynthese als gut anzusprechenden Kontakt unter günstigen Synthesebedingungen zu erreichen ist.

Anlage: 4 Prod.-Berichte,
1 Kurvenblatt DVA Nr.86.

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom <u>Anfangsperiode</u>						
Ofen-Nr. 11	A			Betriebstunden 107 - 368 ø	Gasdruck 20 atü					
Füllung: .. 9.	kg			Temperatur auf 243 -- 246,5 ø 243,9°						
W-Gas 308	Nm ³			Restgas 126	Nm ³					
" " " "	"			" 5,3	Nm ³ /h					
" " " "	"			Kreislaufgas 832	Nm ³					
12,8	Nm ³ /h			Kreislauf 1 + 2,7	"					
Belastung --	Nm ³ kg/h			1,01 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	Übergewicht
Wassergas syngas	6,7	--	0,0	38,0	48,2	0,3	6,8	-	-	
Restgas	29,8	0,3	0,1	25,6	25,7	2,6	15,9	1,00	-	
Kraufgas	23,1	0,3	0,1	28,9	32,3	1,9	13,4	1,11	-	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,8	"			Kontraktion nach Menge 59,1			"			
H ₂ :CO im Syngas 1,27	"			" " N ₂ 57,3			"			
H ₂ :CO im Restgas 1,00	"			" " CO ₂ --			"			
Verbrauch von H ₂ :CO 1,37	"			Durchschnittliche Kontraktion 58,2			"			
umgesetzt	%CO 71,9		%H ₂ 77,6		%CO+H ₂ 75,0					
verflüssigt	53,4		41,1		46,5					
Verfl.-Grad A	74,3		52,9		62,0					
" " P	73,3				61,8					
(einschl. Gasöl)										
CH ₄ + C _m H _n 4,4	CO 21,3		bezogen auf CO-Umsatz							
Produkte						Gesamtprodukt				
Paraffingasch	kg		%			SB .. C				
Öl-Kondensat	"		%			100° .. %				
A-K. Benzin	"		%			200° .. %				
Flüssige Prod.	"		100°			-- 320° .. %				
Sywasser	kg = 1,14		X flüss. Produkte			Olefine Vol. %				
						-- 200° .. ; 200 - 320°				
Ausbeute										
Flüssige Prod.	120,2		W-Gas syngas 139,7		g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)		g/Nm ³ Idealgas			
Gasöl	6,4		7,1		"					
Gesamt-Produkt	126,6		146,8		"					
Sywasser	"		"		"					
Bemerkungen:										

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom <u>Mittelperiode</u> 194							
Ofen-Nr.	11			Betriebsstunden 1319 - 1535							
Füllung	9.	<u>B</u>		Gasdruck rd. 20 atü							
Öl-Feinhalt	17,2	kg		Temperatur 37,0 auf 246,5°C							
W-Gas	303	Nm ³		Restgas 132				Nm ³			
"	"	"		" 5,5				Nm ³ /h			
"	12,6	Nm ³ /h		Krislaufgas 774				Nm ³			
"	"	"		Krislauf 1 + 2,6				"			
Belastung --				N ₂ kg/li 0,99				Nm ³ Norm.-Vol., h			
Analysen:											
	CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Litergewicht	
Wassergas	6,2	--	0,1	38,7	47,7	0,3	7,0	--	--		
Wassergas											
Restgas	31,7	0,5	0,1	22,3	25,7	3,9	15,8	1,03	--		
Krislaufgas	24,8	0,5	0,1	26,5	31,7	3,0	13,4	--	--		
Gesamt-Inerte (Idealgas)		13,6		Kontraktion nach Menge				56,4			
H ₂ :CO im Sygas		1,23		" " N ₂				55,7			
H ₂ :CO im Restgas		1,15		" " CO ₂				--			
Verbrauch von H ₂ :CO		1,26		Durchschnittliche Kontraktion				56,0			
umgesetzt		%CO 74,7		%H ₂ 76,2		%CO+H ₂ 75,6					
verflüssigt		49,1		41,1		44,7					
Verfl.-Grad A		65,7		53,8		59,1					
" " P		65,5		52,0		58,0					
(einschl. Gasöl)											
CH ₄ + C ₂ H ₄		7,3		CO 27,0		bezogen auf CO-Umsatz					
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingasch						58 °C					
Öl-Kondensat						- 100° °C					
A.-K. Benzin						- 200° °C					
Flüssige Prod.						- 320° °C					
Sywasser kg = 1,11						Olefine Vol. %					
						- 200° ; 200 - 320°					
Ausbeute											
Flüssige Prod.		108,1		W-gas 125,1		g Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂) g Nm ³ Idealgas					
Gasöl		11,5		" 13,3		" " " " " "					
Gesamt-Produkt		119,6		" 138,4		" " " " " "					
Sywasser		132,8		" " " "		" " " " " "					
Bemerkungen:											

24.

Druckversuchsanlage **Produktionsbericht** vom Schlußperiode 174

Ofen-Nr. **11** Betriebsstunden **2673 - 2985**
 Füllung: **9.** C Gasdruck **rd. 20** atü
 G-Fachinhalt **17,2** kg Temperatur **37,0** bei **246,5 °C**

W-Gas **305** Nm³ Restgas **149** Nm³
 " " " " " **6,2** Nm³/h
 " **12,7** Nm³/h Kreislaufgas **746** Nm³
 " " " " Kreislauf **1 + 2,5**

Belastung **1,00** Nm kg/h 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	Litergewicht
Wassergas	6,3	--	0,1	38,7	48,2	0,3	6,4	--	--
Restgas	27,3	0,6	0,1	24,6	29,8	4,6	13,0	1,03	--
Kreislaufgas	21,1	0,3	0,1	28,6	35,2	3,1	11,6	--	--

Gesamt-Inerte (Idealgas) **13,1** Kontraktion nach Menge **51,2**
 H₂:CO im Sygas **1,25** " " N₂ **50,8**
 H₂:CO im Restgas **1,21** " " CO₂ **--**
 Verbrauch von H₂:CO **1,26** Durchschnittliche Kontraktion **51,0**

	%CO	%H ₂	%CO+H ₂
umgesetzt	68,7	69,7	69,3
verflüssigt	42,8	33,6	37,8
Verfl.-Grad A	62,4	48,2	54,5
" " P	60,0	47,4	53,0

(einschl. Gasöl)

CH₄ + C_mH_n **10,9** CO **26,7** bezogen auf CO-Umsatz

Produkte	kg	%	Gesamtsprodukt	SB	°C
Paraffingatsch	"	"		100°	"
Ol-Kondensat	"	"		200°	"
A.-K. Benzin	"	"		320°	"
Flüssige Prod.	"	100°			
Sywasser	kg = 1,21	> flüss. Produkte		Olefine	Vol. %
				- 200°	200 - 320°

Ausbeute

	g/Nm ³ Sygas	W-gas	g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)	g/Nm ³ Idealgas
Flüssige Prod.	85,6	98,5		
Gasöl	15,0	17,3		
Gesamt-Produkt	100,6	115,8		
Sywasser	121,8	140,0		

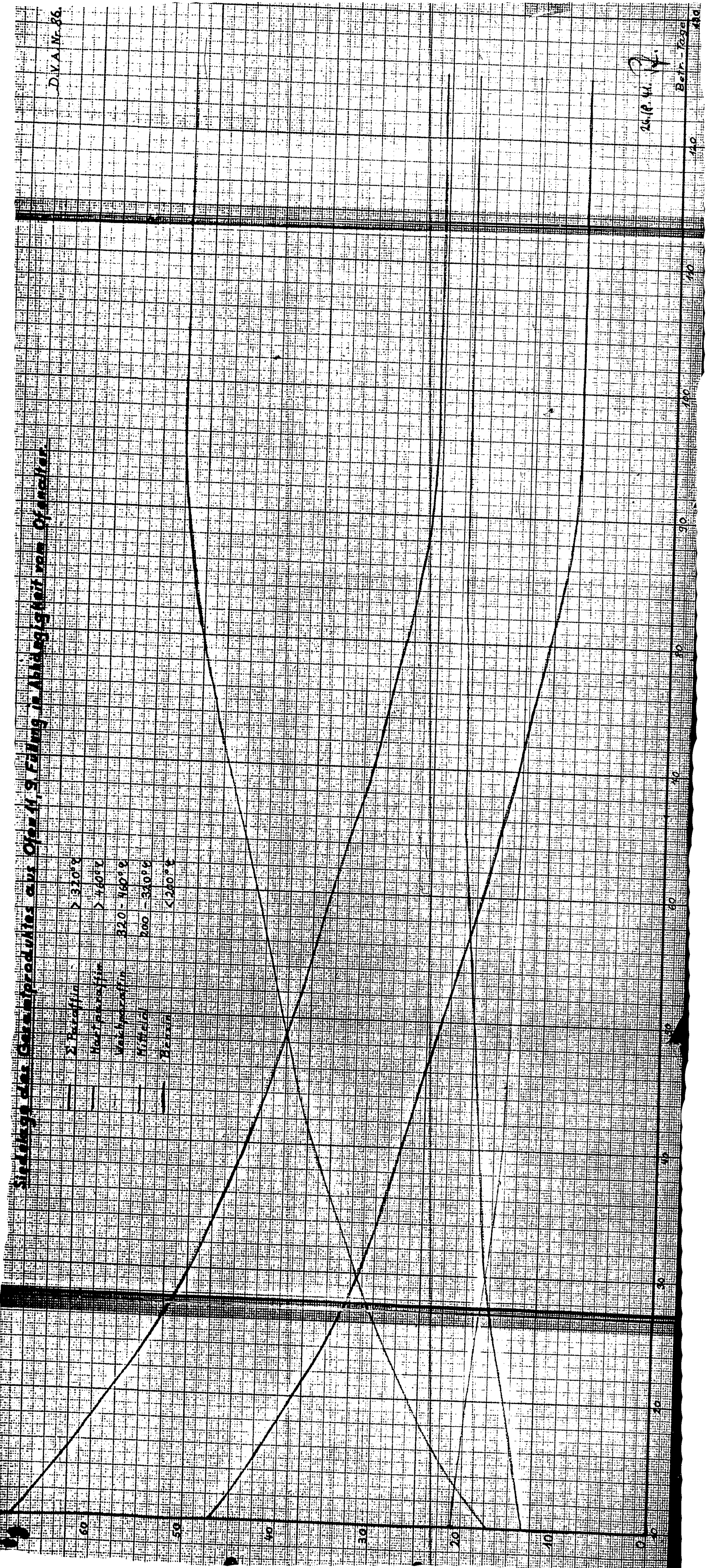
Bemerkungen:

?!

Siedekurve des Gesamtproduktes aus Opem II, 9, Fällung in Abhängigkeit vom Ofenalter

D.V.A. Nr. 86.

Σ Paraffin	> 320° C
Harzparaffin	> 160° C
Wachparaffin	320 - 160° C
Mittelal	200 - 320° C
Brenn	< 200° C



24.10.41. P.

Betr.-Folge

140

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

0

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Druckversuchsanlage.

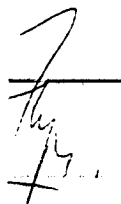
Obh.-Holten, den 21. März 1941.
ROH.Abt.DVA. Hr./Hg.-

Herrn von A s b o t h .

setz. CO₂-Wäsche bei der Eisensynthese.

Wie bekannt, sollen bei der Eisensynthese die Reaktionsprodukte Ölkondensat + Reaktionswasser nach der I. Stufe durch direkte Kühlung (Einspritzkühler) kondensiert werden.

Da nun zur Erzielung eines weitgehenden Umsatzes bei der Eisensynthese nach der I. Stufe eine CO₂-Wäsche vorgesehen ist, erscheint es zweckmäßig, in Verbindung mit den Baufirmen zu prüfen, inwieweit CO₂ durch direkte Einspritzung von Kühlwasser unter 20 atü aus dem Endgas der I. Stufe herausgenommen wird. Gegebenenfalls wird hierbei schon die gewünschte Zusammensetzung mit entsprechender Konzentration an aktiven Bestandteilen (CO + H₂) für die II. Stufe, wie im Schreiben vom 1.11.1940 mit Anlage DVA Nr. 78 mitgeteilt, erzielt; hierdurch könnte dann die geplante CO₂-Wäsche vor der II. Stufe eingespart werden.



Ddr.: Ma.,
Hg.

Folr. Steiger an Redgen ..

den Bi-Synthesen

2. Dopp. am 27.5.41 bei Fr. Kumpel
Fabrikhalle.

Kupf. Schmelze v. 17. III. 41 an Prof. Martin.

CO ₂	1.2	Wann N ₂ i. Wp. \nearrow	1.5
CO	14.8	min 2 ^{1/2} dann ist	18.2
H ₂	18.5		22.6
CH ₄	24.5		42.2
N ₂	21.0		15.5

H₂O - 52.65

Dichte 0.600

Außer Verwendung einer normalen

Luftungsgeräten von Krag, wie es v.

Prob. am 22/23. März 41. unwillk.

vergl. Schmelz. v. Kager an v. Prob. am
25. III. 41.

~~Fall B. Redgen Mel. Ch. Wäcker (95%ig)~~

CO₂ 52.2 5.0

CO 8.0 15.9

H₂ 9.9 19.7

CH₄ 23.1 45.9

N₂ 6.8 13.5

H₂O 57.56

Dichte 0.629

Luzi-Mischgen

CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	CH ₄
1	27.9	52.9	16.9	1.0	0.3

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Öhh.-Holtten, dem 5. Dezember 1940.
RCH.Abt.DVA. Hr./Wg.-

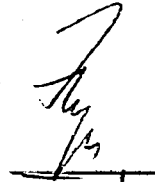
Druckversuchsanlage.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Wassergas-Kreislauf über Eisen-Fällungskontakt.

In der Anlage überreichen wir Ihnen das Ergebnis eines 70 tägigen Versuches mit Wassergas im Kreislauf über Eisen - Fällungskontakt (KOH - Ofen 11, 7.Füllung) unter einem Gasdruck von rd. 20 atü im Temperaturbereich von 243 °C.

Besonders charakteristisch ist der anfänglich hohe Paraffingehalt, der aber, wie in beiliegendem Bericht gezeigt wird, in den ersten Versuchstagen stark und im weiteren Verlauf des Versuches weniger stark abgefallen ist.



Ddr.: Hg.

Druckversuchsanlage

Wassergas-Kreislauf mit halblange-gefülltem Eisenkontakt.

(Bericht über die 7. Füllung, Ofen 11)

Bei diesem Versuch war ein Kontakt gleicher Zusammensetzung wie bei der 6. Füllung eingefüllt:
100 Fe., 10 Ca., 5 Cu., 100 Kgr.; 2,5 mm Fadenkorn. Der Kontakt war mit KOH-gefüllt.

Der Versuch sollte den Einfluß des Füllungsmittels auf Kontaktaktivität und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zeigen.

Der Ofen wurde bei 165 °C mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,7 in Betrieb genommen, die Temperatur allmählich gesteigert, bis nach 35 Betriebsstunden bei 226 °C ein CO + H₂-Umsatz von rd. 75 % erreicht war. Nach 4 Tagen mußte die Temperatur zur Beibehaltung des Umsatzes auf 238 °C gesteigert werden und betrug schließlich nach 8 Betriebstagen 241 °C. Ein Stillstand machte dann nach 14 Betriebstagen noch einmal eine Erhöhung von 2 °C erforderlich. Bei dieser nun erreichten Temperatur von 243 °C wurde der Versuch bei fast gleichmäßigem Umsatz noch 57 Tage betrieben, sodaß bei insgesamt 70 Betriebstagen im Durchschnitt das aus beiliegenden Produktionsbericht ersichtliche Ergebnis erzielt wurde, was im Vergleich mit den bisherigen Versuchen mit Eisenkontakten das weitaus günstigste ist. Ein Vergleich mit dem Durchschnittsergebnis des über 17 Tage betriebenen, mit NaOH gefüllten Kontaktes der 6. Füllung ergab folgendes Bild:

	<u>6. Füllung.</u>	<u>7. Füllung.</u>
Betriebszeit	17 Tage	70 Tage
Temperatur	252 - 255 °C	(226 -) 243 °C
Kreislauf	1 + 2,4	1 + 2,7
Verbrauchsverhältnis	1,14	1,16
CO + H ₂ -Umsatz	69,0 %	76,0 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad anal.	52,3 %	54,5 %
g Flüss.Prod./Nm ³ Natgas	82,5	107,2

Der KOH gefüllte Kontakt zeigte also bezüglich des Umsatzes eine größere

größere Aktivität. Bedeutend ist die Tatsache, daß bei einem noch um 7 % höher liegenden CO + H₂-Umsatzes (d.h. 75 : 69 %) in der 7. Füllung ein weit höherer Verflüssigungsgrad erzielt wurde, sodaß die Ausbeute um 25 g höher lag. Die Ursache hierfür ist vielleicht die um 12 °C niedriger liegende Betriebstemperatur. Dabei muß berücksichtigt werden, daß sich das Durchschnittsergebnis der 6.Füllung nur über 17 Tage erstreckt, während dem Ergebnis der 7.Füllung 70 Betriebstage zugrunde liegen, die Ausbeute also, wie aus anderen Versuchen bekannt, im Laufe weiterer Betriebstage noch mehr abgefallen wäre.

Die Erzielung des gleichen Verbrauchsverhältnisses wie bei der 6. Füllung dürfte auf den gleichen Kieselgehalt zurückzuführen sein.

Die Untersuchung der Produkte ergab folgendes Bild:

1.) Siedeanalyse.

Durch Destillation an der Widmer-Kolonne bis 250 °C und von dieser Temperatur ab im Vakuum, wurden im Durchschnitt, während der Betriebszeit von 70 Tagen, erhalten:

Benzin	- 200 °C	30 Gew.%,
Mittelöl	200 - 320 "	16 " ,
Weichparaffin	320 - 460 "	14 " ,
Hartparaffin	oberh. 460 "	31 " .

Der Paraffinanteil lag, wie bei bisher allen Versuchen mit Eisenkontakt, zu Anfang des Versuches wesentlich höher, fiel aber im Laufe des Betriebes ab, wobei der Benzolanteil etwa im gleichen Maße anstieg, während der Anteil an Mittelöl ungefähr konstant blieb. Bemerkenswert ist, daß sich im Paraffin fast ausschließlich der Gehalt an Hartparaffin veränderte, während der Weichparaffingehalt über den ganzen Versuch hin bei rd. 14 % unverändert blieb. Aus beiliegender Kurve DVA Nr.79 geht hervor, daß nach etwa 55-60 Betriebstagen erst mit einer ungefähr gleichbleibenden Siedelage der Produkte zu rechnen ist, wobei man erkennen kann, daß sich obige Zahlen aus den ersten 70 Tagen bei weiterer Betriebsdauer noch verändern würden, d.h. der Paraffingehalt würde etwas niedriger, der Benzolgehalt im Durchschnitt etwas höher liegen. Der Tafelparaffingehalt wurde zu 3 Gew.% des Gesamtproduktes gefunden und liegt damit nicht höher als bei der HD-Synthese mit Kobalt-Kontakt.

2.) Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Im Gasöl, das, wie aus beiliegendem Produktionsbericht ersichtlich, etwa 13 Gew.-% des Gesamtproduktes ausmacht, wurden durch Orsat - Analyse 70 Vol.-% ungesättigte Kohlenwasserstoffe gefunden.

Die Olefinbestimmung nach Kettwinkel ($P_2O_5 - H_2SO_4$) ergab

im Benzin - 200 °C 75 Vol.-% Olefine
im Mittelöl 200 - 320 " 70 " " "

Von den letzten beiden Zahlen ist der Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten, dessen Bestimmung z.Zt. in anderen Laboratorien noch durchgeführt wird, in Abzug zu bringen.

3.) Gehalt an Säuren.

Die Neutralisationszahlen im Benzin und Mittelöl zeigen, das die meisten der anfallenden Säuren unter 200 °C sieden, in der Kondensation jedoch restlos mit dem Ölkondensat anfallen.

