

*Ruhbergstr. 11
Chemisches Werk*

Dr. F. F. F.
Oberhausen-Kelten, den 25. Januar 1938.
RB Abt. DVA 2a/Op.

3441 - 30/5.01 - 50.

Druckversuchsprotokoll

001060

Herrn Professor M a r t i n .

IX. Zweiter Burgi-Versuch. Hochtemperaturkreislauf mit
Synthesensynthese und Co-ThO₂-Kontakt.

Im Bericht Nr. 4 der Burgi vom 8. Februar 1938 waren Ergebnisse eines neuntätigen Versuches mit normalem Kobalt-Thorium-Kontakt im sogenannten Hochtemperaturkreislauf mitgeteilt worden, wobei ein hoher Benzol-Anteil von guter Olefinzahl erzielt wurde. Der CO-Umsatz war nach diesem Bericht 96 bis 97%, ohne dass in der berichteten Periode ein Abfall zu erkennen gewesen wäre. Es schien daher möglich zu sein, bei dieser Betriebsweise eine zweite Synthesestufe völlig zu ersparen, da man hoffen konnte, das Absinken des CO-Umsatzes im Laufe einer längeren Versuchsperiode durch Temperatursteigerung ähnlich wie beim geraden Durchgang auszugleichen.

Diese Verhältnisse wurden in der folgenden, von Mai bis Juli 1938 durchgeführten Versuchsreihe geprüft. Es wurde ein normaler Co-ThO₂-Kontakt (100 Co, 15 ThO₂, 200 Kgr.) in 2,5 mm Fedenkorn verwendet. Der Ofen enthält 35,5 kg Co. Die Ausgangstemperatur betrug 200,4°.

In der Anlage DVA Nr. 39 sind die einzelnen Abschnitte dieses Versuchs hinsichtlich Gaszusammensetzung und Ausbeute zusammengestellt. Anlage PV Nr. 38 zeigt die Beschaffenheit der ermittelten flüssigen Produkte.

In folgenden werden die einzelnen Versuchsabschnitte besprochen.

Versuchsabschnitt 1 und 2 (25 Betriebsstage, 28.4.-1.5.38).

Die Gasbelastung betrug 1,15 Nm³/kg Co/h, das Kreislaufverhältnis 1:2,22. Anfanglich wurde ein 99%iger Umsatz des Kohlenoxyds erzielt, gegen Ende der 2. Versuchsperiode ein solcher von 92,5, im Mittel also 96%. In Versuchsabschnitt 2 wurde dem Synthesegas 15% wasserges zugesetzt, um die Olefinzahl des Benzins zu erhöhen. Das CO-H₂-Verhältnis stieg

hierdurch von 1:1,96 auf 1:1,84. Eine gewisse Erhöhung der (Kofinanz) wird hierdurch ein, andererseits wurde durch den Wassergehalt des Benzinsanteil im Gesamtprodukt vermindert, so dass der Gesamtterfolg gering war.

Der Gasumsatz war in den beiden ersten Versuchsabschnitten ausreichend und würde eine zweite Stufe erübrigen. Auf 75%igen CO-Umsatz umgerechnet, entsprach die Gesamtleistung 145% der Vorselektage.

Die Ausbeute betrug im Baronschnitt 149,4 g/Km³ Idealgas. Das Produkt zeigte folgende Eigensetzungen:

Benzin (-195°)	55 Vol.-%	(Olefine 39,6 Vol.-%)
Ol (195-320°)	31 Vol.-%	(" 19,4 ")
Paraffin (320°)	14 Vol.-%	

Versuchsabschnitt 3 (14 Tage, 2.-17.6.38)

Unter sonst gleichen Bedingungen betrug der durchschnittliche CO-Umsatz in diesem Abschnitt 89,2%. Die Ausbeute sank daher auf 140,7 g/Km³ Idealgas. Das Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

Benzin (-195°)	49,5 Vol.-%	(Olefine 41,1 Vol.-%)
Ol (195-320°)	29,2	(" 19,8 ")
Paraffin	21,3	

Fasst man die ersten drei Abschnitte zusammen, so wurden über 39 Tage folgende Durchschnittsergebnisse erzielt: Bei einer CO-Aufarbeitung von 93% wurde eine Ausbeute von 145,6 g/Km³ Idealgas erhalten. In diesen 39 Tagen war die CO-Aufarbeitung von durchschnittlich 98,5 in der ersten Periode, auf 89,2 in der letzten Periode abgesunken. Man könnte bei dieser Aufarbeitung auf eine zweite Stufe nicht mehr verzichten.