	Reakt.- wasser	A.K.-Benzin	Ölkondens.	Benzin bis 200 °C	Öl 200 - 320 °C
d 20	0,995	0,665	0,768	0,705	0,777
NZ	11,0	0,05	6,00	5,74	0,88

Die nähere Untersuchung einzelner Fraktionen zwischen 100 - 250 °C, die durch Destillation mit Engleraufsatz erhalten wurden, zeigt folgendes Bild:

Frak- tion	bis 100 °C	100 bis 120 °C	120 bis 140 °C	140 bis 160 °C	160 bis 180 °C	180 bis 200 °C	200 bis 220 °C	220 bis 250 °C
Gew.-% d. Ges. Prod.	17,1	4,7	4,7	4,8	4,8	4,7	3,8	4,6
d 20	0,665	0,705	0,720	0,739	0,750	0,759	0,764	0,774
NZ	1,23	5,43	7,72	9,50	8,91	5,65	1,36	0,71
VZ	4,61	9,60	11,60	12,60	12,35	9,39	8,65	4,42

Es wurden also in den Fraktionen, die Propion- und Buttersäure enthalten können, die höchsten Neutralisationszahlen gefunden. So würde z.B. der Säuregehalt, als Buttersäure gerechnet, in der Fraktion 160 - 180 °C etwa 1,5 Gew.-% betragen.

4.) Wasserlösliche Produkte.

Die Ausbeute an wasserlöslichen Produkten betrug 2 g/m^3 Wassergas. Die Untersuchung des durch Ätherextraktion aus dem Reaktionswasser gewonnenen Produktes zeigt, daß es sich hierbei etwa zur Hälfte um Säuren bis zur Propionsäure und bis etwa 150°C siedende Ester, zur anderen Hälfte um Alkohole und Aldehyde handeln muß:

d 20	0,896
HS	165
VS	230

Siedeanalyse (nach Esler):

Siedebeginn	86°C
- 90°C	12,0 Vol.-%
90 - 100 "	41,0 "
100 - 120 "	60,0 "
120 - 140 "	84,0 "
140 - 160 "	83,0 "
160 - 180 "	96,0 "
180 - 190 "	97,5 "

Aus den Neutralisationszahlen des Reaktionswassers und der mit Äther hieraus extrahierten Produkte geht hervor, daß nur ein Teil der im Reaktionswasser enthaltenen Säuren (etwa 30 %) durch Extraktion mit Äther gewonnen werden konnte.

Nach Abschluß des eigentlichen Versuches sollte dann noch festgestellt werden, inwieweit durch Erniedrigen der Belastung oder Steigern der Temperatur der Umsatz erhöht werden konnte, ohne daß der Verflüssigungsgrad dabei wesentlich abfiel, um so evtl. einstufig eine fast restlose CO-Aufarbeitung zu erreichen.

Durch eine Belastungserniedrigung um 20 % konnten, wie folgende Gegenüberstellung zeigt, Umsatz und Ausbeute schwach erhöht werden:

Belastung	0,98	0,78
Betriebstage	12 ^x	6
Temperatur	243°C	243°C
CO-Umsatz	79,6	84,5
CO + H_2 -Umsatz	75,0	79,9
CO + H_2 -Verfl.-Grad. anal.	51,9	53,2
g flüss. Prod./ m^3 Nutsgas	105,0	112,5

x) Zum Vergleich wurden die Durchschnittsergebnisse von 12 Betriebstagen zugrunde gelegt, und zwar von 6 Tagen vor und 6 Tagen nach der Belastungserniedrigung, sodaß sich ein ungefähr gleiches Betriebsalter für beide Abschnitte ergab.

Durch Steigerung der Temperatur bei Normalbelastung auf 251 °C konnte zwar auch eine geringe Erhöhung des Umsatzes erzielt werden, jedoch fiel der Verflüssigungsgrad, wie unten ersichtlich, stark ab:

Temperatur	251 °C	243 °C
CO-Umsatz	82,0 %	77,6 %
CO + H ₂ -Umsatz	75,7 %	72,7 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad anal.	50,1 %	55,5 %

Es läßt sich hieraus schon erkennen, daß zur Erreichung eines fast vollständigen Umsatzes auch bei Eisenkontakten zumindest eine zweite Stufe erforderlich ist.

6 Ddr.

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom 194						
Ofen-Nr. 11				Betriebsstunden 70 Tage						
Füllung: 7.				Gasdruck 19,2 atü						
Co-Fe-Inhalt kg				Temperatur 243 °C						
Sy-W-Gas 304 Nm ³ /24 Stdn.				Restgas 135 Nm ³ /24 Stdn.						
" " "				" 5,6 Nm ³ /h						
" 12,7 Nm ³ /h				Kreislaufgas 824 Nm ³						
" " "				Kreislauf 1 + 2,7						
Belastung				Nm ³ /kg Co, h 1,00			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	6,9	-	0,1	37,8	48,7	0,3	6,2	-	6,12	
Restgas	34,6	0,9	0,1	16,3	30,0	4,4	13,7	1,13	13,60	
Kreislaufgas	27,4	0,8	0,1	21,6	34,9	3,5	11,7	1,11	11,62	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,5				Kontraktion nach Menge 55,6 %						
H ₂ , CO im Sygas 1,29				" " N ₂ 55,0 %						
H ₂ , CO im Restgas 1,04				" " CO ₂ 55,3 %						
Verbrauch von H ₂ , CO 1,16				Durchschnittliche Kontraktion 55,3 %						
umgesetzt		% CO			% H ₂			% CO+H ₂		
verfügigt		80,6			72,5			76,0		
Verfl.-Grad A		49,7			35,1			41,4		
" " P		61,6			48,5			54,5		
		48,2								
CH ₄ + C _m H _n 10,2				CO ₂ 28,2 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.	92,7	g/Nm ³ Sygas		107,2	g/Nm ³ Nutzgas		g/Nm ³ Idealgas			
Gasol	13,9	" "		16,0	" "		" "			
Gesamt-Produkt	106,6	" "		123,2	" "		" "			
Sywasser	102,7	" "			" "		" "			
Bemerkungen:										
Durchschnittsergebnis des Wassergasversuches mit KOH-gefülltem Eisenkontakt über 70 Betriebstage.										

DVA
Nr. 72

Paraffingehalt > 320° siedend

Mittelölgenehalt 200-320°

Benzingehalt - 200°

Quot. %

50

40

30

20

10

100

30

40

50

60

70

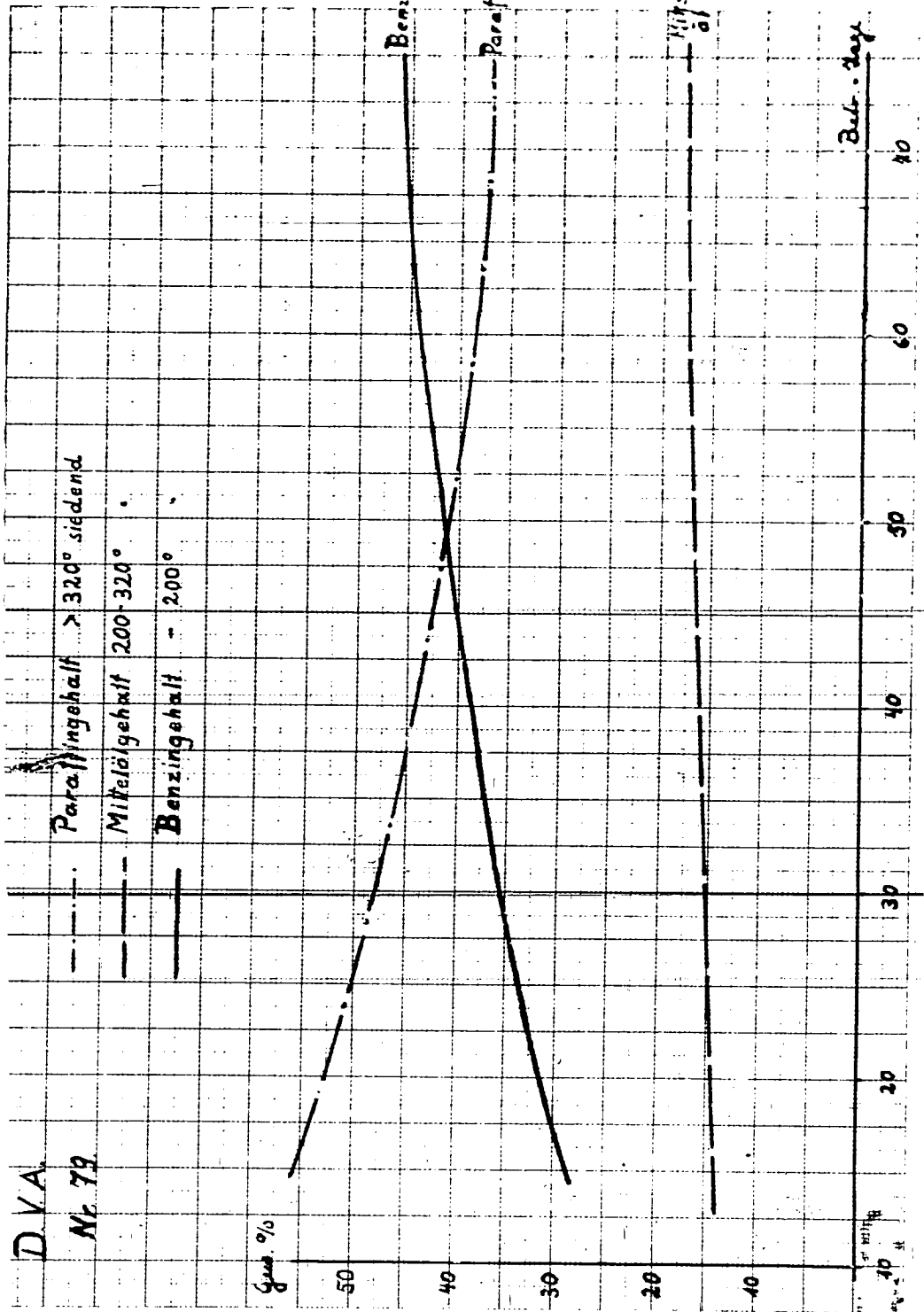
Benz.

Paraff.

Mittel-
öl

Benz. - Paraff.

27.11.21



Obh.-Holten, den 20. November 1940.
ROH.Abt.DVA: Hr./Hg.-

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Charakter der Produkte aus der Synthese
mit Wassergas über Eisenkontakt. (Ofen 11, 7.Füllung)

Die Untersuchung der Produkte aus der Wassergassynthese
mit Eisen-Füllungskontakt brachte in der 72 tägigen Laufzeit
des Ofens folgende Ergebnisse:

1. Olefingehalt (P₂O₅ - schwefelsäurelösliche Bestandteile) :

Gasol		70 Vol.%,
Bensin	- 200 °C	78 " ,
Öl	200 - 320 "	68 " .

2. Säuregehalt:

a) NZ im A.K.-Bensin		0,05 mg KOH/g ,
" " Ölkondensat		6,0 " " ,
" " Reaktionswasser		11,0 " " ,
b) NZ im Bensindestillat	- 200 °C	5,7 " " ,
" " Öldestillat	200 - 320 "	0,9 " " .

3. Wasserlösliche Produkte:

20 g/Liter Reaktionswasser	= 2,12 g/Nm ³ Wassergas,
NZ der wasserlöslichen Produkte	191,5 mg KOH/g ,
Dichte d. " " " "	0,896.

Zu den vorstehenden Zahlen ist folgendes zu bemerken:
Das Gasol mit seinem hohen Olefingehalt von rd. 70 Vol.% ist
für die Herstellung von Polymerbensin besonders geeignet.

Die Olefingehalte im Bensin und Öl sind als schwefel-
säurelösliche Bestandteile angegeben, hier sind die sauerstoff-
haltigen Bestandteile, die amnächst noch genau festgestellt
werden, in Abzug zu bringen.

Der Säuregehalt in den Kondensationsprodukten, wie
A.K.-Bensin, Ölkondensat und Reaktionswasser ist bei der

Erstellung

Erstellung von Membranen besonders zu berücksichtigen.
Interessant erscheint die Tatsache, daß das A.K.-Benzin vom
Siedebereich 27 - 140 °C nur eine NE von 0,05 mg KOH/g, während
das Benzindestillat bis 200 °C eine NE von 5,7 mg KOH/g hat.
Hieraus erkennt man eindeutig, daß der größte Teil der in den
Produkten gelösten organischen Säuren im Siedebereich von
100 - 200 °C liegt.

Die Dichte der durch Ätherextraktion gewonnenen wasserlös-
lichen Produkte (aus dem Reaktionswasser) mit 0,896 läßt darauf
schließen, daß es sich hierbei in der Hauptsache um Alkohole und
Ester handelt. Ebenso geht aus dem Säuregehalt dieser wasserlös-
lichen Produkte hervor, daß nur $\frac{1}{3}$ der tatsächlich im Reaktions-
wasser vorhandenen Säuren durch Äther bei der Extraktion heraus-
genommen werden.



Ddr.: Hg.

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

Beiz.: Versuche zur Gewinnung von Paraffingatsch mit Eisenkontakt.

Die bei uns eingesetzten Eisenkontakte zur Gewinnung von Paraffingatsch für die Fettsäuresynthese brachten verschiedene Ergebnisse.

Die größte Menge an Paraffingatsch oberhalb 320 °C siedend wurde mit dem zuletzt eingefüllten Kontakt in Ofen 11 - 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu, 100 Kgr. mit KOH gefüllt - erreicht. Der Ofen brachte in seiner 67 tägigen Laufzeit bei einem CO + H₂-Umsatz von rd. 75 % etwa 108 g flüss. Produkte/m³ Nutgas, die sich auf die einzelnen Fraktionen wie folgt verteilen:

- 200 °C	38,6 Gew.%,
200 - 320 "	17,4 " ,
oberh. 320 "	44 " ,
320 - 460 "	14 " ,
oberh. 460 "	30 " .

Der Paraffingatsch oberh. 320 °C siedend enthält somit

32 Gew.%	Weichparaffin und
68 "	Hartparaffin.

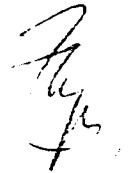
~~Nach diesen Daten sind für die Fettsäuresynthese direkt~~
verwendbar 14 Gew.% vom Gesamtprodukt = 32 Gew.% des Paraffin-
gatsches, während 30 Gew.% vom Gesamtprodukt = 68 Gew.% des
Paraffingatsches Hartparaffin darstellen, die gegebenenfalls durch
Cracking für die Fettsäuresynthese gangbar gemacht werden können.
Berücksichtigt man hierbei, daß etwa 60 - 70 für die Oxydation
geeignete Öle erhalten werden, so bekommt man immerhin noch
rd. 20 Gew.% vom Gesamtprodukt, sodaß die Gesamtmenge für die
Fettsäuresynthese

rd. 34 Gew.% vom Gesamtprodukt
betragen wird.

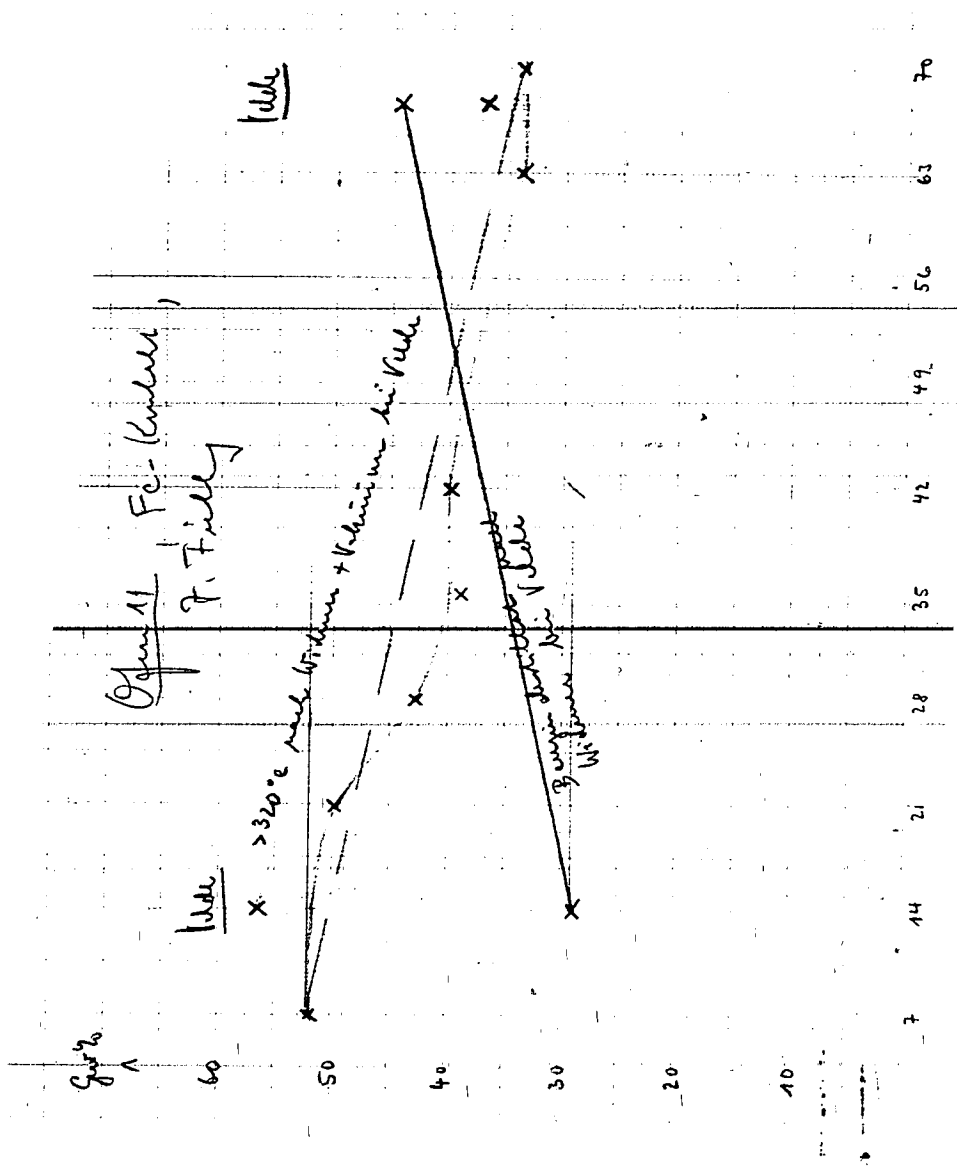
Anfallend

Auffallend gering war der Gehalt an Tafelparaffin in der Fraktion von 320 - 460 °C mit nur 3 Gew.-% vom Gesamtprodukt, d.h. keineswegs mehr, als man aus der gewöhnlichen MD-Synthese über Kobaltkontakt erhält.

Ebenso ist der direkt in die Oxydation einzusetzende Anteil mit 14 Gew.-% vom Gesamtprodukt auch nicht höher, als er z.B. in Ofen 10 mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 in der MD-Synthese über Kobaltkontakt erreicht wird.



Ddr.: Ma.



> Bdr.-Tage

Opus 11, 7. Fällung

Paraffingutbild $> 320^{\circ}\text{C}$

Wärmegrad 10°
- 1000°C
ab 1000°C

gute

70

60

50

40

30

20

10

7

14

20

28

35

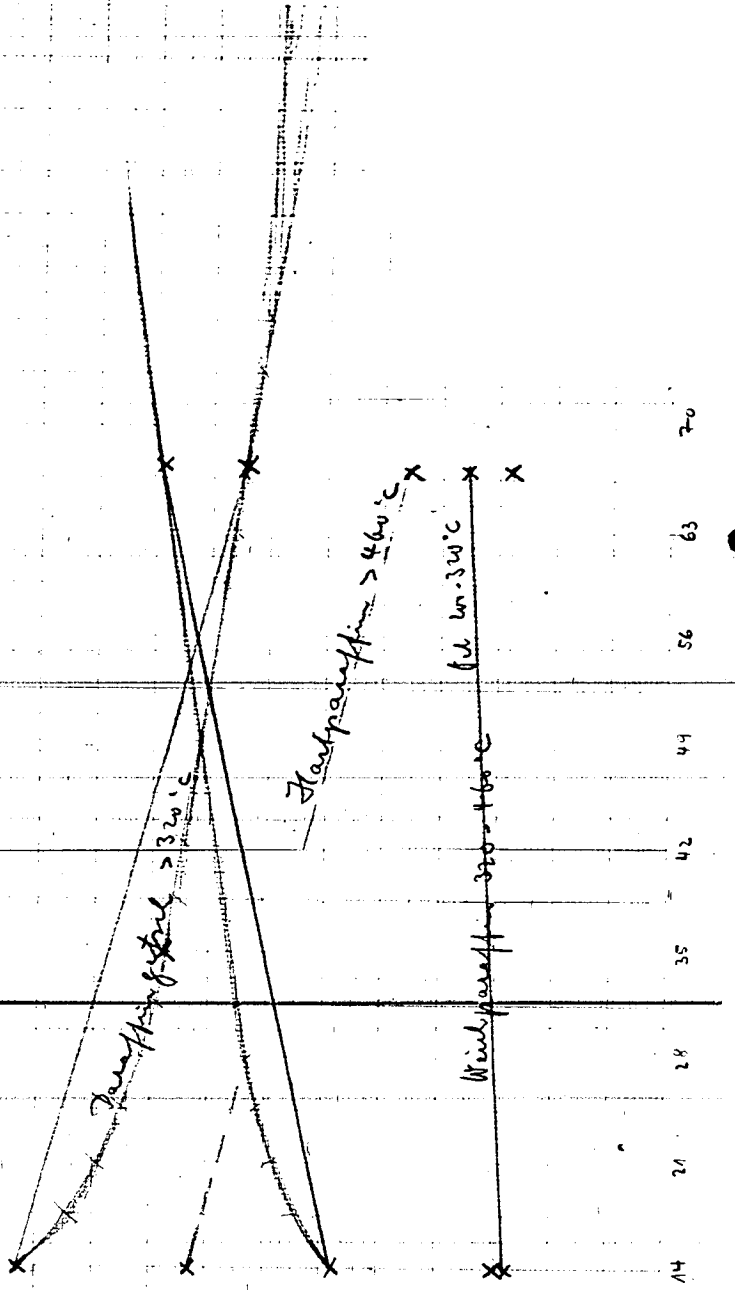
42

49

56

63

70



Ofen 11, vom 16. 9. - 25. 9. 40

(1)

	Wassergas		Restgas	Kreislaufgas analytisch	Kreislaufgas chemisch
CO ₂	7.0	6.7	36.1	22.5	28.4
CO	-	-	0.9	0.1	0.7
H ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CH ₄	37.7	40.3	15.2	21.0	21.1
H ₂	42.7	46.6	29.2	34.6	34.4
CH ₄	0.3	0.3	4.2	3.1	3.5
N ₂	6.2	6.0	13.1	11.1	11.1
C ₂ H ₂	-	-	1.12	1.13	-

Belastung: 302.7 Nm³ W₂gas / Tag
 Gasdruck: 19-20 atü
 Temp.: 243°C

$17.25 \text{ Nm}^3/\text{h} = 102 \text{ Nm}^3/\text{Norm-H}$
 CO: 1/2 i W₂gas = 1: 1.29
 CO: 1/2 i Restgas = 1: 1.97
 CO: 1/2 i Kreislaufgas = 1: 1.65
 CO: 1/2 i unter. = 1: 1.16
 Kreislauf 1 + 2.74

Kontrollin: 56.5 %
 CO-Behalt: 82.5 %
 CO-Kopf: 61.9 %
 CH₄ bez. auf CO-Behalt: 10.1 %
 CH₄ bez. auf CO-Kopf: 28.2 %
 H₂-Behalt: 74.0 %
 H₂-Kopf: 48.3 %
 CO + H₂-Behalt: 77.6 %
 CO + H₂-Kopf: 54.6 %
 Antriebe an flü. Prod.: 114 g / Nm³ Nützgas, 98 g / Nm³ W₂gas

~~1000 Nm³ W₂gas = 98.500 kg / h = 2.36 t / Tag aus 6.7 Nm³ CO + H₂ / h~~
 + 435 Nm³ Restgas + 43 Nm³ CO = 478 Nm³ Gemisch, folgendes
 Zusammensetzung: CO + H₂ i Gemisch = 1.165

CO ₂	32.8	in diesem l. H ₂ gas sind 236 Nm ³ CO + H ₂ , die wiederum 34.6 kg flü. Prod. / h ergeben = 0.83 kg / h Σ-Prod. i. 1 Tag = 319 kg pro Ofen Σ-Antriebe = 127.5 / Nm ³ Gemisch " " = 146.5 / Nm ³ Nützgas
CO	0.8	
O ₂	0.1	
CO	22.8	
H ₂	26.6	
CH ₄	4.3	
N ₂	12.6	
C ₂ H ₂	-	

+ rd. 15 g Prod. mit rd. 70% Olefine

1.) Fahrweise für den Betrieb mit Wassergas + CO über Fe-Kontak

1. Hüfte : Wassergas 1.29 im Kreislauf 1+2.74

2. Hüfte : Restgas aus der 1. Hüfte + CO im Kreislauf 1+2.74

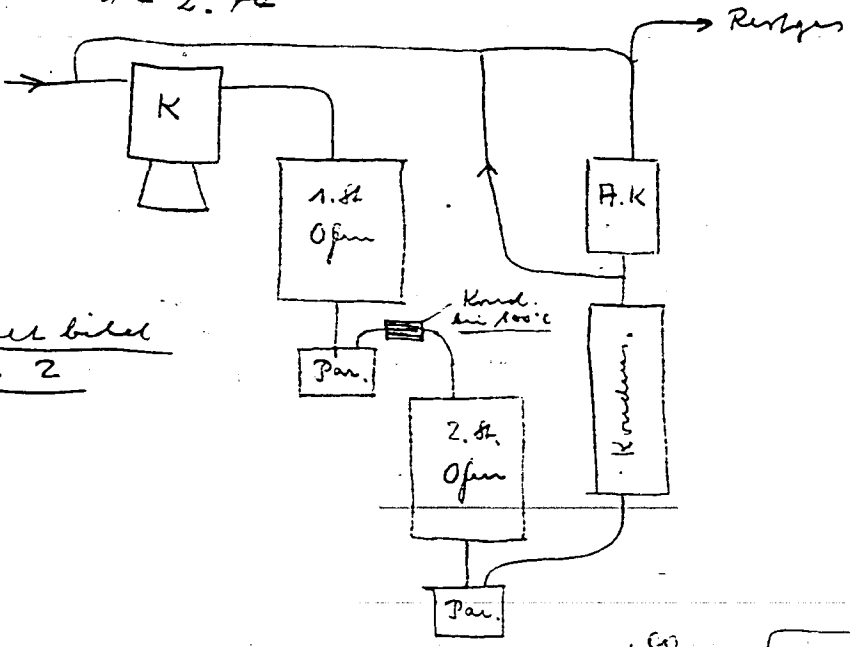
Beide Hüften für sich abgeblower Kondensation und H.K. Belagen, dazwischen vielleicht eine CO₂-Wäsche.

2.) 1. + 2. Hüfte mit Wassergas + CO 1.46 im Kreislauf 1+2.74, wobei nach der 1. Hüfte das Sauffgas und durch eine Feptkondensation Teile des H₂O und Gas herausgenommen werden. ~~Beim Stand erfüllt das Gas für die erste Hüfte eine entsprechende Verdünnung und das Gas für die 2. Hüfte eine entspr. Konzentration im CO + H₂.~~

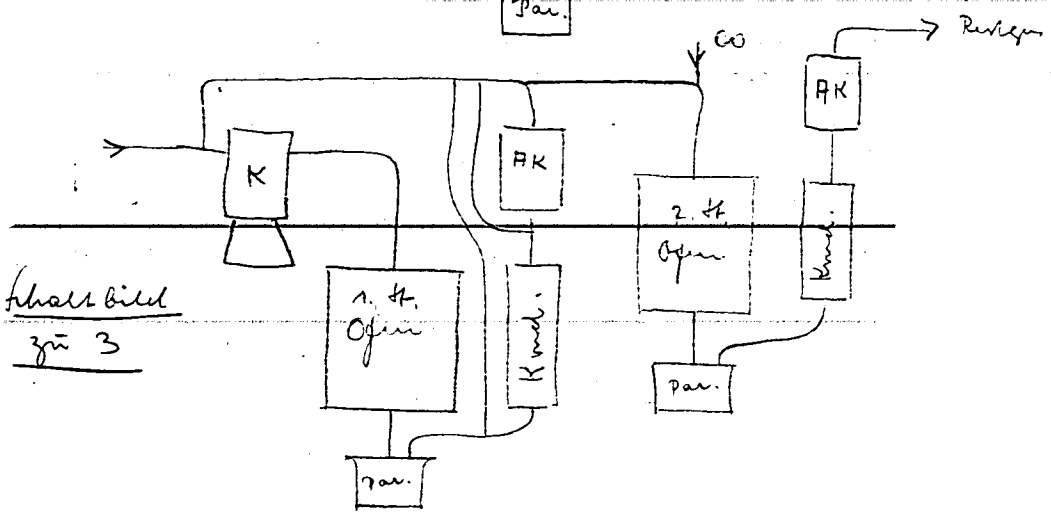
3. 1. Hüfte mit Wassergas im Kreislauf 1+2.74 und 2. Hüfte im geraden Durchgang, wobei das Verhältnis von CO und H₂ = 1 : 1.65 entspr. dem CO-H-Verh. im Konzentratgas der ersten Hüfte durch Zümmischen von CO = 11 Nm³ auf 475 Nm³ Restgas erreicht sind. Hierbei ist aber darauf zu achten, daß in der 2. Hüfte a) die aktiven Bestandteile CO + H₂ nicht aufgearbeitet werden und b) die gleiche lineare Gasgeschwindigkeit wie in der ersten Hüfte einzuhalten durch die Belastung oben oben durch geeignete Öffnungen erreicht sind.

Taberwin für den Betrieb mit Wärmegen
+ CO über Fe-Kontroll

1. Stufe + 2. Stufe mit einem Kontroll
1 + 2. Fl



Skizze bild
zu 2



Skizze bild
zu 3

Opfer 11 vom 15.9. - 25.9. 1940

Wasser	7.0	-	0.1	37.7	48.7	0.3	6.2	
Restgas	36.1	0.9	0.1	15.2	29.2	4.7	13.1	1.12
Kohlgas	22.5	0.1	0.1	21.0	34.6	3.1	11.2	1.10

Kohl: 56.5 % 372 422
 Restgas: 309 Nm³/Tag 66 127
311 360 CO + H₂ = 1.16
 Restgas: 134 " "
 Aschmit 114 g (Nm³ Restgas = 98.5 g)

aus 1000 Nm³ Wassergas = 98.500 kg + 435 Nm³ Restgas
 + 435 Nm³ Restgas (+ 11 Nm³ CO) = 446 Nm³ Gemisch
 für die 2. Stufe
 mit folgender Zusammensetzung

21.2	27
0.9	66
0.1	127
17.2	
22.5	
46	
135	
100	

entstehen ebenfalls die volles Gemisch von
 CO + H₂ 1. 676 Nm³ CO + H₂ = 98.500 kg
 2. 203 " " " " = 29.500 kg

aus 1000 Nm³ Wassergas = 1.22. St. 128.000.
 = 148.5 g / Nm³ Restgas
 d.h. in 1. St. = 76 % = 113 g / Nm³ Restgas
 in 2. St. = 24 % = 35.5 "

wobei in der ersten Stufe mit einem Kessel
 1-2. St. gefahren wird und in der 2. Stufe
 nicht gleich bl. kleiner Geschwindigkeit, wie in
 der 1. St. im gesch. Durchgang.

Belastungsverteilung:

- 1. Stufe 1000 Nm³ Harz auf 10 m³ Of
- 2. Stufe 446 Nm³ Gemisch $\frac{202 \cdot 100 \cdot 202}{676} = 3 \text{ m}^3 \text{ Of}$

ad. 1.) $1000 + 2740 = 3740 \text{ Nm}^3 \rightarrow 10 \text{ m}^3 \text{ Of}$
 mit 21.2% CO + 24.6% H₂ = 55.6%
 $2080 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2$

Ko. $13.8/110 = 14.5\%$

Obstg. $15.2 \text{ CO} + 19.2\% \text{ H}_2 = 44\%$
 320

$$\begin{array}{r} 2080 \\ + 1420 \\ \hline 660 \end{array}$$

ad. 2.) 446 Nm³ Gemisch für die 2. Stufe enthält

$17.2\% \text{ CO} + 28.5\% \text{ H}_2 = 45.7\%$

$= 203 \text{ Nm}^3 \text{ CO} + \text{H}_2 \cdot \frac{202 \cdot 100 \cdot 202}{676} = 3 \text{ m}^3 \text{ Of}$

Länge des Ofes = d. 1. Stufe 320 cm

2. Stufe ist 10 m³ Of mit 1470 m³ zu beladen, wobei die Ofenlänge für die 2. Stufe - Of 810 cm sein muss

Oder in der 2. Stufe mit Konzentration 1+2.

$435 \text{ Nm}^3 \text{ Holzgas} + 32.5 \text{ Nm}^3 \text{ CO} = 467.5 \text{ Nm}^3 \text{ Gemisch}$

361	33.5	
0.9	0.8	
0.1	0.1	
15.2	21.2	
29.2	22.2	1:1.29
4.2	4.4	
10.6	12.8	

1.28

1.1

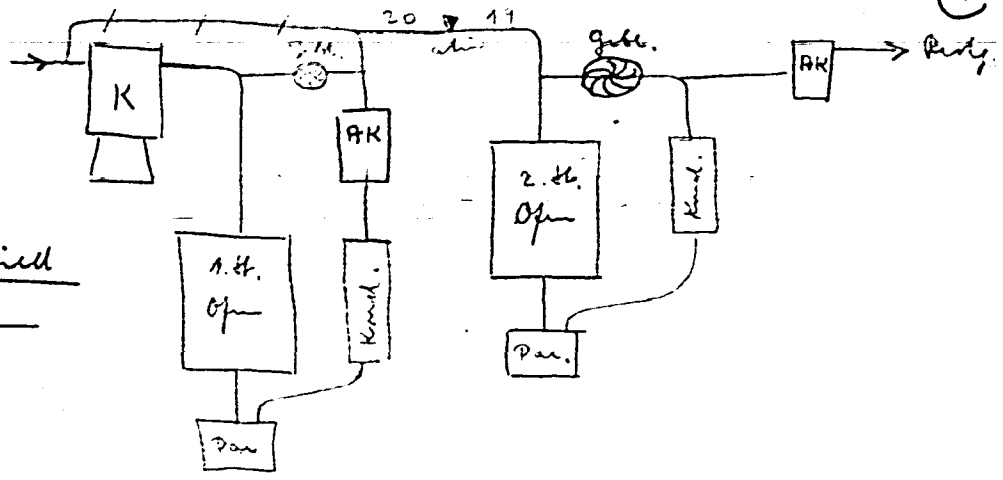
2.1

100% Holzgas
 100% Holzgas, 100% Holzgas

$$\begin{array}{r} 127 \text{ H}_2 \\ 109 \text{ CO} \\ 66 \text{ CO} \\ \hline 43 \text{ CO} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 372 \\ 43 \\ \hline 415 \end{array}$$

4.



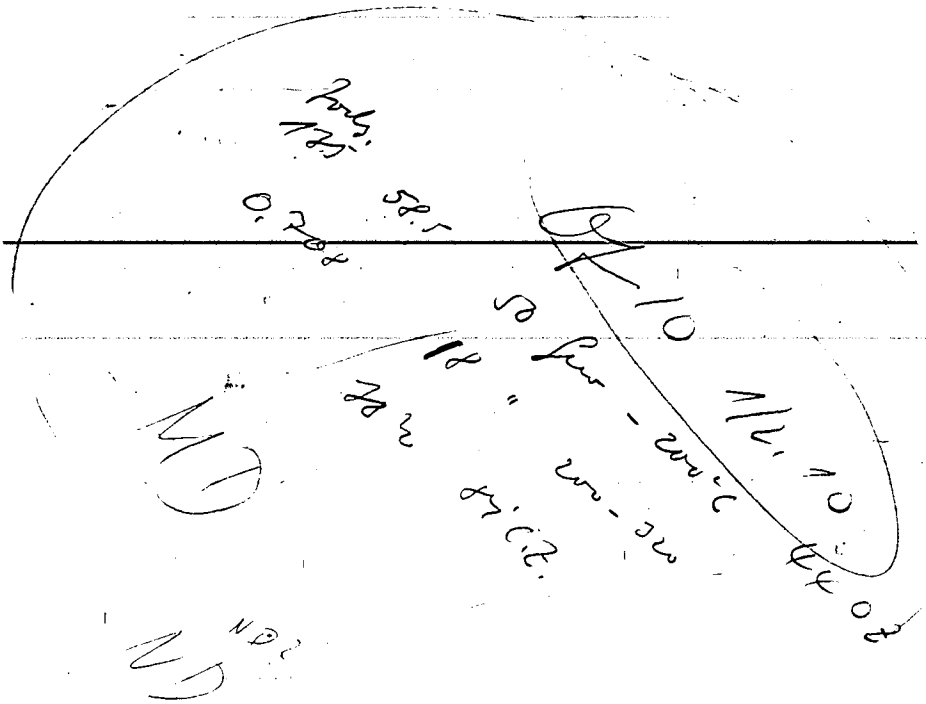
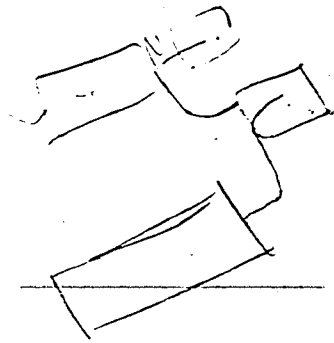
Schaltbild
zu 1

Kontrollierte Fahrweise mit Synthesgas
über 1. Stufe - 2. Stufe - 3. Stufe Rohr.

in geradem Durchgang.

	Co	Fe	Co	Rohr.	
Gas	CO ₂	14	28	36	45
	CO	27	21	15	
	H ₂	53	37.5	29	
	CO : H ₂	1.97	1.65	1.93	
rdstg. Nm ³ /h	1500	750	640		
Kontroll. %	50	14.5	20	69	
Norm-Belastg	~ 1000	200	350		
Notw. Ofen vol.	15 m ³				

[Handwritten signature]



Obh.-Holten, den 17. September 1940.
RCH.Abt.DVA. Hr./Wg.-

Herrn Professor H a r t i n .

Betr.: Zusammensetzung der Produkte aus dem Versuch mit Wassergas
im Kreislauf über Eisen-Füllungskontakt.

In der Zeit vom 29.8. - 10.9.1940 (201. - 459.Betr.-Stunde)
wurden die Produkte von Ofen 11 (7. Füllung) gesammelt und zu
einem Teil an das Labor Dr. V e l d e zur Untersuchung und zu
einem größeren Teil an das Forschungslabor für die Oxo-Synthese
gegeben.

Der Ofen arbeitete in dieser Zeit wie folgt:

Belastung:	1,02 Nm ³ Wassergas/Norm.Vol.
Gasdruck:	19 - 20 atü.
Kreislauf:	1 + 2,7
Temperatur:	im Ø 242 °C (239 - 243 °C)
Kontraktion:	55 %
CO + H ₂ -Umsatz:	77,5 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad:	56,2 %
CO-Umsatz :	80,5 %
CO : H ₂ -Verbr.-Verh.:	1 : 1,16
CO : H ₂ im Wassergas:	1 : 1,28 .