Über die Ursache des Aktivitätsabfalles hat man leider keine sicheren Anhaltspunkte. Es sieht auf der einen Seite so aus, als hätte es sich um die Normale, vielleicht bei der hohen Temperatur beschleunigte Aktivitätsverminderung des Katalysators mit zunehmender Lebensdauer. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, dass während dieser Zeit die Temperatur nicht erhöht worden war. Andererseits wurde bei Beschleunigung

des Versuchs festgestellt, dass eines der Ofenrohre leer geblieben war und keinen Kontakt mehr enthielt. Ein solcher Gas-Kurzschluss würde natürlich eine Beeinträchtigung der Aufarbeitung bedingen. Es konnte aber nachträglich nicht festgestellt werden, wann sich dieses Rohr entleert hatte.

Will man auf Grund des 39-tägigen Versuchsabschnitts Voraussagen machen über die mutmassliche Lebensdauer des Kontakts, so errechnet sich bis zum Abklingen des CO-Umsatzes auf 60% eine Lebensdauer von 3/2 bis 4 Monaten. Nimmt man an, dass die oben beschriebene Störung schon im letzten Versuchsabschnitt 3 vorhanden war und setzt nur die beiden ersten Abschnitte in Rechnung, so kommt man für eine durchschnittlich 60%ige CO-Aufarbeitung auf eine mutmassliche Lebensdauer von 6 Monaten.

Versuchsabschnitt 4 (5 Tage, 22. - 26.6.38).

Es wurde versucht, den früheren Umsatz von über 95% durch Erhöhung der Temperatur von 200,4° auf 210,0° wiederherzustellen. Dies gelang zwar vorübergehend, jedoch stieg gleichzeitig die Vergasung ganz erheblich an. Der analytische Verflüssigungsgrad sank von rd. 82 auf 55. Die Ausbeute betrug trotz des 95%igen CO-Umsatzes nur 111 g/Km³ Idealgas. Allerdings wurde dieser starke Anstieg der Vergasung gleichzeitig begünstigt durch einen zeitlich parallel im Synthesegas auftretenden Wasserstoffüberschuss. Infolge gewisser Umstellungen Kontaktierung wurde während dieser Tage ein Synthesegas geliefert mit einem CO:H₂-Verhältnis von 1:2,05.

Unter der gemeinsamen Wirkung von Temperatur und Wasserstoff wurde ein recht leichtes, stärker abgesättigtes Gesamtprodukt erhalten mit folgenden Eigenschaften:

Kerzin (-195°)	66 Vol.-%	(Olefine 23,7 Vol.-%)
Öl (195 - 320°)	19 " "	(" " 9,5 ")
Paraffin	15 " "	" " " "

Versuchsabschnitt 5 (6 Tage, vom 28.6. - 4.7.38).

Nachdem sich im Synthesegas wieder das frühere CO:H₂-Verhältnis von 1:1,93 eingestellt hatte, stieg die Ausbeute wieder an und zwar von 111 g/Km³ Idealgas bis auf 135.

Im Durchschnitt wurden 132 g erzielt. Das Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

Benzin (-195°)	63 Vol.-%	(Olefine 36,8 Vol.-%)
Ol ($195-320^{\circ}$)	24 " "	(" 18,2 ")
Paraffin	13 " "	" "

Der CO-Umsatz betrug in diesem Versuchsabschnitt 90% und lag damit etwa eben so hoch wie in Versuchsabschnitt 5. Der analytische Verflüssigungsgrad war indessen durch die Temperaturerhöhung um 9 Einheiten auf 75 abgesunken.

Versuchsabschnitt 6 (2 Tage, 5. bis 11.7.39).