Die Ausbeute an flüssigen Produkten war 114 g/Nm³ Nutzasgas,
sodaß eine Gesamtausbeute im Zweistufenbetrieb bei vollständigem
CO-Umsatz unter Beibehaltung gleichbleibenden CO + H₂-Verfl.-Grades
und CO - H₂-Verbrauchsverhältnisses von
141,5 g flüssige Produkte/Nm³ Nutzasgas
erreicht wird.

Hinsu kommen etwa 15 g Gasöl/Nm³ Nutzasgas, die rd.70 Vol.%
ungesättigte Bestandteile enthalten.

Die Untersuchung der flüssigen Produkte im Labor
Dr. V e l d e sind zu einem Teil abgeschlossen und haben
folgende Ergebnisse gebracht:

Das Gesamtprodukt wurde über die Widmer-Kolonne destilliert, wobei ab 250 °C im Vakuum gearbeitet wurde.

Es teilte sich auf zu

28,0 Gew.-%	- 200 °C	29,0 Gew.-%	(Benzindestillat)
20,4 " "	200 - 320 "	14,2 "	(Öldestillat)
50,5 " "	oberh. 320 "	56,6 "	(Paraffin) v. 320 - 760 "

Das so herausgeschnittene Benzins- und Öldestillat hatte folgende Eigenschaften:

a.) Benzindestillat (- 200 °C siedend):

Siedeanalyse (ASTM)

Siedebeginn	33 °C	Vol.-%
	- 40 "	2,5
	- 60 "	15,0
	- 80 "	27,5
	-100 "	40,5
	-120 "	52,5
	-140 "	65,5
	-160 "	77,0
	-180 "	89,0
	-200 "	94,5
Siedende	212 "	96,0
Verlust		1,5
Siede-Kennziffer	117,4	
Olefine	77,5 Vol.-%	(schwefelsäurelösliche Bestandteile)
Anilinpunkt	27,2	
Spez. Gewicht	0,714	bei 15 °C
Dampfdruck nach Reid	0,70 atü	bei 40 °C
Oktanzahl	47,3	(Research)
Jodzahl	165,5	
Refr.-Zahl	1,4010	

113

B.) Öldestillat (200 - 320 °C siedend):

Siedeanalyse (Engler)

Siedebeginn	°C	Vol.%
202	0	
- 200 "		0
- 210 "		4,0
- 220 "		12,5
- 230 "		29,0
- 240 "		43,4
- 250 "		46,5
- 260 "		67,0
- 270 "		75,0
- 280 "		82,5
- 290 "		88,0
- 300 "		91,5
- 310 "		94,0
- 320 "		96,0
Siedeende	329	97,0
Rückstand		2,0
Siede-Kennziffer	251,3	
Clefine	65,5 Vol.%	(schwefelsäurelösliche Bestandteile)
Spez. Gewicht	0,783	bei 15 °C
Cetan-Zahl	72,0	
Jodzahl	71,0	
Flammpunkt	66 °C	

Diese Daten stimmen im wesentlichen mit unseren Betriebsanalysen überein, nur daß bei uns, scheinbar infolge Cracking, der Anteil an über 320 °C siedend um rd. 6 Gew.% bei der gewöhnlichen Engler-Analyse geringer war.

Ddr.: Hg.

Rührchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Druckversuchsanlage.

Obh.-Holten, den 3. September 1940
RCH.Abt.DVA. Hr./Vg.-

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

In der Anlage finden Sie die gewünschte Aufstellung mit den wichtigsten Daten über die bei uns eingesetzten Eisenkontakte.

In Spalte 2 sind die Ergebnisse des Lurgi-Kontaktes aufgeführt.

Von allen bisher gefahrenen Eisenkontakten heben sich die Versuche

- a) mit dem Fällungskontakt der Lurgi (2. Spalte) ,
 - b) " " reduzierten Luxmassekontakt des F.L.(4.Spalte)
 - und c) " " " Fällungskontakt (mit KOH gefällt)
-
- des F.L. (6. Spalte)

besonders heraus.

Das zuletzt in Spalte 6 aufgeführte Ergebnis wurde bisher in den ersten 13 Tagen des Versuches erzielt. Der Ofen ist z.Zt. noch in Betrieb und wird unter Beibehaltung eines CO + H₂-Umsatzes von rd. 75 % unverändert weitergefahren. Besonders auffallend ist die hohe praktische Ausbeute an flüssigen Produkten und der Anteil an über 320 °C siedend mit 50 Gew.%.

Ddr.: M.

Ergebnisse mit We - Kontakten und Wassergas im Ofen II.

Kontakt	PHLUNGSKONTAKT 100Fe, 30Cu, 50u. mit 1/20n NaOH imprägniert unreduziert mit NaOH gefüllt.	PHLUNGSKONTAKT L - Kontakt 100Fe, 40u, 50a 120 Kgr. reduziert mit KOH gefüllt.	LUXMASSEKONTAKT 100Fe, 50u, 10 Kgr. unreduziert.	LUXMASSEKONTAKT 100Fe, 50u, 10 Kgr. reduziert	PHLUNGSKONTAKT 100Fe, 100u, 50u, 100Fe, 100u, 50u, 100 Kgr. mit NaOH gefüllt	PHLUNGSKONTAKT 100Fe, 100u, 100Fe, 100u, 50u, 100 Kgr. mit KOH gefüllt.
Versuchsdauer	1. Stdn. 145. - 274.	14 + 7	7	1180	131. - 537.	0 - 300
Belastung	6. - 12.			49	17	13
Nm ² /Norm.-Vol.	1,01	1,00 0,96	1,00	1,02	1,00	1,00
Temperatur °C	257,3	257 257	275	253	252 - 255	240
Gasdruck atü	20	20 20	20	20	20	20
Kreislauf	0	1 + 2 1+1,7	1+1,3	1+3	1 + 2,4	1 + 2,7
Kontraktion in %	30	51 45	50	51	50	56
CO + H ₂ i. Wassergas	1,28	1,30 1,27	1,28	1,28	1,27	1,28
CO + H ₂	0,85	1,18 1,15	1,07	1,14	1,14	1,13
Verbrauchverhältnis	45	68 63	74	73	69	75
CO + H ₂ -Umsatz	54	59 55	54	49	52	56
OH ₄ bez. auf CO-Ums.	9,4	8,4 10,7	--	14	12	9
Ausbeute an flü. Prod. g/Nm ³ Nutzgaz	52	101 95	--	98	83	115
Siedelege:	-100 °C					
	-200 "	32 Gew.-% 35 Gew.-%	--	44 Gew.-%	41 Gew.-%	30 Gew.-%
	-320 "	53 " " 55 "	--	65 " "	63 " "	30 " "
	Oberh. 320 "	46 " " 42 "	--	32 " "	35 " "	50 " "
Ölefine:	-200 °C					
	200-320 "	59 Vol.-%	--	61 Vol.-%	77 Vol.-%	70 Vol.-%
		58 " "	--	47 " "	55 " "	--

Kulbchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Hohen.

Auf Anfrage von Dr. Roelen durch Dr. Schenk über den Versuch in Ofen 11 (5. Füllung) mit Luxmasse-Kontakt wurden ihm einige Fragen nachstehend beantwortet.

Zu 1) Nach dem Versuch in Ofen 11 sind praktisch 125 g/Nm³ Nutzgas zu erwarten, mit Gasol vielleicht rd. 140 g.

Zu 2) a) Menge des Endgas.
 Von 1 Nm³ Wassergas bleiben bei einer Kontraktion von 66,2 % 0,338 Nm³ übrig.

b) Mit folgenden Bestandteilen:

CO ₂	52,0
C _m H _n	0,2
O ₂	0,1
CO	0,0
H ₂	15,7
CH ₄	13,6
N ₂	18,4

c) Unterer Heizwert 1566 WE/Nm³.

Zu 3)	CO ₂	68,0
	O ₂	0,1
	CO	38,0
	H ₂	48,6
	CH ₄	0,3
	N ₂	6,2

Die Ausbeute von 125 g flüss. Prod./Nm³ Nutzgas sind ~~aufgrund eines Versuches in Ofen 11 erzielt worden,~~ wobei praktisch der Versuch in I. Stufe 84,5 g/Nm³ Wassergas brachte und unter Annahme gleichbleibenden Verflüssigungsgrades in der II. Stufe für I. u. II. Stufe bis zur vollständigen CO-Aufarbeitung 125 g/Nm³ Wassergas errechnet wird.

Wärmeges über Fe-Kohle am Lippmann
 (2-Kübelstation 1179 fehr) im Ofen 11, 5. Füllung

Parameter	III	VI				
Temp.	253	253				
Kübel	2.9	2.9				
Co: h i. Wagon	1.28	1.28				
Kübelzeit	612 - 756	1023 - 1179				
Kübelzeit tage	6 (31.5)	4 (49)				
φ Kübel	51.4	47.3				
Co-kennzahl	78	74.2				
co-Vage	57	46.7				
h-kennzahl	69.6	66.9				
h-Vage	45.3	52.9				
Co + h kennzahl	73.2	70.2				
co + h Vage	49.3	50.0				
Ch + h auf co + h-z	18.5	20.7				
Co-kennz. auf co + h-z	14.5	17.1				
h-kennz. auf co + h-z	17.7	12.2				
M. Prod. i. New Wagon	84.5	80.7				
M. Prod. i. New Nützgen	97.5	92.0				
co: h-kennz.	1.14	1.15				
Co	6.8	33.0	27.5	6.6	32.5	25.8
+ Ch	-	0.6	0.5	-	0.5	0.4
O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0
Co	38.0	17.2	21.7	38.4	18.8	23.7
h	48.6	30.5	37.8	49.2	31.0	35.0
Ch	0.3	6.3	5.0	0.3	6.8	5.5
N	6.2	12.3	10.4	5.7	10.3	9.6
O ₂	-	1.26	1.24	-	1.17	1.16
Anteil an Gesamt Cinnol	6.8			16.9		
Σ	-			21.5		
				24.4		

} pro New Nützgen

I. Stufe 1000 m³ Wärmegase (I) 84.5 kg
 CO: H₂ i. W_g 1.28
 CO: H₂ i. P_g 1.78

1000 m³ Wärmegase : 84.500 g
 486 m³ Reduzen

CO	H ₂	
172.2	30.57	i. P _g
83.5	148	m ³ P _g
<u>46.5</u>		
130.0	<u>148</u>	m ³ i. P _g I
278 m ³ CO + H ₂		

Reduzen	CO	H ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-2	
	33.0	0.6	0.1	17.2	30.5	6.3	12.3	1.26	(486 m ³)
Reduzen + CO	30.1	0.6	0.1	24.4	27.8	5.8	11.2	-	(532.5)
Wärmegase	CO	340			H ₂	486			
	CO + H ₂	866							

Nach Merkblatt III erhält man bei 73,2% CO + H₂-Menge 84.5 g / Nm³ Wärmegase

d. h. an 866 - 233 = 633 m³ CO + H₂ erhält man 84.5 kg

an 1 m³ CO + H₂ = 0.135 kg

und an 278 m³ CO + H₂ = 37.1 kg

an 633 + 278 = 911 m³ CO + H₂ = 124.6 kg flüssige Prod.

Wärmegase (orig)	CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
	6.2	0.1	38.0	48.6	0.3	6.2	(1000 m ³) 20
Wärmegase (flüssig)	6.5	0.1	<u>40.8</u>	<u>46.4</u>	0.3	5.9	(1046.5) 70
			1.14				

An Wärmegase (flüssig) erhält man mit 1046.5 m³ : 124.6 kg

höchstens = 116.2 g / Nm³ Wärmegase (flüssig) (mit 12.8% Feuchte)
 = 133.5 g / Nm³ Feuchte

(1. Stufe 92.7 g + 2. Stufe 40.8 g = Σ 133.5 g / Nm³
 Näh. - bzw. 2400

Siedelapp. des flüssig. Prod.

Siede Temp.:

- 200 °C	43.6	gms	48	Vol %
von - 320 °C	21.4	"	23	"
> 320 °C	35.0	"	29	"
Kepfen: - 200 °C	61.2	Vol %		
200 - 320 °C	46.6	"		

Kohlen, 5.8.70

Hy

Ofen 11:

Einfache Rohre ohne Kannelierbleche
100%ig warmbehandelt.

Zahl der Rohre:	267	Stk
Länge:	308	mm
i. Ø:	14	mm
a. Ø:	20	mm
Rohrwandstärke:	3	mm
Rohrgewicht:	1.54	mm ²

$$Q = \frac{Q}{V} = \frac{2500}{\pi r^2 L} = \frac{2}{\pi} = \frac{2}{\pi} = 0.286 \text{ m}^3/\text{Liter}$$

Summe der Längen aller Rohre im Ofen
3.08 · 267 = 822 m

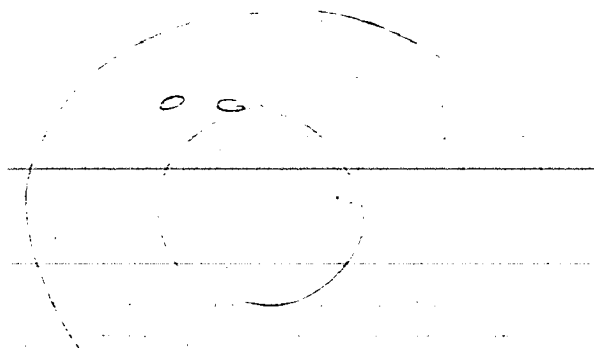
für einen Großofen wären somit notwendig
822 × 79 = 65000 m = 65 km

Plan der neuen Lamellen
von Kammersystem

Annahme: 602 x
mit 57 Lamellen werden von 1.6 mm

$$602 - 87.5 = 514.5 : 52 = \underline{\underline{10 \text{ mm}}}$$

Abstand von Lamelle zur Lamelle



Wärmeges über Fe-Kontakt aus Liechmann
(8 - Versuchsdaten 1179 Stk.)

Periode	III			VI		
Temp.	2,55			2,53		
Kreislauf	2,9			2,9		
80: H ₂ im W-gas	1,38			1,38		
Versuchszeit	612 - 756			1083 - 1179		
Versuchsdauer	6 (31,5)			4 (7,9)		
φ Kont.	51,4			47,3		
CO-Konzent.	78			74,2		
CO-Verfl.°	54			46,7		
H ₂ -Konzent.	69,6			66,9		
H ₂ Verfl.°	45,3			52,9		
80 + H ₂ - konzent.	73,2			70,2		
80 + H ₂ verfl.°	49,3			50,0		
8H ₄ Log. auf 80 + H ₂ Konzent.	18,5			20,7		
8H ₄ Log. auf 80 + H ₂ Konzent.	14,5			17,1		
H ₂ O Log. auf 80 + H ₂ Konzent.	17,7			12,3		
H ₂ Prozd. 9/1000 W-gas	84,5			80,7		
H ₂ Prozd. 9/1000 K ₂ gas	97,5			92,0		
80 + H ₂ verfl.	6,8	11,4	27,5	6,6	11,5	35,8
CO	—	3,0	0,5	—	3,5	0,4
O ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
H ₂	36,0	17,3	21,7	38,4	18,1	23,7
8H ₄	48,6	20,5	24,8	49,3	24,8	35,0
H ₂	0,3	6,3	5,0	0,3	6,8	5,5
H ₂	6,2	13,3	10,4	5,4	10,3	9,6
6-3	—	1,26	1,24	—	1,12	1,16

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Obh.-Holten, den 11. September 1940.
RCH:Abt.DVA: Hr./Wg.-

Druckversuchsanlage.

Herrn Professor M a r t i n .

In der Anlage überreichen wir das bei uns erzielte
Versuchsergebnis mit dem im Forschungslabor hergestellten
Eisen-Fällungskontakt (mit NaOH gefällt).

Ddr: A.,
Hg.

Wassergas-Kreislauf mit NaOH-gefülltem Eisenkontakt
in Ofen 11.

- 1.) Bei diesem Versuch war ein mit NaOH gefüllter, im Forschungs-labor angefertigter Eisenkontakt von folgender Zusammensetzung eingefüllt:

100 Fe, 10 Ca, 5 Cu, 100 Kgr.

Der Zweck des Versuches war,

- einen Vergleich mit dem vorher, im gleichen Ofen betriebenen Versuch mit Luxmassekontakt zu ziehen und
- den Einfluß der Höhe des Kreislaufes bei Eisenkontakt in Bezug auf das Aufarbeitungsverhältnis und ^{die} Zusammensetzung der Produkte festzustellen.

2.) Versuchsergebnisse:

Der Ofen wurde bei 185 °C mit Wassergas bei einem Kreislauf 1 + 2,5 in Betrieb genommen. Das Aufheizen ging von hier ab nach beiliegendem Kurvenblatt D.V.A.Nr. 75 vor sich. Aus der Stickstoffkontraktion und der CO₂-Bildung ist ein sehr gleichmäßiges, allmähliches Ansteigen der Aufarbeitung während des Anfahrens ersichtlich. Bei der sehr niedrigen Temperatur von 225 °C erzielte der Ofen schon einen CO + H₂-Umsatz von 70 %, der während der späteren Versuchszeit, zunächst durch schnelles Erhöhen der Temperatur bis auf 252 °C, dann aber allmähliches Steigern bis auf 255 °C und schließlich bei dieser Temperatur konstant blieb.

Bei diesem Versuch konnten die Ergebnisse der 5. Füllung (Luxmasse-Kontakt), wie aus der folgenden Gegenüberstellung ersichtlich, nicht erreicht werden.

	5. Füllung	6. Füllung
Betriebszeit	49 Tage	17 Tage
Kreislauf	1 + 2,9	1 + 2,4
Temperatur °C	253	252 - 255
CO + H ₂ -Umsatz	73,2 %	69,0 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad analyt.	49,3 %	52,3 %
g fl.Prod./Nm ³ Nutzgas	97,5	82,5

Im zweiten Versuchsabschnitt wurde der Kreislauf auf 1 + 3,1 erhöht. Bei gleicher Temperatur (255 °C) zeigte sich kein wesentlicher Unterschied im CO + H₂-Umsatz. (Vergl. hierzu beiliegende Prod. Ber.) Der Rückgang des Verflüssigungsgrades, wodurch die Ausbeute auch abfiel, ist wohl eher eine Alterungserscheinung des Kontaktes, als durch ^{den} erhöhten Kreislauf bedingt. Das Verbrauchsverhältnis wurde bei Erhöhung des Kreislaufes günstiger und stieg von 1,14 auf 1,22 im Mittel.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der flüssigen Produkte ergab die Engleranalyse folgendes Bild:

	Ges. Prod. Krslf. 1 + 2,4	Ges. Prod. Krslf. 1 + 3,1
Siedebeginn	40 °C	40 °C
- 100 °C	19,7 Vol.-%	22,2 Vol.-%
- 200 "	45,0 "	47,3 "
- 320 "	66,5 "	70,6 "

Der erhöhte Kreislauf brachte demnach also keine wesentliche Verschiebung der Siedelage. Vielmehr konnte durch Erhöhung des Kreislaufes der Gehalt an Schwefelsäurelöslichen im Öl beträchtlich gesteigert werden, während im Benzin keine Veränderung eintrat:

	Krslf. 1 + 2,4	Krslf. 1 + 3,1
Benzin - 200 °C	77 Vol.-%	76 Vol.-%
Mittelöl 200 - 320 "	55 "	73 "

3.) Aus den Versuchsergebnissen geht somit hervor, daß

- der mit NaOH gefüllte Kontakt in keiner Weise die mit dem Luxmasse-Kontakt erzielten Ergebnisse brachte und
- eine Erhöhung des Kreislaufes, wie schon bei Eisenkontakten oft erkannt werden konnte, ein höheres Verbrauchsverhältnis und eine höhere Olefinbildung bewirkte.

Der Versuch mußte, bevor einzelne Abschnitte mit noch höherem Kreislauf gefahren werden konnten, vorseitig abgestellt werden, da das Forschungslabor inzwischen einen gleichen, jedoch mit KOH gefüllten Kontakt hergestellt hatte, der in Ofen 11 untersucht werden sollte, sodaß über den Einfluß des Kreislaufes in Bezug auf Umsatz, Vergasung u.s.w. z.Zt. noch keine endgültigen Ergebnisse vorliegen.



Druckversuchsanlage					Produktionsbericht vom 27.6.-14.7. 1940						
Ofen-Nr. 11					Betriebsstunden 107 - 537 = 18 Tage						
Füllung: 6.					Gasdruck 10,8 atü						
Co-Fe-Inhalt kg					Temperatur atü 252 °C = 259						
W-Gas 304 Nm ³ /24 Stdn.					Restgas 149 Nm ³ /24 Stdn.						
" " " " Nm ³ /h					" " " " Nm ³ /h						
" " " " Nm ³ /h					Kreislaufgas 730 Nm ³ /24 Stdn.						
" " " " Nm ³ /h					Kreislauf 1 + 2,4						
Belastung Nm ³ /kg.h					Nm ³ /Norm.-Vol. h						
Analysen:	CO ₂	C _p H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	- C-Z	N ₂ -F	Litergewicht	
Sygas	6,5	-	0,1	38,4	48,6	0,3	6,1	-	5,91	-	
Restgas	28,4	0,9	0,1	21,0	33,7	4,1	12,8	1,12	11,72	-	
Kraufgas	22,3	0,7	0,1	25,8	37,8	3,0	10,5	1,10	10,23	-	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,0 %					Kontraktion nach Menge 49,7 %						
H ₂ :CO im Sygas 1,27					" " N ₂ 51,0 %						
H ₂ :CO im Restgas 1,60					" " CO ₂ %						
Verbrauch von H ₂ :CO 1,14					Durchschnittliche Kontraktion 50,4 %						
	%CO			%H ₂			%CO+H ₂				
umgesetzt	72,9			65,7			69,0				
verflüssigt	44,5			29,2			36,0				
Verfl.-Grad A	61,1			44,5			52,3				
" " P	40,6			 			 				
CH ₄ + C _m H _n 11,8					CO ₂ 28,1 bezogen auf CO-Umsatz						
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch kg %						SB °C					
Öl-Kondensat " %						- 100° %					
A-K-Benzin " %						- 200° %					
Flüssige Prod. " %						- 320° %					
Sywasser kg = X flüss. Produkte						Olefine Vol. %					
						- 200° ; 200-320° 					
Ausbeute											
Flüssige Prod.		71,8	g/Nm ³ Sygas		82,5	g/Nm ³ Nutzgas		g/Nm ³ Idealgas			
Gasol		11,1	" " "		12,8	" " "		" " "			
Gesamt-Produkt		 	" " "		 	" " "		" " "			
Sywasser		82,4	" " "		94,7	" " "		" " "			
Bemerkungen:											
Ofen 11 enthält mit NaOH gefüllten Eisenkontakt.											
1. Versuchsabschnitt Kreislauf 1 + 2,4											

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 15. - 22.7.1940								
Ofen-Nr. 11		Betriebsstunden 537 - 739 = 8 Tage								
Füllung: 6.2		Gasdruck 18,7 atü								
Co-Fe-Inhalt: kg		Temperatur atü 255°C								
W-Gas 298 Nm ³ /24 Stdn.		Restgas 144 Nm ³ /24 Stdn.								
" " " " " "		" " " " " "								
" " " " " "		Kreislaufgas 919 Nm ³ /24 Stdn.								
" " " " " "		Kreislauf 1+3,1								
Belastung: Nm ³ /kg.h		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	7,2	—	0,1	37,3	48,7	0,3	6,4	—	6,23	—
Restgas	28,9	1,4	0,0	20,1	31,2	5,2	13,2	1,18	13,11	—
Kreislaufgas	25,4	1,3	0,0	22,8	34,0	4,2	12,3	1,17	12,22	—
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,0	%			Kontraktion nach Menge 51,7		%				
H ₂ :CO im Sygas 1,30				" " N ₂ 52,5		%				
H ₂ :CO im Restgas 1,55				" " CO ₂ —		%				
Verbrauch von H ₂ :CO 1,22				Durchschnittliche Kontraktion 52,1		%				
umgesetzt	%CO		%H ₂		%CO+H ₂					
verflüssigt	74,3		69,3		71,4					
Verfl.-Grad A	43,9		25,7		33,6					
" " P	59,2		37,1		47,1					
" " P	39,3									
CH ₄ + C _m H _n 16,6	CO ₂ 24,2	bezogen auf CO-Umsatz								
Produkte		Gesamtprodukt								
Paraffingatsch	kg	%	58	°C						
Ol-Kondensat	"	%	— 100°	%						
A.-K. Benzin	"	%	— 200°	%						
Flüssige Prod.	"	100%	— 320°	%						
Sywasser	kg =	X flüss. Produkte	Olefine	Vol. %						
			— 200°	, 200 - 320°						
Ausbeute										
Flüssige Prod.	68,8	g/Nm ³ Sygas	79,0	g/Nm ³ Nutzgas						
Gasol	8,0	" "	9,2	" "						
Gesamt-Produkt	" "	" "	" "	" "						
Sywasser	93,3	" "	107,2	" "						
Bemerkungen:		Ofen enthält mit NaOH gefüllten Eisenkontakt.								
		2. Versuchsabschnitt Kreislauf 1+3,1								

D.V.A. Nr. 75.

Anfahrerbild vor Ofen II
(b. Füllung)



14.9.60 PZ

Ruhemühle Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Obh.-Holten, den 11. September 1940.
ROH.Abt.DVA. Hr./Wg.-

Druckversuchsanlage.

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

In der Anlage befindet sich eine Zusammenstellung der bisher in unserer Anlage durchgeführten Versuche mit Eisenkontakten. Herr Pfetsing, der in der Hauptsache die Eisenversuche durchgeführt hat und in Kürze zum Militärdienst eingezogen wird, hat hierin seine allgemeinen Beobachtungen niedergeschrieben. Obwohl s.Zt. die Anzahl der durchgeführten Versuche noch gering ist und sich vielleicht im Laufe weiterer Versuche noch neue Gesichtspunkte ergeben, so erscheint es doch zweckmäßig, die bisher gemachten Erfahrungen als Leitfäden für weitere Versuche festzuhalten.

Ddr.: M.

Druckversuchsanlage.

Allgemeine Bemerkungen über die bisherigen Versuche
mit Eisenkontakten.

Bisher wurden in der Druckversuchsanlage 6 Versuche mit Eisenkontakten verschiedener Zusammensetzung und verschiedener Herstellungsweisen durchgeführt. Bei diesen Versuchen zeichneten sich gewisse Gesetzmäßigkeiten ab, deren weitere Verfolgung als Leitlinien von Interesse erscheint. Allerdings erlaubt die Verschiedenartigkeit der Versuche noch keine bestimmten Aussagen. Trotzdem soll in folgenden der Versuch gemacht werden, das, was sich bisher andeutete, nach einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen und gewisse Regeln abzuleiten. Es seien daher in der Hauptsache folgende Punkte herausgestellt:

- 1.) Gegenüberstellung der bisherigen Ergebnisse.
 - 2.) Frage der Vorreduktion.
 - 3.) Kieselgurgehalt und Kreislauf.
 - 4.) Zusammensetzung und Olefingehalt der Produkte.
- 1.) Tafel 1 zeigt die wichtigsten Daten der bisher durchgeführten Versuche mit Eisenkontakten, wobei einige Kontakte noch unter verschiedenen Versuchsbedingungen betrieben wurden. Die bisher günstigsten Ergebnisse konnten mit dem mit KOH gefüllten unter Abschn. 6 angeführten Kontakt erzielt werden.
-
- 2.) Von den angeführten Kontakten wurden 2 unreduziert eingefüllt; mit beiden konnten keine eindeutigen Resultate erzielt werden. Der erste, ein Fällungskontakt mit 100 Fe, 30 Ca, 5 Cu (Abschn.1) wurde nach Angabe des Forschungslabors folgendermaßen angefahren: Kreislauf 1 + 2,8, Wassergas, 2,7 atü, innerhalb 30 Stdn. auf 250 °C aufgeheizt. Der zweite unreduzierte Kontakt war ein Luxmasse-Kontakt gleicher Zusammensetzung wie der der 4. Füllung. Das Anfahren ging derart vor sich, daß der Kontakt bei 170 °C mit Wassergas im geraden Durchgang bei rd. 2,5 facher Belastung in Betrieb genommen wurde. Die Temperatur wurde dann in 32 Betriebsstunden auf 245 °C erhöht. Nach 6-stündigem Fahren bei

bei 245 °C wurde er auf einen Kreislauf 1 + 1,5 gebracht und hiermit wieder 6 Stdn. betrieben. Dann wurde bei gleichem Kreislauf die Temperatur auf 230 °C erniedrigt und der Druck innerhalb 1 Stunde auf 20 atü erhöht. Der Kontakt konnte in der anschließenden Betriebszeit zwar ungefähr die Ergebnisse der 4. Füllung (red. Lummase-Kontakt) erreichen, die Betriebstemperatur lag jedoch mit 275 °C außerordentlich hoch.

Die Ergebnisse dieser beiden Versuche dürfen jedoch in keiner Weise ein Grund dafür sein, einen unreduzierten Kontakt nicht mehr einzufüllen. Es wäre vielleicht ein Weg zur Reduktion des Kontaktes im Ofen dadurch gegeben, daß bei einem (s.Zt.) normalen Kreislauf von 1 + 2,5 der Ofen auf 50 - 60 % CO + H₂-Umsatz drucklos mit Wassergas angefahren wird. Bei Nachlassen des Umsatzes müßte dann, ohne Veränderung der Temperatur, der Druck stufenweise erhöht werden, wobei der Umsatz von 50 - 60 % dann wahrscheinlich wieder gehalten werden kann. Erst nach Erreichung des Betriebsdruckes kann dann die Temperatur weiter gesteigert werden.

- 3.) Bei der Betrachtung des Kieselgurgehaltes, der Höhe des Kreislaufes und des Verbrauchsverhältnisses ergibt sich ein sehr aufschlußreiches Bild. So konnte in allen Fällen festgestellt werden, daß ein höherer Kieselgurgehalt des Kontaktes, sowie ein höherer Kreislauf, bzw. ein Kreislauf überhaupt, stets ein höheres Verbrauchsverhältnis mit sich brachten. Diese Erscheinung ist für die Aufarbeitung des Wassergases außerordentlich wichtig. Um erstens einstufig eine hohe Aufarbeitung zu erzielen ist es Voraussetzung, ein dem H₂ : CO-Verhältnis im Wassergas angekürztes Verbrauchsverhältnis zu erzielen; ebenso trifft dieses für den Zweistufenbetrieb mit Eisenkontakt. Will man andererseits als Katalysator in der zweiten Stufe einen Kobalt-Kontakt verwenden, so muß, um ein entsprechendes, für den Co - Kontakt geeignetes, H₂ : CO-Verhältnis in Sygas II zu erhalten, das Verbrauchsverhältnis in der ersten Stufe, je nach Höhe der Aufarbeitung und dem H₂ : CO-Verhältnis im Wgas, verschieden sein. Es muß bei den verschiedenen H₂ : CO-Verhältnissen im Wgas jeweils die aus der Kurve D.V.A. Nr. 69 (Bericht über die ideale Gasaufarbeitung bei der Benzinsynthese vom 23.4.40) ersichtliche Menge

Menge CO_2 , bezogen auf das in Wgas vorhandene CO, in der ersten Stufe gebildet werden, um das für die zweite Stufe geeignete Gas zu erhalten.

Liegt z.B. ein Wgas mit 38,0 % CO und 48,5 % H_2 ($\text{H}_2 : \text{CO} = 1,26$) vor, so muß nach der Kurve die CO_2 -Bildung 24 % vom eingesetzten CO betragen. Für einen CO + H_2 -Umsatz von 75 % beträgt die CO_2 -Bildung dann 28,7 % vom ungesetzten CO; das sich hierbei einstellende Verbrauchsverhältnis beträgt 1,08, das $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verhältnis in Sygas dann 1,96. Es muß also in der ersten Stufe

1.) eine Umsetzung derart vorgehen, daß eine Verflüssigung unter Beibehaltung der in der Kurve angegebenen CO_2 - und dementsprechend auch H_2O -Bildung, bezogen auf das hierfür ungesetzte CO erzielt wird,

u. 2.) darüber hinaus eine Konvertierung stattfinden, die ein Restgas von einem $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verhältnis 2 : 1 liefert.

Unter der Annahme, daß bei einem Eisenkontakt primär die Reaktion



eingehalten wird, und dann erst das hierbei gebildete Wasser mit dem CO zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ konvertiert, muß die Berührungsmöglichkeit des Wasser-CO-Gemisches mit dem Fe des Kontaktes gesteuert werden, um ein beliebiges Verbrauchsverhältnis erzielen zu können. Als Steuermöglichkeiten seien folgende angeführt:

- 1.) Verschiedene Kieselgurhalte des Kontaktes,
- 2.) Kreislauf in verschiedener Höhe,
- 3.) Ofenlänge.

Bisher konnten folgende Beobachtungen gemacht werden, die die angegebenen Punkte bestätigen:

- 1.) Wie Tafel 1 zeigt, konnte mit steigendem Kieselgur-gehalt des Kontaktes eine Erhöhung des Verbrauchsverhältnisses erzielt werden.
- 2.) Durch Erhöhung des Kreislaufes stieg das Verbrauchsverhältnis ebenfalls an. (Tafel 1)
- 3.) Der im Labor, d.h. im kurzen Ofen betriebene Kontakt zeigte bei gleichem Kreislauf und auch gleichem Umsatz nach Angaben des P.L. ein höheres Verbrauchsverhältnis. Es ist hier die Berührungsmöglichkeit des $\text{CO-H}_2\text{O}$ -Gemisches mit dem Fe nicht

nicht so groß wie in dem längeren, halbertechnischen
Versuchssofen.

- 4.) Bei den bisher durchgeführten Versuchen konnten durch Veränderung des Kreislaufes nur ganz geringe Verschiebungen in der Siedelage festgestellt werden. Während der Kontakt der Lurgi und der mit KOH gefüllte Kontakt des F.L. ein sehr paraffinreiches Produkt brachten, sind die Siedelagen der Produkte aus den anderen bisher durchgeführten Versuchen ziemlich gleich. Erwähnenswert ist noch, daß in bisher allen Versuchen der Mittelölanteil im Produkt im β 21 % betrug. Selbst bei der Fahrweise von "unten nach oben," die mit dem Luxmasse-Kontakt durchgeführt wurde, wobei ein sehr leichtes Produkt entstand, betrug der Mittelölanteil kaum mehr. (Vergl. nachstehende Tabelle.)

	- 200° Gew.%	200-320° Gew.%	>320° Gew.%	Vol.-% -200°	Olefine 200-320°	Krauf.
Fällungskontakt der Lurgi	31,7	20,7	46,3	—	—	1 + 1,9
Luxmassekontakt des F.L.	42,0	22,2	35,1	46	38	1 + 1,5
	43,6	21,4	31,8	61	47	1 + 2,9
Fahrweise von "unten n. oben"	51,8	22,8	20,6	63	46	1 + 2,8
Fällungskontakt des F.L. mit NaOH gefüllt	40,7	21,2	34,7	77	55	1 + 2,4
	43,5	23,0	31,2	76	73	1 + 3,1
Fällungskontakt des F.L. mit KOH gefüllt.	28,5	21,2	47,7	74	73	1 + 2,7

Eine Erhöhung des Kreislaufes brachte aber bisher in jedem Falle, wie auch von der Wgas-Synthese mit Co-Kontakten bekannt, einen Anstieg des Olefingehaltes im Produkt.

Die schlechthin als Olefine bezeichneten Bestandteile im Produkt bei Eisenkontakten bestehen nach dem, was vermutet werden kann, zu einem gewissen Teil aus sauerstoffhaltigen Produkten. Es darf daher wohl mit Bestimmtheit angenommen werden, daß die Gründe für die erhöhte Bildung dieser Produkte bei Eisenkontakten folgende sind:

- 1.) Der erhöhte CO - Gehalt bei Betrieb mit Wgas.

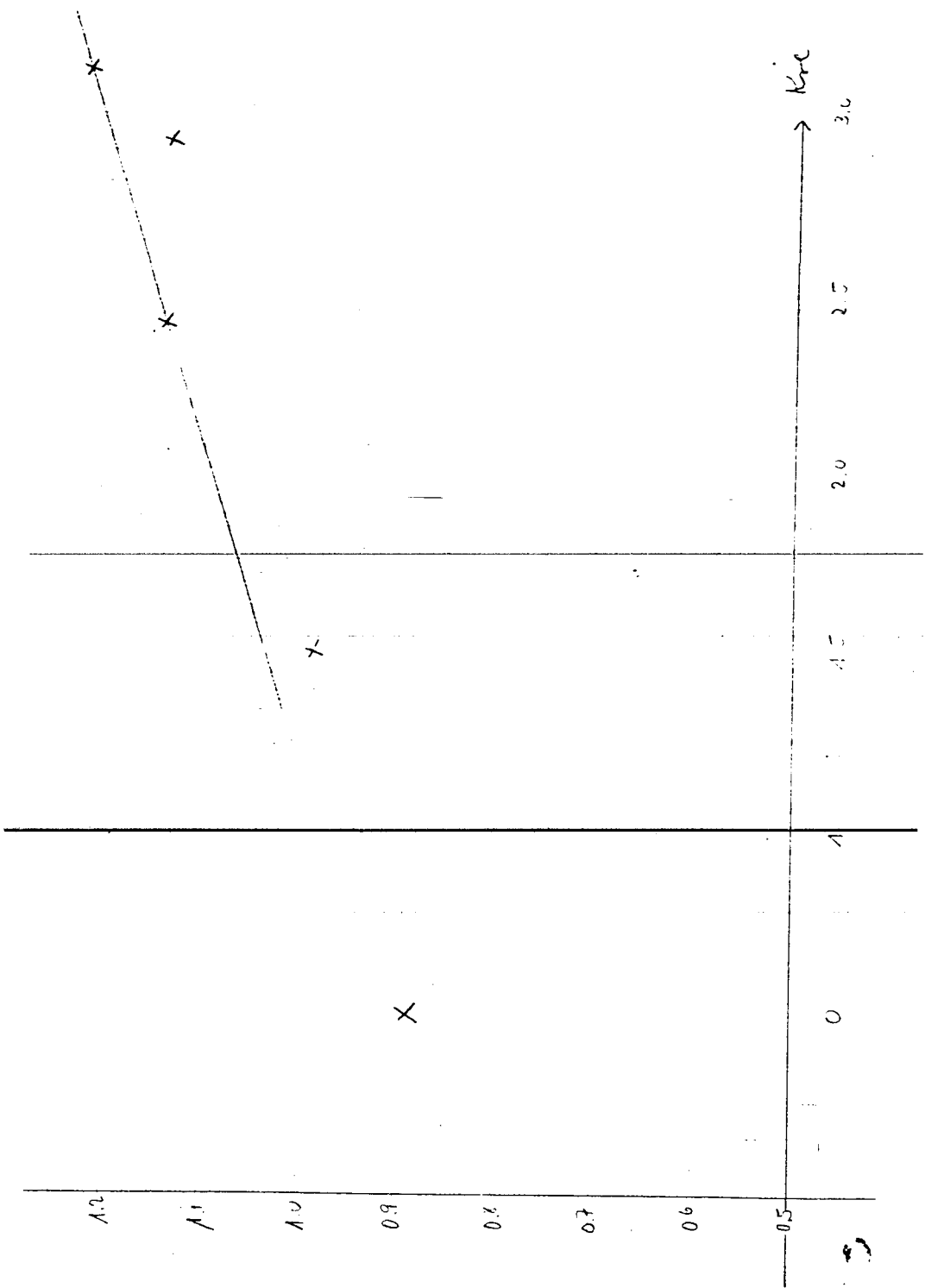
- 2.) Der höhere Synthesedruck
und 3.) ist vielleicht auch die erhöhte CO_2 -Bildung bei
Fe-Kontakten mit der Bildung dieser sauerstoffhaltigen
Produkte in Einklang zu bringen.