Die Versuchsverhältnisse waren die gleichen wie bei Abschnitt 5, jedoch wurde die Aktiv-Nick-Salze aus dem Kreislauf ausgeschlossen, so dass das Benzol im Kreislauf mit herübergeführt wurde. Dies hatte zur Folge, dass die Astenbildung anstieg und der analytische Verflüssigungsgrad auf 69 absank. Die Ausbeute ging zunächst auf 105 g/Sm^3 Idealgas zurück, stieg jedoch dann innerhalb 7 Tagen allmählich auf 120 g an und hatte ihren Höchstwert bei Beendigung der Versuchsperiode offenbar noch nicht erreicht. Neben der erhöhten Vergasung war für diesen Versuchsabschnitt auch typisch das starke Absinken des Olefingehaltes im Benzol. Dies war nach der Hauptgrund, weswegen die Versuchsreihe abgebrochen wurde, da es nach dem damaligen Stand der Kenntnisse keinen Sinn hatte, das Benzolanteil zu vermehren, wenn die Olefinsahl dabei sank. Die Produkte hatten folgende Zusammensetzung:

Benzin (-195°)	63 Vol.-%	(Olefine 21,8 Vol.-%)
Ol ($195-320^{\circ}$)	25 " "	(" 13,3 ")
Paraffin	12 " "	" "

Aus dem Versuchsabschnitt folgt eindeutig, dass das Arbeiten im Kreislauf eine Herausnahme des Benzins vor Wiedereintritt in den Kontextofen erfordert, wenn man auf ein Maximum an direkt verwendbaren Primärprodukten Wert legt.

Versuchsabschnitt 7 und 8 (3 Tage, 12. bis 15.7.39).

Wir benutzten die Gelegenheit, in der vorhandenen Versuchsordnung einen kurzfristigen Versuch mit gesteigertem Durchsatz durchzuführen. Die Aktiv-Nick-Salze war hieran

wieder eingeschaltet.

Versuchsabschnitt 7 zeigt, dass bei einer 32%igen Überlast die CO-Aufarbeitung nicht beträchtlich abnahm. Auch nach einer Steigerung auf 175% der Normalmenge (Abschnitt 8) wurden immerhin noch 92% des CO umgesetzt. Allerdings handelt es sich um nur kurzfristige Versuchsdauern und es konnte auch wegen der beschränkten Leistung des Kompressors nur ein Kreislauf von 1:1,13 angewandt werden. Infolgedessen kann man auf Grund dieses Versuches nicht viel darüber aussagen, welche Leistungssteigerungen sich beim Kreislauf hinsichtlich des Umsetzes erzielen lassen.

Die Produkte hatten in Versuchsabschnitt 8 folgende Zusammensetzung:

Benzin (-199°)	58 Vol.-%	(Olefine 30,7 Vol.-%)
Öl (195-320°)	27 "	(" 12,9 ")
Paraffin	15 "	

Versuchsabschnitt 9 (8 Tage, 17. bis 25.7.38).

Die Versuchreihe wurde damit abgeschlossen, dass der nunmehr etwa 272 Monate alte Kontakt mit normaler Bebelastung im geraden Durchgang gefahren wurde um seine Aktivität zu prüfen. Um einen 75%igen Umsatz des CO zu erzielen, konnte die Temperatur um rd. 15° auf 197° gesteigert werden. Die Ausbeute betrug 116,6 g/Nm³ Idealgas mit folgender Zusammensetzung:

Benzin (-195°)	49 Vol.-%	(Olefine 21,4 Vol.-%)
Öl (195-320°)	23 "	(" 10,3 ")
Paraffin	28 "	

Die Produkte sind also auch ohne diesen Kreislauf angewandt wurde verhältnismäßig leicht. Der Olefingehalt ist allerdings niedrig.

Gesamtergebnis:

Beim Arbeiten im Hochtemperaturkreislauf (200°) mit einem normalen Co-ThO₂-Kontakt wurden mit Synthesegas bei einer durchschnittlich 93%igen Aufarbeitung des CO über einen Zeitraum von 39 Tagen 146 g flüss. Produkte je Nm³ Idealgas erhalten. Der Ofen produzierte in diesen 39 Tagen obenstiel

flüss. Produkte wie ein normal 75% aufarbeitender Ofen erster Stufe in 56 Tagen. Die CO-Aufarbeitung betrug zu Beginn der Versuchsperiode 99, am Ende 89%. Es ist nach diesem Ergebnis wie nicht möglich, bei einem Hochtemperaturkreislauf auf eine 2. Stufe ganz zu verzichten. Die Lebensdauer des Kontakts konnte in der vorliegenden Versuchsreihe infolge einer technischen Störung nicht genau ermittelt werden. Beträuft man die 1. Stufe solange, bis der CO-Nutzen auf etwa 60% abgefallen ist, so wird man bei vorsichtiger Schätzung mit einer Lebensdauer von 3 1/2 bis 4 Monaten, vielleicht aber auch 5 bis 6 Monaten rechnen können. Die flüssigen Produkte hatten folgende Zusammensetzung:

Benzin (-195°)	53 Vol.-%	(Diefine 40 Vol.-%)
Ol (195-320°)	30 "	(" 19 ")
Paraffin	17 "	

In unbeschadettem Zustand sind etwa 26 Gew.-% dieses Produktes bei einer Oktanzahl von 60 bzw. 22% bei einer Oktanzahl von 64 unmittelbar zu verwenden. Nach chemischer Vorbehandlung steigt diese Menge auf 45 bzw. 40 Gew.-%.

Durch Zugabe von Wassergas (etwa 15%) zum Synthesegas wird zwar die Diefinzahl des Benzins etwas erhöht, andererseits nahm unter den vorliegenden Versuchsbedingungen aber die Benzinsmenge selbst dabei ab, so dass weniger unmittelbar verwendbares Primärprodukt (40 bzw. 35 Gew.-%) gewonnen wurde als mit reinem Synthesegas.

Eine Temperaturerhöhung auf 210° hat sich wegen der starken Zunahme der Vergasung als unvorteilhaft erwiesen. Die Benzinsmenge stieg bei 210° bis auf 63%.

Es empfiehlt sich nicht, beim Hochtemperaturkreislauf das Benzin im Kreislaufgas zu belassen, da dabei sowohl die Vergasung ansteigt als auch der Sättigungsgrad des Benzins zunimmt.

Ddr.: A,
 P.
 Hg.
 He.
 Hov.
 Lurgi J.

gez.: Dr. Herbert

Bahn

001067

DVA Drucksynthese N. 38	Nachttemperatur - Kreislauf		Eigenschaften der flüssigen Produkte					2004-2100g, 7atü			
	Ofen 2, 2. Füllung		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Vorschuss- Abschnitt											
Datum	28.09-30.09 5.1938	19.10-30.10 6.1938	31.10-30.11 6.1938	1.12-14.12 6.1938	15.12-20.12 6.1938	21.12-20.01 7.1938	27.12-20.01 7.1938	23.01-20.02 7.1938	29.01-20.02 7.1938	25.02-20.03 7.1938	1000g, 1570g, 2000g 2, 5 mm Fraktion
Dichte/M Benzol	0,668	0,672	0,669	0,669	0,669	0,670	0,670	0,670	0,668	0,656	
" n-Paraffin	0,752	0,758	0,756	0,756	0,758	0,757	0,756	0,756	0,752	0,730	
" i-Paraffin	0,785	0,817	0,825	0,825	0,825	0,829	0,829	0,829	0,820	0,832	
Olefin M-Benzol	36,2	44,3	48,9	48,9	48,9	40,0	20,8	35,6	34,2	25,3	
" Kopf. Öl	14,6	26,2	22,7	22,7	22,7	19,8	17,0	17,2	14,7	14,8	
" -185°C	34,7	42,2	44,1	44,1	44,1	36,8	27,8	32,7	30,7	21,4	
" 185-300°C	11,4	22,2	19,8	19,8	19,8	18,2	19,3	19,0	24,9	22,3	
Ersiedeleigtm °C	39,3	34,8	39,5	39,5	39,5	32,6	36,0	34,0	37,5	39,6	
-700g	374	346	329	329	329	28,8	30,0	32,5	26,7	24,5	
-120°	344	326	324	324	324	26,5	27,8	30,0	24,5	28,7	
-140°	282	285	324	324	324	24,2	26,0	27,0	20,5	24,4	
-160°	479	40,2	39,0	39,0	39,0	24,2	26,0	27,0	20,5	24,4	
-180°	54,2	46,6	44,8	44,8	44,8	24,2	26,0	27,0	20,5	24,4	
-195°	58,8	50,7	49,5	49,5	49,5	24,2	26,0	27,0	20,5	24,4	
-200°	81,6	81,9	79,7	79,7	79,7	24,2	26,0	27,0	20,5	24,4	
-240°	94,5	96,2	81,8	81,8	81,8	24,2	26,0	27,0	20,5	24,4	
-350°	93,4	89,9	86,7	86,7	86,7	24,2	26,0	27,0	20,5	24,4	

29.12.1938