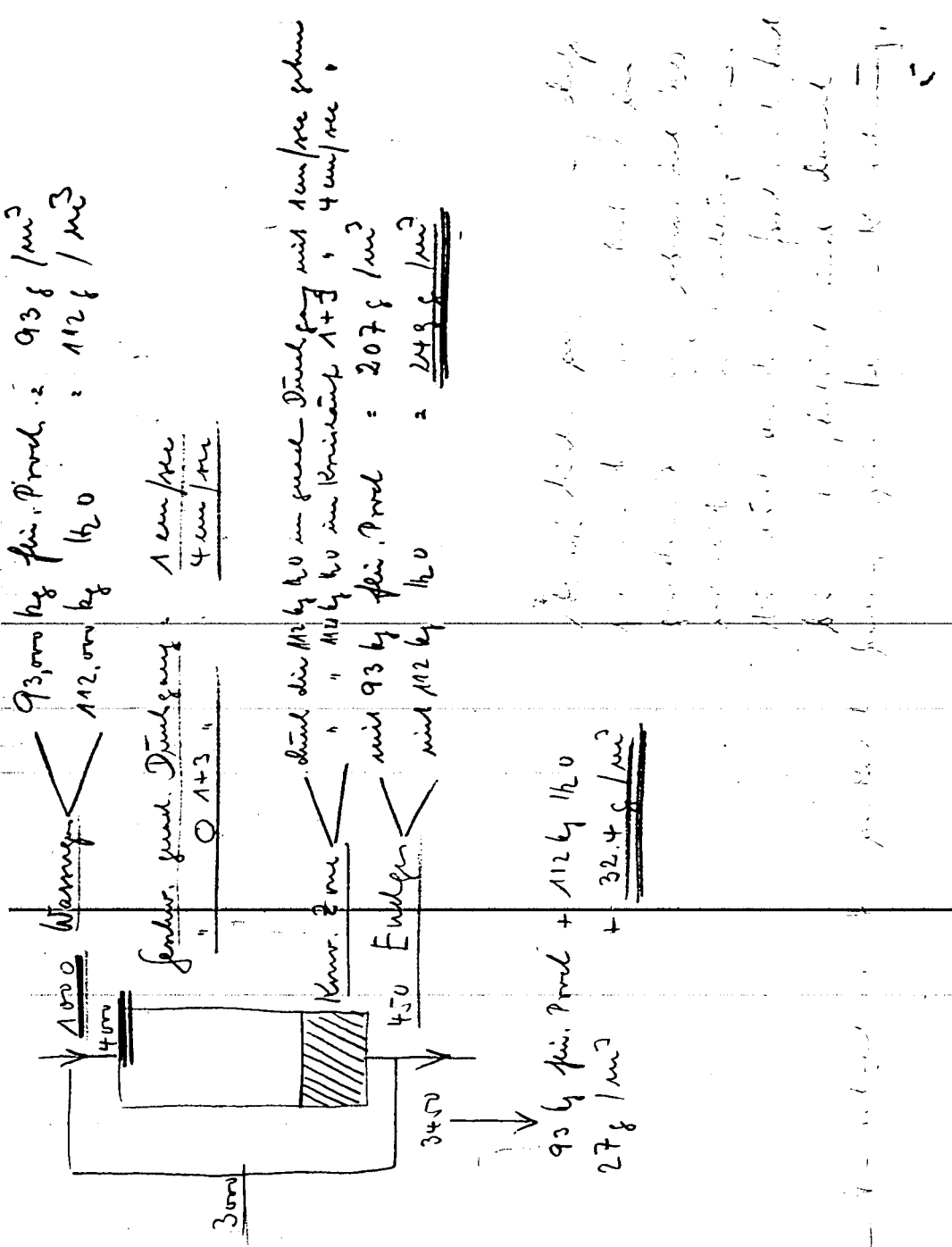
[Handwritten signatures]

D. V.A. Nr.	Bisherige Versuche mit Eisenkontakten in Ofen Nr.	Kontaktzusammensetzung				Krsf + Temp.	Kontnr.	CO + H ₂		Verbr. Verh.	gfl. Prod./Nm ³ H ₂ gas	Tage/1.
		100 Fe, 30 Cu, 5 Cu, unreduziert.	100 Fe, 4 Cu, 5 Cu, 120 Kgr	(Lurgi-Kontakt)	100 Fe, 5 Cu, 10 Kgr unred. (Luzmass-Kontakt)			100 Fe, 5 Cu, 10 Kgr	Ums.			
1		100 Fe, 30 Cu, 5 Cu, unreduziert.			—	25%	30%	45%	54%	1:0,65	—	
2		100 Fe, 4 Cu, 5 Cu, 120 Kgr (Lurgi-Kontakt)			1,9	25%	51	68	59	1:1,18	100,5	
3		100 Fe, 5 Cu, 10 Kgr unred. (Luzmass-Kontakt)			1,8	25%	45	63	55	1:1,15	95,4	
4		100 Fe, 5 Cu, 10 Kgr gleicher Kontakt wie unter 3, jedoch reduziert			1,3	27,5%	50	74	54	1:1,07	—	
5		100 Fe, 10 Cu, 5 Cu, 100 Kgr mit Na OH gefällt			—	25,3%	45	68	48	1:0,69	69,5	
6		100 Fe, 10 Cu, 5 Cu, 100 Kgr mit KOH gefällt			1,5	25,2%	48	69	51	1:0,99	87,3	
					2,9	25,3%	51	73	49	1:1,14	97,5	
					2,4	25,5%	50	69	52	1:1,14	82,5	
					3,1	25,5%	52	71	47	1:1,22	79,0	
					2,7	24%	56	76	57	1:1,09	109,0	

* Diese Zahlen stammen aus dem Versuchsschritt vom 3/4. 9. 40. des z. Zt. nach laufenden Versuches.

10. 9. 40. 77





93,000 kg fein. Prod. = 93 g / m³
 112,000 kg H₂O = 112 g / m³

1 cm/sec
 4 cm/sec

fein. Staubgang
 " 1+3 "

dunkel die 112 kg H₂O im feinen Staubgang mit 1 cm/sec gehen
 " 112 kg H₂O im Krümmungs 1+3, 4 cm/sec
 fein. Prod. = 207 g / m³
 = 249 g / m³

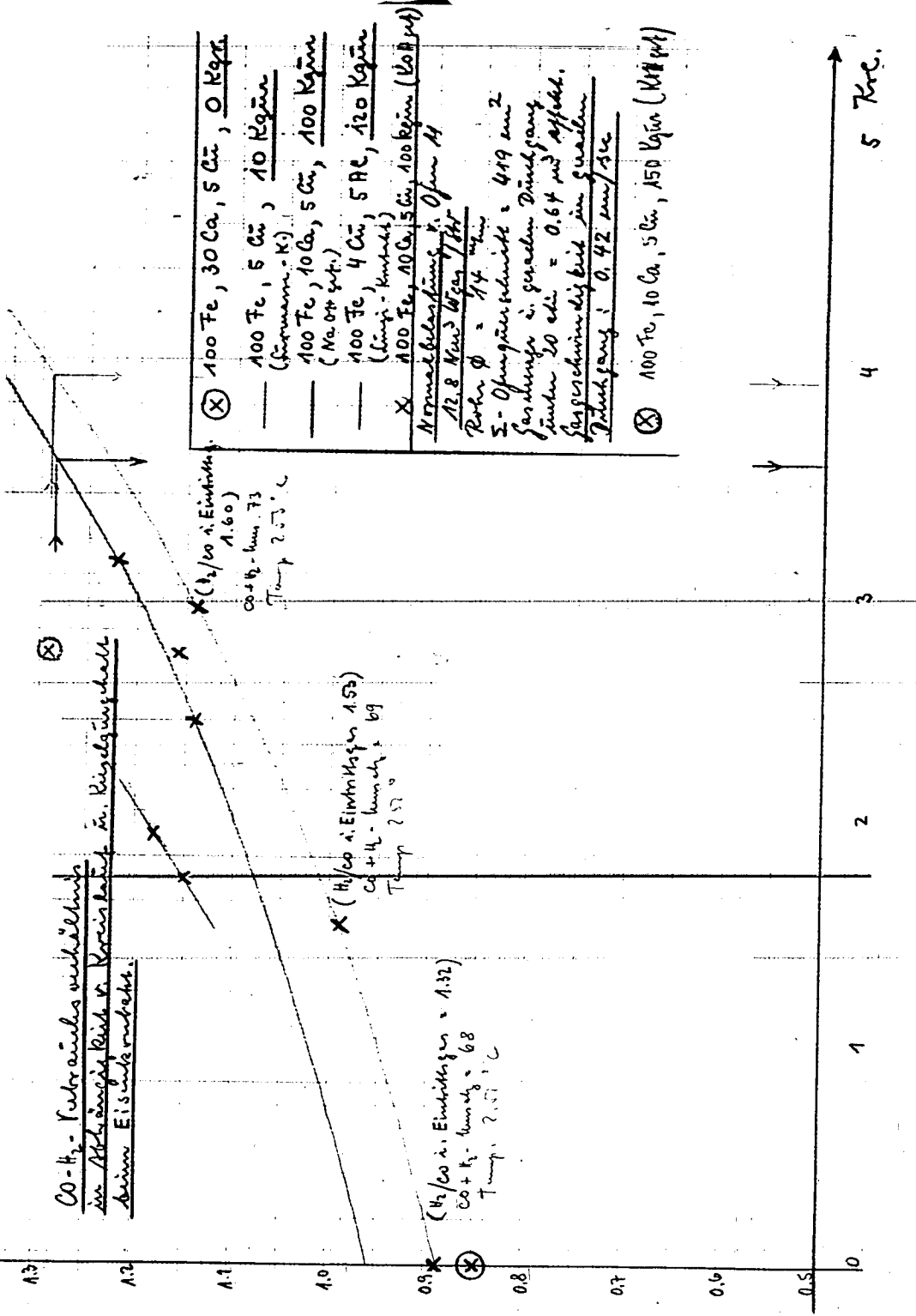
93 kg fein. Prod + 112 kg H₂O
 + 32.4 g / m³
 = 27 g / m³

Die im feinen Staubgang mit 1 cm/sec gehen
 112 kg H₂O im Krümmungs 1+3
 112 kg H₂O im feinen Staubgang mit 1 cm/sec gehen
 112 kg H₂O im Krümmungs 1+3
 112 kg H₂O im feinen Staubgang mit 1 cm/sec gehen
 112 kg H₂O im Krümmungs 1+3

Diagramm 4 - 1000

Tuber-Verh.

CO-H₂-Tuberanteil verhältnismäßig
zur Abhängigkeit des v. Kreislaufes im
dem Eisenerzmaterial.

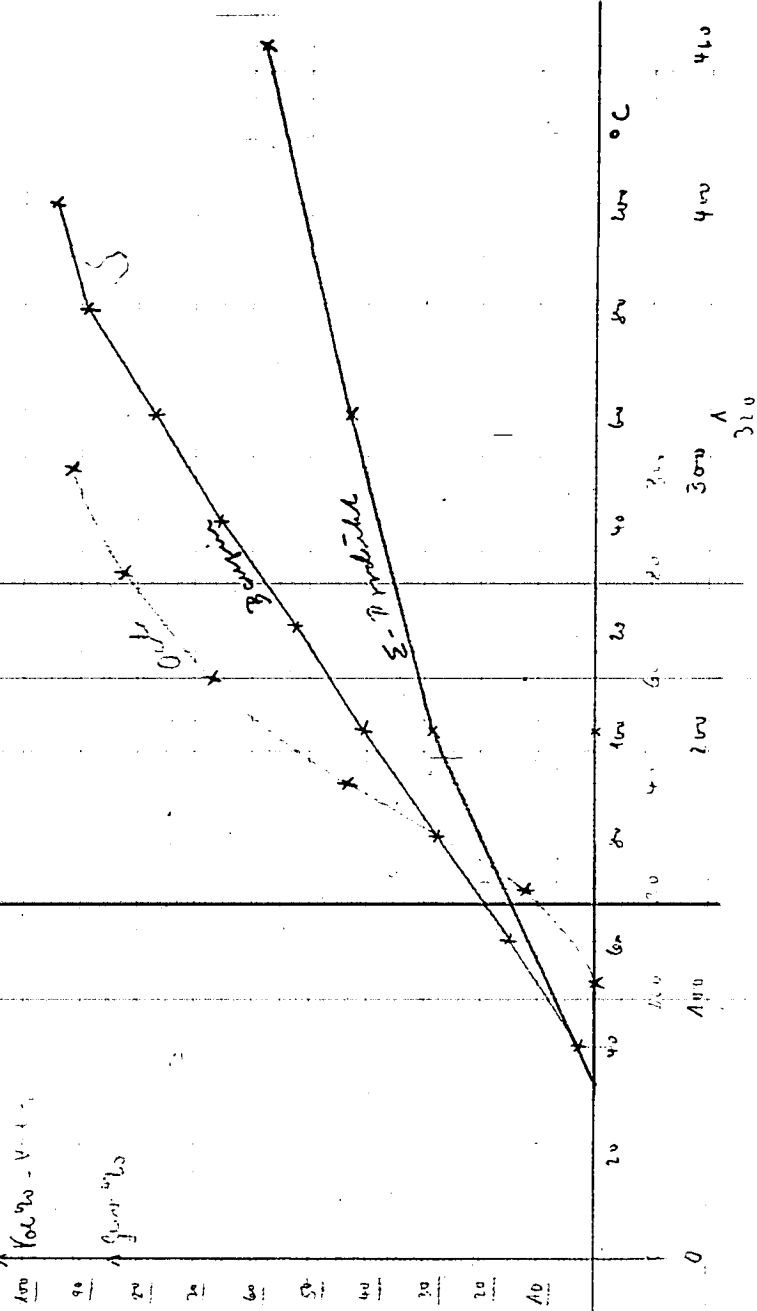


5 Krc.

Opfer 11

- Siedekurve des $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
 aus dem Σ -Produkt
 bei 250°C im Vakuum...
 der Versuch

(mit der Wärmekurve aus dem Σ -Produkt
 vom 29.8. - 10.9. 1940 Messungsergebnisse)



xx mit No. 100

Ergebnisse mit Fe - Kieselstein und Wassergas im Opfen 11

Ergebnisse	mit Fe - Kieselstein		mit Wassergas		mit Kieselstein		mit Kieselstein	
	100 Fe, 50 Ca, 5 Cu mit 120 in Maat. emp. reinigt. aus 270.	100 Fe, 40 Ca, 5 Pb 120 Kpt. Reinigt.	100 Fe, 50 Ca, 100 Fe, 5 Cu, 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu 100 Kpt. Reinigt.	100 Fe, 50 Ca, 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu 100 Kpt. Reinigt.	100 Fe, 50 Ca, 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu 100 Kpt. Reinigt.	100 Fe, 50 Ca, 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu 100 Kpt. Reinigt.	100 Fe, 50 Ca, 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu 100 Kpt. Reinigt.	100 Fe, 50 Ca, 100 Fe, 10 Ca, 5 Cu 100 Kpt. Reinigt.
Wärmedämmung	14 + 7	7	7	7	7	7	7	
Produktion	100	100	100	100	100	100	100	
Temp. in °C	257.3	257	257	257	257	257	257	
Gasdruck abh.	20	20	20	20	20	20	20	
Reinheitsgrad	0	100	100	100	100	100	100	
Reaktion	30	57	45	57	57	57	57	
CO + H ₂	1.28	1.30	1.27	1.28	1.28	1.28	1.28	
Wassergas	0.85	1.18	1.15	1.07	1.14	1.14	1.13	
CO + H ₂	45	68	63	74	73	69	75	
CO + H ₂	54	59	55	54	49	52	56	
CO + H ₂	9.4	8.4	10.7	-	14	12	9	
CO + H ₂	52	101	95	-	98	83	115	
CO + H ₂	55 Gas 70	32 Gas 2	35 Gas 2	-	44 Gas 2	41 Gas 2	30 Gas 2	
CO + H ₂	82 "	55 "	55 "	-	65 "	63 "	50 "	
CO + H ₂	17 "	40 "	42 "	-	32 "	35 "	50 "	
CO + H ₂	59 100 70	-	-	-	61 100 2	77 100 2	70 100 2	
CO + H ₂	58 "	-	-	-	47 "	55 "	-	
CO + H ₂	-	16	-	-	7	13	8	

Gasdruck am Ende
1/3 bis 1/4

Wassergas- Kreislauf mit dem Eisenkontakt der Lurgi.

Obh. 11 p. 3 Füllung

- 1.) Ringefüllt war ein reduzierter, von der Lurgi hergestellter Kontakt von folgender Zusammensetzung:

100 Fe, 4 Cu, 5 Al, 120 Kgr.

Der Ofen wurde im Wassergaskreislauf 1 : 1,9 angefahren, wobei die Temperatur innerhalb 24 Stdn. auf 240° gebracht wurde.

- 2.) Versuchsresultate.

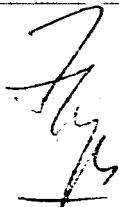
Bei 240° wurde ein CO + H₂- Umsatz von 55 % erreicht. Durch weiteres Steigern der Temperatur (nach 2 Tagen) bis auf 257° konnte der CO + H₂- Umsatz auf rd. 68 % erhöht werden. Bei dieser Temperatur erreichte der Ofen dann in 13 Betriebstagen einen mittleren CO + H₂- Umsatz von 68 %, der CO + H₂- Verflüssigungsgrad betrug 59 %. (Vergl. beiliegenden Prod.-Bericht vom 14.-27. 2. 40). Das sich hierbei einstellende Verbrauchs-Verhältnis H₂ : CO war, mit 1 : 1,18 in β , nicht ungünstig. Die Ausbeute lag bei 101 g fl. Prod./m³ Nutgas; als Durchschlaggasol konnten 16 g/m³ Nutgas erhalten werden. Die Engleranalyse ließ ein im Laufe der Betriebszeit allmähliches Abfallen des Paraffinanteils und ein Ansteigen des Benzingerhaltes im Gesamtprodukt klar erkennen, der Anteil an Mittelöl blieb konstant.

nach Abschüttung des Kontaktes	nach 14.	nach 21 Betr.-Tg.
- 200° 29,4 Gew. %	31,7 Gew. %	34,7
- 320° 18,5 " %	20,7 " %	19,9
oberh. 320° 50,8 " %	46,3 " %	42,4

Während der oben erwähnten Zeit von 13 Tagen konnte ein langsames Abfallen von Umsatz und Verflüssigungsgrad beobachtet werden. (Vergl. Kurve DVA Nr. 74). Diese Erscheinung wurde noch begünstigt durch einen 24 stündigen Stillstand der nach 13 Tagen durch einen Kompressorschaden verursacht wurde. Nach dem Wiederanfahren konnten Umsatz und Verflüssigungsgrad des obigen

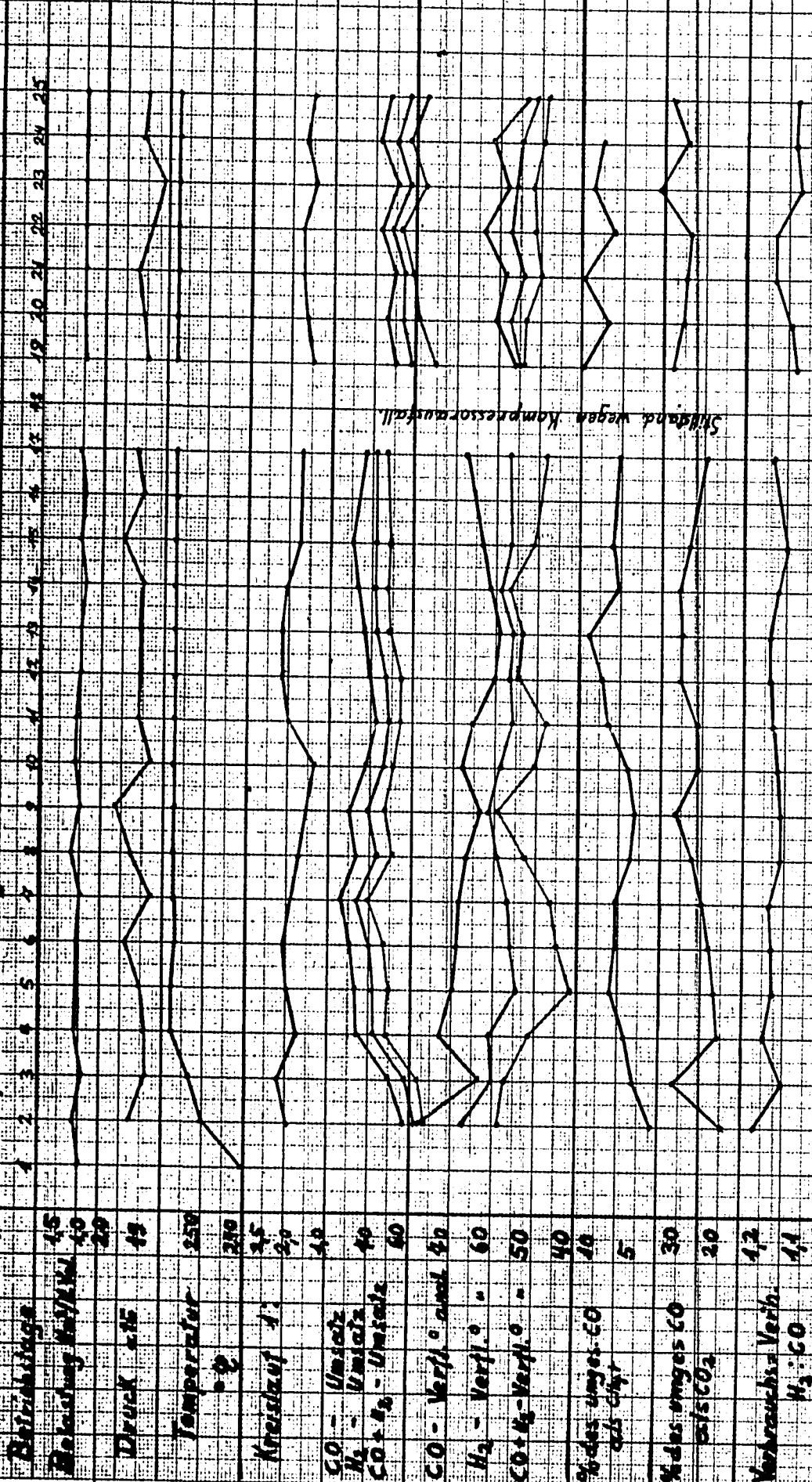
Abschnittes nicht wieder erreicht werden. Der in den 6 abschließenden Betriebstagen bei 257° im β erreichte CO + H₂-Umsatz betrug nur noch 63, der Verflüssigungsgrad 55 %. (Prod.-Bericht vom 2.-7. 3. 40). Die Ausbeute an fl. Prod. ging dementsprechend auf 95,4 g/Km³ Nutogas zurück.

- 3.) Der Versuch zeigte, daß der Lurgi-Kontakt anfänglich einen guten, dann jedoch stetig abfallenden Verflüssigungsgrad erreichte, wodurch eine nicht allzulange Lebensdauer des Kontaktes gegeben ist. Ebenfalls konnte festgestellt werden, daß ein Betriebsstillstand sich auf die Lebensdauer sehr ungünstig auswirkte. Die anfänglich erzielte Ausbeute von 100,5 g fl. Prod./Km³ Nutogas, die für den 2 Stufenbetrieb rechnerisch 139 g fl. Prod./Km³ Nutogas betragen würde, (Vorausgesetzt: in der zweiten Stufe gleiches Verbraucherverhältnis sowie gleicher prakt. CO-Verflüssigungsgrad und vollständige CO-Anarbeitung), ist für einen Eisenkontakt hoch.



Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 14. - 27. 2. 1940									
Ofen-Nr. 11		Betriebsstunden 132 - 378									
Füllung: 3.		Gasdruck 19,2 at0									
Co-Fe-Inhalt = kg		Temperatur at0 257 °C									
Sy-W-Gas 301 Nm ³ /24 h		Restgas 144 Nm ³ /24 h									
" " " "		" " " " Nm ³ /h									
" " " " Nm ³ /h		Kreislufgas 580 Nm ³									
" " " " Nm ³ /h		Kreisluf 1:1,93									
Belastung		110,99 Nm ³ /kg,h / 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	Ubergewicht	
Sygas	7,0	-	0,1	37,4	48,7	0,3	6,5	-	6,32		
Restgas	28,8	0,6	0,0	21,0	34,2	3,0	12,4	1,12	12,37		
Kreisluf-Gas	19,9	0,4	0,1	27,5	39,9	2,3	9,9	1,11	9,81		
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,9 %		Kontraktion nach Menge 52,2 %									
H ₂ , CO im Sygas 1,30		" " N ₂ 48,8 %									
H ₂ , CO im Restgas 1,63		" " CO ₂ - %									
Verbrauch von H ₂ , CO 1,18		Durchschnittliche Kontraktion 50,5 %									
umgesetzt	%CO 72,1			%H ₂ 65,3			%CO+H ₂ 68,3				
verflüssigt	46,5			35,6			40,2				
Verfl.-Grad A	64,5			54,3			59,0				
" " P	50,6										
CH ₄ + C _m H _n 8,4		CO ₂ 27,1 bezogen auf CO-Umsatz									
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingasch 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.		86,5 g/Nm ³ Sygas			100,5 g/Nm ³ Nutzgas			g/Nm ³ Idealgas			
Gasol		" "			" "			" "			
Gesamt-Produkt		" "			" "			" "			
Sywasser		69,5			" "			" "			
Bemerkungen:											

Wassergas-Kreislauf mit Eisenkontakt der Lurgi
 (in Ofen II 2 Füllung)



41/12
 41/15
 2/3.5
 2/3.5
 8/9.3-4.0
 19/1.3-4.0
 2/1

Stillstand wegen Kompressoraustrall.

Obh.-Holten, den 10. Juli 1940.

Notiz zum Versuchsbericht vom 26. Juni 1940.
Wassergasversuch am Eisenkontakt des Forschungslabors.
(Ofen 11, 5. Füllung.)

Versuchsabschnitt V (gerader Durchgang) gibt hinsichtlich der Gasaufarbeitung ein eindeutiges und als charakteristisch anzunehmendes Bild. Hinsichtlich der Zusammensetzung der Produkte bleibt die Frage offen, ob bereits Sättigung des Kontaktes eingetreten war (da dieser beim Umbau beträchtlich Paraffin verloren hatte.) Allerdings wurde auch bei dem ersten Versuch mit F.L.-Kontakt (3. Füllung) bei geradem Durchgang unerwarteterweise ein sehr leichtes Produkt erhalten, sodaß sich, im Zusammenhang mit noch anderen Beobachtungen, die Frage erhebt, ob die Rohrlänge hier eine Rolle spielt.

Versuchsabschnitt VI. (Wiederholung des Kreislaufes 1 : 3)

Auffallend ist der niedrige CO-Verflüssigungsgrad, die hohe Gasolausbeute und der leichte Charakter des Produktes. Dieser Versuchsabschnitt ist offenbar nicht charakteristisch und bei der Beurteilung außer Betracht zu lassen, da u.a. eine Sättigung des Kontaktes noch nicht eingetreten war.

gez. B a h r .

Obh.-Holten, den 26. Juni 1940.
E.O.H. Abt. DVA. Pz./Ug.-

Druckversuchsanlage.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Bericht über den Wassergasversuch am Eisenkontakt
des Forschungslaboratoriums bei 20 atü.

(Versuchsergebnisse der 5. Füllung in Ofen 11)

1. Eingefüllt war ein bei 300 ° in der Katorfabrik reduzierter 2,5 mm Fadenkorntkontakt mit der Zusammensetzung: 100 Fe, 5 Cu, 10 Kgr. Der Versuch wurde insgesamt 49 Tage betrieben, wobei verschiedene, unten noch zu besprechende Versuchsbedingungen gewählt wurden.

2. Versuchsergebnisse.

Der Ofen wurde bei normaler Belastung (13 Nm³/h) mit Wassergas im Kreislauf 1 : 1,5 in Betrieb genommen, wobei sich das Aufheizen so vollzog, daß nach 7 Stdn. eine Temperatur von 150 ° erreicht, von hier ab dann eine Steigerung um 4 ° je Stde., bis zur Erzielung einer 75 %igen CO + H₂ - Aufarbeitung, vorgenommen wurde.

Bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 242 ° stellte sich schon ein CO + H₂-Umsatz von 73 % ein, der jedoch nur unter schneller Temperaturerhöhung (in 3 Tagen bis auf 250 °) gehalten werden konnte. Bei dieser Temperatur blieb der Umsatz dann über 6 Tage ungefähr konstant und betrug im Mittel (vergl. anliegende Tabelle D.V.A. Nr. 70 Spalte I) 73 %. Hierbei stellte sich ein CO + H₂-Verfl.-Grad von 54 % ein, wobei die Methanbildung, auf den CO + H₂-Umsatz bezogen, mit 14 % niedrig war. Das Verbrauchsverhältnis H₂ : CO von 0,98 war nicht sehr günstig. Die Ausbeute an flüssigen Produkten betrug während des ersten Abschnittes 104 g. an Gasol 6 g je Nm³ Nutgas.

Nach diesen 6 Tagen zeigte sich dann aber ein starkes Nachlassen des Kontaktes, sodaß die Temperatur auf 252°

erhöht

erhöht werden mußte, um über eine Zeit von 8 Tagen einen mittleren $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 70 % zu erhalten. Dabei zeigte sich schon (vergl. Spalte II) ein Abfall des Verflüssigungsgrades auf 51 %, die Methanbildung stieg auf 16 % des umgesetzten $\text{CO} + \text{H}_2$ an, das $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis lag unverändert bei 0,99, die Ausbeute war mit 67 g flüssigen Produkten und 5,5 g Gasol je Nm^3 Nutgas stark zurückgegangen. Die Siedelage der Produkte gab in beiden Abschnitten ein einheitliches Bild, ebenso darf der Gehalt an Schwefelsäurelöslichen in beiden Fällen als praktisch unverändert bezeichnet werden.

Nachdem man unter diesen Versuchsbedingungen hinsichtlich der Gasumsetzung und Produktenbildung eine längere Konstanz erzielt war, wurde dieser Abschnitt abgeschlossen und der Kreislauf auf 1 : 3 erhöht (Spalte III). Dabei wurde dann, um den ursprünglichen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 73 % wieder zu erhalten, die Temperatur auf 253° erhöht, wobei die Methanbildung schwach von 16,1 auf 18,5 % anstieg. Es stellte sich mit Erhöhung des Kreislaufes sofort eine Verbesserung des $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verbrauchsverhältnisses, das auf 1,14 in Mittel anstieg, ein. Die Ausbeute lag mit 97,5 g flüss. Prod./ Nm^3 Nutgas wieder wesentlich höher, die Gasolbildung war mit 7 g je Nm^3 Nutgas praktisch unverändert. Das Produkt zeigte die gleiche Siedelage wie bei dem Kreislauf 1 : 1,5, der Gehalt an Schwefelsäurelöslichen war mit 61 Vol. % in Bensen und 47 Vol. % in Mittelöl wesentlich höher.

Um eine Erhöhung der Produktion an hocholefinem Mittelöl zu erhalten, wurde der Ofen im Anschluß an diesen Versuchsabschnitt mit gleichem Kreislauf von "unten nach oben" gefahren. Bedingt durch die unveränderte Temperatur und den unveränderten Kreislauf ergab sich hinsichtlich der Gasumsetzung das gleiche Bild wie im vorigen Versuchsabschnitt. Das Gesamtprodukt wurde jedoch bedeutend leichter, ohne daß hierbei eine Erhöhung des Ölanfalls zu verzeichnen war; der Gehalt an Schwefelsäurelöslichen war in Bensen, sowie im Öl gegenüber dem letzten Versuchsabschnitt unverändert. Die Ausbeute an flüss. Produkten war, bedingt durch die erhöhte Bildung leichter Kohlenwasserstoffe mit 73 g/ Nm^3 Nutgas sehr niedrig, wogegen die Gasolausbeute mit 22,8 g/ Nm^3 Nutgas (6,3 g hiervon als durchgeschlagenes Carbotoxgasol bestimmt) sehr stark angestiegen war.

Nach Beendigung dieses Versuchsabschnittes wurde der Ofen bei gleicher Temperatur in geradem Durchgang betrieben. Dabei stellte sich bei einem Abfall der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Aufarbeitung um 5 % und gleichbleibender Methanbildung ein sehr ungünstiges $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis von 0,89 (vergl. Spalte V) ein. Die Ausbeute lag mit 69,5 g Flüss.-Prod./ Nm^3 Nutgas und 21 g Gasol/ Nm^3 Nutgas im Vergleich zur Ausbeute bei der Fahrweise von unten nach oben unverändert. Ebenfalls war in der Siedelage der Produkte kaum eine Änderung zu verzeichnen, wogegen die Gehalte an Schwefeläthyläther mit 52 Vol.-% in Benzin und 30 Vol.-% in Mittelöl sich den Zahlen, die bei dem Kreislauf 1 : 1,5 erreicht wurden, anglichen.

Abschließend sollte dann festgestellt werden, ob durch eine Wiederholung des Kreislaufes 1 : 3 die unter Spalte III angeführten Ergebnisse bezüglich der Gasumsetzung sowie der Ausbeute wieder erhalten werden konnten. Es stellte sich hierbei auch ein höherer $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz ein, der jedoch mit 70 % noch um 3 % niedriger lag, als der ursprünglich bei diesem Kreislauf erzielte. Die Methanbildung lag mit 20,7 % bezogen auf $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz nicht wesentlich über der bei III erhaltenen Vergasung. Das günstige $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis von 1,15 stellte sich sofort wieder ein. Die Ausbeute stieg allmählich an und betrug im Mittel dieses Versuchsabschnittes 92 g Flüss.-Prod./ Nm^3 Nutgas, die Gasolbildung 24,4 g/ Nm^3 Nutgas, hiervon waren 7,5 g Carbotoxgasol.

Die bei den Ölanalysen der einzelnen Versuchstage des letzten Abschnittes gefundenen Werte, sowie der tägliche Produktanfall ließen darauf schließen, daß sich auch bezüglich der Ausbeute nach einiger Zeit die unter III erzielten Verhältnisse allmählich wieder einstellen würden. Der Ofen mußte jedoch, bevor dieser Zustand erreicht wurde, schon nach 4 Tagen abgestellt und entleert werden, da der inzwischen vom Forschungslabor fertiggestellte Füllungskontakt eingefüllt werden sollte.

3. Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

Der Ofen zeigte anfänglich bei einem Kreislauf von 1 : 1,5 infolge seiner niedrigen Reaktionstemperatur, bei normalem Umsatz einen guten, jedoch langsam abfallenden Verflüssigungsgrad; parallel hiersu verlief die Ausbeute. Die Temperaturerhöhung, die dann zur Aufrechterhaltung eines 70 %igen Um-

Umsatzes erforderlich wurde, bewirkte ein weiteres Abfallen des Verflüssigungsgrades. Die Ausbeute fiel nach 12 Betriebstagen stark ab.

Durch Erhöhung des Kreislaufes und gleichzeitiger Temperaturerhöhung um 1° konnten eine geringe Erhöhung der Aufarbeitung, sowie ein günstigeres $H_2 : CO$ - Verbrauchsverhältnis erzielt werden, der Verflüssigungsgrad fiel dabei wenig ab. Gleichzeitig bewirkte die Erhöhung des Kreislaufes ein starkes Ansteigen der Ausbeute. Ebenfalls waren Umsatz und Verflüssigungsgrad bei gleichbleibender Temperatur bis zum Versuchsende praktisch konstant.

Im geraden Durchgang wurden bei gleichgehaltener Temperatur ein geringerer Umsatz und ein sehr ungünstiges Verbrauchsverhältnis erzielt. Die Vergasung blieb dabei unverändert. Die Ausbeute an flüss. Produkten war bei diesem Versuch nicht klar zu erkennen, da er im Anschluß an den Versuch mit der Fahrweise von unten nach oben stattfand, wobei offensichtlich eine starke Verschiebung der Aufsättigungsverhältnisse im Kontakt vor sich ging. Die Fahrweise von unten nach oben brachte bezüglich der Gaszusammensetzung keinerlei Veränderung. Es entstand ein leichtes Produkt, die Gasausbeute wurde sehr hoch.

Der Kreislauf 1 : 3 brachte im Vergleich zum Kreislauf 1 : 1,5 keine Änderung in der Siedelage des Produktes, der Gehalt an Schwefelsäurelöslichen konnte hierbei jedoch im Benzin sowie im Mittelöl um rund 15 % erhöht werden.

Es ist somit ersichtlich, daß beim vorliegenden Versuch eine Erhöhung des Kreislaufes in jedem Falle von günstigem Einfluß war. Bei dem s.Zt. laufenden Versuch soll u.a., soweit dies im Rahmen der vorhandenen Einrichtung möglich ist, festgestellt werden, welches Kreislaufverhältnis sich für den Betrieb mit Eisenkontakt am günstigsten auswirkt.

Ddr.: A.,
Hg.

D. V. A. Ofen 11 Nr. 70	Wassergasversuch mit reduz. Eisenkontakt des Forschungslabors.					
	Vergleich der, unter verschiedenen Bedingungen betrieblenen, Versuchsabschnitte.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Versuchs- abschnitt	Kreisl. 1:1,5 bei 250°	Kreisl. 1:1,5 bei 252°	Kreisl. 1:3 bei 253°	Fahrweise Kreisl. 1:3, 253°	Gerader Durchgang bei 253°	Wiederho- lung d. Kreisl. 1:3 bei 253°
Betriebs- h	152-296	296-488	612-456	827-970	987-1083	1083-1189
Temperat.	250°	250-252°	253°	253°	253°	253°
Kreisl.	1:1,5	1:1,4	1:2,9	1:2,8	-	1:2,9
Φ Kontak	50,5%	44,5%	51,4%	51,9%	44,6%	47,3%
CO- Umsatz	84,2%	80,1%	77,9%	76,5%	83,4%	74,2%
CO- Verfl.-grad	53,8%	52,6%	54,0%	52,4%	49,6%	46,7%
H ₂ - Umsatz	64,3%	61,2%	69,6%	70,2%	56,3%	66,9%
H ₂ - Verfl.-grad	53,6%	49,7%	45,3%	39,4%	45,7%	52,8%
CO+H ₂ - Umsatz	73,0%	69,4%	73,2%	73,1%	67,9%	70,2%
CO+H ₂ - Verfl.-grad	53,7%	51,2%	49,3%	47,8%	47,8%	50,0%
CH ₄ bez. auf CO+H ₂ -Ums.	13,8%	16,1%	18,5%	18,6%	19,0%	20,4%
CO ₂ bez. auf CO+H ₂ -Ums.	18,0%	17,6%	17,5%	12,9%	19,5%	17,1%
H ₂ O bez. auf CO+H ₂ -Ums.	14,5%	15,1%	17,7%	20,7%	13,7%	12,2%
H ₂ :CO i. Wgas	1,26	1,29	1,28	1,25	1,32	1,28
H ₂ :CO i. Rgas	2,89	2,52	1,78	1,57	3,52	1,65
H ₂ :CO i. Arslfg.	1,55	1,53	1,60	1,52	-	1,48
H ₂ :CO Verbr. Verb.	0,98	0,99	1,14	1,15	0,89	1,15
gfl. Prod. je Nm ³ Wgas	91,8	76,4	84,5	63,8	60,3	80,7
gfl. Prod. je Nm ³ Nutzg.	104,1	87,3	87,5	73,3	69,5	92,0
g Gasöl je Nm ³ Nutzg.	6,2	5,5	6,8	16,5	21,0	16,9
g Carbotar je Nm ³ Nutzg.	-	-	-	6,3	-	7,5
g H ₂ O je Nm ³ Wgas	62,0	53,1	76,6	84,7	26,7	79,2
Siede- lage d. 200°	49,9 Gew. %	42,0 Gew. %	43,6 Gew. %	51,8 Gew. %	53,8 Gew. %	48,7 Gew. %
Ges. Pro- dukts. >320°	22,8 %	22,2 %	21,4 %	22,8 %	19,6 Gew. %	23,2 %
Olefine >200°	33,0 %	35,1 %	31,8 %	20,6 %	18,4 %	24,1 %
Vol. % 200-320°	49,9 Vol. %	45,5 Vol. %	61,3 Vol. %	62,7 Vol. %	52,0 Vol. %	60,3 Vol. %
	30,9 %	38,0 %	46,6 %	46,0 %	30,0 %	28,8 Vol. %

2016.40. ff.

Druckversuchsanlage					Produktionsbericht vom 11.7.50 11.7.50 194 0					
Ofen-Nr. 11					Betriebsstunden 152 - 236					
Füllung: 5.					Gasdruck 18,8 atü					
Fe-Inhalt kg					Temperatur 39,7 - 40,5 250 °C = 251,5					
W-Gas 313 Nm ³					Restgas 153 Nm ³					
" 480 "					" 6,4 Nm ³ /h					
" 13,0 Nm ³ /h					Kreislaufgas 480 Nm ³					
					Kreislauf 1 : 1,5					
Belastung Nm ³ /kg.h					1,02 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	6,3	-	0,1	38,6	49,6	0,3	5,1	-	4,97	
Restgas	36,2	0,5	0,1	12,4	35,8	4,8	10,2	1,24	9,92	
Kreislaufgas	17,2	0,2	0,1	28,8	44,6	2,2	6,9	1,12	2,78	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 11,8 %					Kontraktion nach Menge 51,2 %					
H ₂ :CO im Sygas 1,29 i. Krslfg.					" " N ₂ 49,9 %					
H ₂ :CO im Restgas 2,89 1,55					" " CO ₂ - %					
Verbrauch von H ₂ :CO 0,98					Durchschnittliche Kontraktion 50,5 %					
	%CO		%H ₂		%CO+H ₂					
umgesetzt	84,2		64,3		73,0					
verflüssigt	45,3		34,5		39,2					
Verfl.-Grad A	53,8		53,6		53,7					
" " P	44,8		-		-					
CH ₄ + C _m H _n 10,5 CO ₂ 35,7 bezogen auf CO-Umsatz										
Produkte						Gesamtprodukt				
Paraffingasch	kg				%	SB:	°C			
Ol-Kondensat	"				%	- 100°	%			
A.-K. Benzin	"				%	- 200°	%			
Flüssige Prod.	"				100%	- 320°	%			
Sywasser	19,40 kg =	0,68	X flüss. Produkte			Olefine	Vol. %			
						- 200°	, 200 - 320°			
Ausbeute										
Flüssige Prod.	91,9	g/Nm ³ Sygas		104,1	g Nm ³ Nutzgas		-	g/Nm ³ Idealgas		
Gasol	5,5	" "		6,2	" "		-	" "		
Gesamt-Produkt	" "		" "		" "		" "			
Sywasser	62,0	" "		" "		" "		" "		
Bemerkungen: Ofen 11 5. Füllung. Wassergas an vorred. Eisenkontakt des F.L.										
CH ₄ bez. auf CO + H ₂ -Umsatz					13,6 %					
CO ₂					18,0 %					
H ₂ O					14,5 %					

Druckversuchsanlage Produktionsbericht vom **8. - 15. 1940**

Ofen-Nr. **11** Betriebsstunden **296 - 408**
 Füllung: **5.** Gasdruck **18,7** atü
 Co-Fe-Inhalt kg Temperatur **39,5-41,5** atü **250 °C = 252**

Sy-W-Gas **323** Nm³ Restgas **17,5** Nm³
 " " " " **7,3** Nm³/h
 " " " " **453** Nm³
13,4 Nm³/h Kreislauf **1 : 1,4**

Belastung	Nm ³ kg/h							Nm ³ Norm.-Vol., h			Litergewicht
	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F		
Analysen:											
Sygas	6,7	-	0,1	36,2	49,4	0,3	5,3	-	5,15		
Restgas	33,2	0,6	0,1	14,5	36,6	4,7	10,3	1,27	10,14		
Kreisfg.	7,0	0,3	0,1	26,7	43,9	2,4	7,6	1,14	7,43		

Gesamt-Inerte (Idealgas) **12,4** %
 H₂:CO im Sygas **1,29** **1. Kreisfg.** %
 H₂:CO im Restgas **2,52** **1,53** %
 Verbrauch von H₂:CO **0,99** %
 Kontraktion nach Menge **45,8** %
 " " N₂ **49,2** %
 " " CO₂ **-** %
 Durchschnittliche Kontraktion **47,5** %

	%CO	%H ₂	%CO+H ₂
umgesetzt	80,1	61,2	69,4
verflüssigt	42,2	30,4	35,5
Vorfl. Grad A	52,6	49,7	51,2
" " P	39,5		

CH₄ + C_mH_n **12,4** CO₂ **35,0** bezogen auf CO-Umsatz

Produkte	Gesamtprodukt
Paraffingasch kg	SB °C
Öl-Kondensat "	- 100° %
A.-K. Benzin "	- 200° %
Flüssige Prod. 100 %	- 320° %
Sywasser kg = X flüss. Produkte	Olefine Vol. %
	- 200° ; 200 - 320°

Ausbeute
 Flüssige Prod. **76,4** g / Nm³ Sygas **87,3** g Nm³ Nutzgas **87,3** g Nm³ Idealgas
 Gasol **4,8** " " **5,5** " " " "
 Gesamt-Produkt " " " "
 Sywasser **53,1** " " " "

Bemerkungen: Ofen 11 enthält red. Eisenkontakt und wird mit Wassergas betrieben.
 Kreislauf 1 : 1,5 bei 252 °.
 CH₄ + bez. auf CO + H₂ - Umsatz **16,1 %**
 CO₂ **17,6 %**
 H₂O **15,1 %**

Druckversuchsanlage Produktionsbericht vom **2. - 8.6.** 194**0.**

Ofen-Nr. **11** Betriebsstunden **827 - 970**
 Füllung: **5.** Gasdruck **18,2** atü
 Co-Fe-Inhalt kg Temperatur **41,7** atü **253** °C

Sy-W-Gas **315** Nm³ Restgas **154** Nm³
 " " " " **6,4** Nm³/h
 " " " " **863** Nm³
 " **13,1** Nm³/h Kreislauf **1 : 2,8**

Belastung Nm³/kg,h **1,03** 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
Sygas	6,4	-	0,0	33,7	48,3	0,3	6,3	-	6,19	
Restgas	30,4	0,5	0,0	19,0	29,8	7,1	13,2	1,16	13,06	
Kreisfgas	25,8	0,4	0,1	23,0	35,0	4,2	11,5	1,04	11,35	

Gesamt-Inerte (Idealgas) **13,0** °.
 H₂: CO im Sygas **1,25** **1. Kreisfg.** Kontraktion nach Menge **51,2** °.
 H₂: CO im Restgas **1,97** **1,92** " " N₂ / **52,6** °.
 Verbrauch von H₂: CO **1,15** " " CO₂ **-** °.
 Durchschnittliche Kontraktion **51,9** °.

	%CO	%H ₂	%CO+H ₂
umgesetzt	76,5	70,2	73,1
verflüssigt	43,9	27,7	34,9
Verfl.-Grad A	57,4	39,4	47,8
" " P	34,2	-	-

CH₄ + C_mH_n **14,9** CO₂ **27,7** 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. **63,8** g/Nm³ Sygas **73,3** g Nm³ Nutzgas **73,3** g/Nm³ Idealgas
 Gasol **19,8** " " **22,8** " " " " " "
 Gesamt-Produkt **84,7** " " " " " " " "
 Sywasser " " " " " " " "

Bemerkungen: Ofen 11 5. Füllung. Wassergas an vorred. Eisenkontakt des F.L.
 Kreislauf 1 : 3 bei 253 °; Fahrweise von "unten nach oben".
 b.g.

CH_4	Best. auf $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsets	18,6 %
CO_2		12,9 %
H_2O		20,7 %

CH_4	bez. auf $\text{CO} + \text{H}_2$ - Umsatz	19,0 %
CO_2		19,5 %
H_2O		13,7 %

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom 13. - 17.6. 1940							
Ofen-Nr. 11				Betriebsstunden 1063 - 1179							
Füllung: 5				Gasdruck 18,6 atü							
Co-Fe-Inhalt				Temperatur 41,7 atü 253 °C							
Sy-W-Gas 311 Nm ³				Restgas 136 Nm ³							
" " " " " " " "				" " " " " " " " 3,7 Nm ³ /h							
" " " " " " " "				Kreislaufgas 886 Nm ³							
" " " " " " " "				Kreislauf 1 : 2,9							
Belastung				Nm ³ /kg,h 1,02				Nm ³ /Norm.-Vol.,h			
Anaysen:											
	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Litergewicht	
Sygas	6,6	—	0,1	38,4	49,2	0,3	5,4	—	5,28		
Restgas	32,5	0,5	0,1	18,8	11,0	10,3	1,17	10,02			
Kreislaufgas	25,8	0,4	0,0	23,7	35,0	5,5	9,6	1,16	9,46		
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,4 %				Kontraktion nach Menge — %							
H ₂ :CO im Sygas 1,28 1. Kreislg.				" " N ₂ 47,3 %							
H ₂ :CO im Restgas 1,65 1,48				" " CO ₂ — %							
Verbrauch von H ₂ :CO				Durchschnittliche Kontraktion 47,3 %							
		%CO			%H ₂			%CO+H ₂			
umgesetzt		76,2			66,9			70,2			
verfüssigt		34,5			35,4			35,0			
Verf.-Grad A		46,7			52,9			50,0			
" " P		44,8									
CH ₄ +C _m H _n 16,5 CO ₂ 36,8 bezogen auf CO-Umsatz											
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch						SB					
" " " " " " " "						— 100°					
" " " " " " " "						— 200°					
" " " " " " " "						— 320°					
Sywasser						Olefine					
" " " " " " " "						— 200°					
Ausbeute											
Flüssige Prod.		80,7	g/Nm ³ Sygas		92,0	g/Nm ³ Nutzgas		g/Nm ³ Idealgas			
Gasol		21,4	" " "		24,4	" " "		" " "			
Gesamt-Produkt			" " "			" " "		" " "			
Sywasser			" " "			" " "		" " "			
Bemerkungen:											
Ofen 11 5. Füllung. Wassergas an vorred. Eisenkontakt des P.L.											
Wiederholung des Kreislaufes 1 : 3 bei 253 °.											

CH_4	bes. auf $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz	20,7 %
$-\text{CO}_2$		17,1 %
H_2O		12,2 %

Druckversuchsanlage **Produktionsbericht vom 21.-27.6. 1940**

Ofen-Nr. 11	Betriebsstunden 612 - 756
Füllung: 5.	Gasdruck 18,5 atü
Co-Fe-Inhalt kg	Temperatur 41,7 atü 253 °C
Sy-W-Gas 309 Nm ³	Restgas 146 Nm ³
" " " " " "	" 6,1 Nm ³ /h
" " " " " "	Kreislaufgas 880 Nm ³
" 12,9 Nm ³ h	Kreislauf 1 : 2,9

Belastung	Nm ³ · kg/h 1,02							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.	Litergewicht
Sygas	6,8	—	0,1	38,0	48,6	0,3	6,2	—	6,02	
Restgas	33,0	0,6	0,1	17,2	30,5	6,3	12,3	1,26	12,02	
Kraftg.	27,5	0,5	0,1	23,7	34,0	5,0	10,4	1,24	10,27	

Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,4 %	Kontraktion nach Menge 52,8 %
H ₂ :CO im Sygas 1,28 1. Kraftg.	" " N ₂ 49,9 %
H ₂ :CO im Restgas 1,78 1,60	" " CO ₂ — %
Verbrauch von H ₂ :CO 1,14	Durchschnittliche Kontraktion 51,4 %

	%CO	%H ₂	%CO+H ₂
umgesetzt	77,9	69,6	73,2
verfüssig	42,1	31,5	36,1
Verfl.-Grad. A	54,0	45,3	49,3
" " P	45,2		

CH₄ + C_mH_n **14,3** CO₂ **31,1** bezogen auf CO-Umsatz

Produkte	Gesamtprodukt
Paraffingatsch kg	SB °C
Ol-Kondensat %	— 100° %
A.-K.-Benzin %	— 200° %
Flüssige Prod. 100%	— 320° %
Sywasser kg = X flüss. Produkte	Olefine Vol. %
	— 200° 200 - 320°

Ausbeute

Flüssige Prod. 84,5 g/Nm ³ Sygas	97,5 g/Nm ³ Nutzgas	g/Nm ³ Idealgas
Gasol 5,9 " " "	6,8 " " "	" " "
Gesamt-Produkt	" " "	" " "
Sywasser 76,6 " " "	" " "	" " "

Bemerkungen: **Ofen 11 5. Füllung. Wassergas an vorred. Eisenkontakt des F.L. Kreislauf 1 : 3 bei 253 °.**

CH ₄ +	bes. auf CO + H ₂ -Umsatz	18,5 %
CO ₂		14,5 %
H ₂ O		17,7 %

Obh.-Molten, den 29. Februar 1940
RB.Abt.DVA.Ba/Wg.-

Herrn Professor M a r t i n .

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

Beim Arbeiten mit unserem normalen Kobalt-Kontakt und Synthesegas erweist sich im allgemeinen die Aufstellung der CO-Bilanz als ausreichend, um ein Bild der erzielten Gasumsetzung zu erhalten. Dies ändert sich beim Übergang auf Wassergas und noch mehr beim Arbeiten mit Eisenkontakten. Hier erweist es sich als erforderlich, auch dem Verbleib des Wasserstoffes nachzugehen und eine CO + H₂ - Bilanz aufzustellen.

In der Anlage D.V.A. Nr.65 ist eine derartige CO + H₂-Bilanz aufgestellt worden für die drei folgenden in unserer Anlage durchgeführten Versuche:

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

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

Es ergibt sich dann folgendes:

Spalte 1 - 9.

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

Am Kobalt-Kontakt wird der Sauerstoff sowohl beim Arbeiten mit

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

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

Spalte 10.

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

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

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

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

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

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

Ddr.: A.,
Hg.

Anfahr-Protokoll von Ofen 11

Ofen 11 wurde am 29. 3. mit 71,9 kg Eisenkontakt in Pa-
 denform 2,5 mm gefüllt, blieb unter Luftabschluß bis zum Tage des
 Anfahrens stehen.

Nach der Überholung des Kompressor 4 und nach der Durchfö-
 hrung des Leistungsversuches durch die Demag am 10. 4. 40, der
 eine Fördermenge von rd. 70 m³ Luft/h bei einem Enddruck von 20
 atü ergab, wurde der Ofen zunächst unter Durchsatz von etwa 30 m³
 H₂/h bis auf 172°C mit direktem Dampf aufgeheizt und dann mit
 Wassergas (rd. 30 m³/h) in geradem Durchgang drucklos bis auf 245°
 gefahren; diese Temperatur war nach 32 Betr.-Std. erreicht. Das
 Restgas hatte hier folgende Zusammensetzung:

CO ₂	8,2
C _n H _m	0,1
O ₂ CO	37,1
H ₂	49,4
CH ₄	0,38
N ₂	4,8
C-Z.	1,0

Unter Verbleiben von weiteren 6 Betr.-Std. bei dieser Temperatur
 von 245° wurde der Ofen am 12. 4. 40 11 Uhr, d.h. nach rd. 38
 Betr.-Std. auf einen Kreislauf 1 : 1,5 gebracht und dann weitere
 6 Std. drucklos betrieben

	<i>Wgas</i>	<i>Restgas</i>
CO ₂	5,8	31,9
C _n H _m	-	0,2
O ₂	0,1	0,0
CO	39,8	20,9
H ₂	48,3	31,4
CH ₄	0,3	3,3
N ₂	5,7	12,3
C-Z.	-	1,00
H ₂ fein	5,53	12,17

Kontraktion	: 56,5 %
CO - Umsatz	: 77 %
CO + H ₂ - Umsatz	: 74 %
CO : H ₂ - Verbrauch	1 : 1,13%
CH ₄ + C _n H _m bes. auf CO - Umsatz	: 4,5 %
CO ₂ bes. auf CO - Umsatz	: 25 %

Dann wurde die Temperatur bis auf 230°C erniedrigt und der Gasdruck in etwa 1 Std. auf 20 atü erhöht. Hierbei zeigte der Ofen eine ungewöhnlich hohe Vergasung bei allerdings hoher Aufarbeitung. Im Mittel über 12 Std. hatte das Restgas folgende Zusammensetzung:

	<i>U_{ges}</i>	<i>Restg</i>
CO ₂	6,1	29,0
C _n H _m	-	0,4
O ₂	0,1	0,1
CO	39,4	17,3
H ₂	49,2	35,3
CH ₄	0,3	9,6
N ₂	5,0	8,3
C-Z.	-	1,00
H ₂ fein	4,78	8,2

Kontraktion	: 42 %
CO-Umsatz	: 75 %
CO+H ₂ - Umsatz	: 66 %
CO:H ₂ - Verbrauch	1 : 1,13% 0,88
CH ₄ + C _n H _m bes. auf CO - Umsatz	20,3 %
CO ₂ bes. auf CO - Umsatz	: 36 %

Hierbei blieb die Temperatur zunächst unverändert auf 230°C. Am 13. 4. 40 mußte der Ofen wegen eines Defekts am Kompressor von 15⁴⁵ - 19³⁰ Uhr abgestellt werden. Hierbei sank die Temperatur von 230 - 223°C. Nach dem Wiederanfahren war die Aufarbeitung zunächst gering, etwa 20 % Kontraktion. Bei weiterer Temperaturerhöhung, in 24 Std. von 223 - 255°C, stieg die Aufarbeitung nur unwesentlich an. Nach 102 Betr.-Std. wurde bei dieser Temperatur, 255°C, folgende Umsetzung erzielt:

	<i>Wj 20</i>	<i>Ref 200</i>
CO ₂	6,2	17,3
C _n H _m	-	0,3
O ₂	0,1	0,1
CO	39,0	30,6
H ₂	49,1	41,9
CH ₄	6,4	1,9
N ₂	5,2	7,9
C-Z.	-	1,0
H ₂ fein	5,1	7,7

Kontraktion	: 34 %
CO - Umsatz	: 48 %
CO + H ₂ - Umsatz	: 45,5 %
CO : H ₂ - Verbrauch	1 : 1,14 %
CH ₄ + C _n H _m bez. a. CO - Umsatz	: 8,1 %
CO ₂ bez. auf CO - Umsatz	: 27,8

Durch weitere Erhöhung der Temperatur um 2° C stieg die Aufarbeitung schwach an. Nach 126 Std. hatte das Restgas folgende Zusammensetzung:

	<i>Wj 20</i>	<i>Ref 200</i>
CO ₂	6,3	22,3
C _n H _m	0,0	0,6
O ₂	0,1	0,1
CO	38,9	28,1
H ₂	49,4	37,4
CH ₄	0,4	3,4
N ₂	5,3	8,2
C-Z.	-	1,00
H ₂ fein	5,17	8,09

Kontraktion	: 36 %
CO - Umsatz	: 54 %
CO + H ₂ - Umsatz	: 45 %
CO : H ₂ - Verbrauch	1 : 1,22 %
CH ₄ + C _n H _m bez. a. CO - Umsatz	: 14,4 %
CO ₂ bez. auf CO - Umsatz	: 38,0 %

[Handwritten signature]