

Oberhausen-Holten, den 11. Juli 1939

Herrn Prof. Martin
" Dr. Hagemann
" Dir. Alberts
" Dip. Ing. Wilke

H. Romy
700502

Bericht über Leerrohrversuche im Rahmen der
Aromatisierung von K.-Wasserstoffen.

Beim Übergang von Laborversuchen zur Aromatisierung im halbtechnischen Maßstabe ergab sich die Notwendigkeit festzustellen, welches Material zur Aufnahme des Kontaktes am geeignetsten wäre. Zuberücksichtigten waren Zunderbeständigkeit (bei dem dauernden Wechsel Reaktion-Regenerierung), knackende und zerstörende Eigenschaften des Materials bezügl. der K.-Wasserstoffe, Preis und anderes mehr. Folgende Rohre wurden untersucht:

I. Metalle und Legierungen:

Deuro 16
Sichrosal 8
" 10
" 12

Eisen

V₂A

Kupfer

II. Keramische Stoffe:

Sillimanit

Porzellan

Pythagoras

ferner

Duranglas.

Die Versuchsbedingungen waren - falls nicht besonders in den Tabellen angegeben - stets dieselben. Reaktionstemperatur 490 ° 20 % Belastung pro Reaktionsstunde. (1 Reaktionsstunde = 60 Min.) Vergasertemperatur 300 °. Die Regenerierung d.h. die Luftbehandlung richtete sich nach der Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffes. 1. Stickstoffausblasung 3 Min., 2. Stickstoffausblasung 2 Min. Synthesegasbehandlung 5 Minuten. Die unausgewiesenen Verluste waren z.T. erheblich (bis 15 %), hauptsächlich durch undichte Stopfbüchsen, Risse in Schweißnähten und dergl. hervorgerufen. Auch war eine völlige Kondensation der tiefsiedenden Bestandteile - es wurde eine Benzinfraction 100 ° - 200 ° eingesetzt - bei dem zeitweilig sehr warmen Wetter - es wurde vorübergehend 40 ° Raumtemperatur gemessen - nicht immer zu erreichen.

001775
700503

worauf auch die in verschiedenen Gasproben gefundene O-Zahl 2,5 - 2,7 gegen sonst 2,0 - 2,1 hindeutet.

Tabelle I gibt nur die Endgasverhältnisse wieder, während in Tabelle II die gesamte Versuchsauswertung angegeben ist.

Tabelle I zeigt, dass sämtliche Metallrohre mit Ausnahme von Kupfer und allenfalls noch Deutro 16 stark zu Zerstörung der K.-Wasserstoffe neigen, dadurch erkennbar, dass der H_2 -Gehalt im Endgas bis zu 76 % beträgt. Ferner überwiegen bei grossem H_2 -Gehalt im Endgas stets die Anteile (in Vol %) der gesättigten K.-Wasserstoffe gegenüber den ungesättigten. Dies ist wohl auf eine hydratisierende Wirkung der Metalloberfläche zurückzuführen, denn in den Fällen, in denen der H_2 -Gehalt verhältnismässig gering ist liegen die Verhältnisse stets umgekehrt.

Sehr schön ist zu sehen wie bei Siedehomal 8 nach 10 Reaktionsstunden - bis dahin ist der H_2 -Gehalt im Endgas noch nicht sehr hoch - eine Aktivierung eintritt, sodass der H_2 -Gehalt auf 69 %, also fast auf das Dreifache des Anfangswertes ansteigt.

Ferner ist es sehr wesentlich, ob in den Metallrohren Rost vorhanden ist oder nicht. Tabelle I Reihe 7 und 8 gegenüber Reihe 11 und 12 zeigen dies deutlich. Rost begünstigt in jedem Falle eine Zerstörung der K.-Wasserstoffe und vergrössert die Verluste durch Kohlenstoffbildung.

Auch die Aufenthaltsdauer ist für die Gassusammensetzung erheblich. Dies ist aus Tabelle I Reihe 5 und 6 gegenüber Reihe 7 und 8 zu entnehmen. Die Verweilzeit ist bei 5 und 6 ^{weil} ~~etwa~~ 3 mal so lang wie bei 7 und 8, was nun allerdings zu einer wesentlich grösseren Krackgasbildung führt. Deutlich ^{er} kommen diese Verhältnisse in Tabelle II zum Ausdruck.

Aus Tabelle II ist festzustellen, dass - etwas überraschend - Kupfer im Leerrohrversuch eindeutig am besten ist, selbst wenn man berücksichtigt, dass durch ~~unangelegentlich~~ ^{Verluste} bei anderen Versuchen sich die Verhältnisse Flüssigprodukt - Krackgas noch etwas verschieben könnten. Kohlenstoffverluste treten bei Kupfer überhaupt nicht auf, der Wasserstoff rührt wohl von einer gesteigerten Oxydation her, die gewichtsmässig in Tab. II und volumemässig in Tab. I zum Ausdruck kommt. Etwas schlechter - bezüglich der Krackung - sind Porzellan und Pythagoras, noch schlechter Sillimanit und Duranglas. Sie weisen aber trotz vergrösserter Krackgasbildung noch keine Kohlenstoffverluste auf.

Erst bei Verwendung von Eisenrohren - auch bei legierten -

stellte sich eine Kohlenstoffabscheidung ein, die aber bei Sichromal 12 (Reihe 11) und Sichromal 10 (Reihe 12), beide entrostet, noch nicht übermässig groß ist. (1,7 bzw. 2 %). Gleichzeitig ging die Krackgasbildung erheblich zurück, sodass die Flüssigausbeute sogar grösser war als bei Sillimanit und Duranglas. Auch Deutro 16 zeigt in den ersten 10 Stunden nur 2,5 % C-Bildung, in den folgenden 9 Stunden dagegen bereits 3,6 %, sodass auch hier eine geringe Aktivierung auftritt, die bei längerer Versuchsdauer sehr wahrscheinlich noch weiter angestiegen wäre.

Völlig unbrauchbar sind Sichromal 8 und Eisen, ebenso V₂A, bei denen die Verluste nach 25 Reaktionsstunden bereits fast 10 % betragen. Sichromal 8 ergibt zwar in den ersten 10 Stunden nur 2,7 % Verlust, die Aktivierung setzt dann aber sehr stark ein. Tab. II Reihe 3 und 4)

Zwecke Auch Sichromal 10 und 12 rostfrei dürften für vorliegende Probe nicht in Frage kommen. Die Verluste betragen zwar nur 1,7 % (S1 12) - bzw. 2,3 % (S1 10) sind aber im Verhältnis zur Gesamtkohlenstoffbildung bei der Arosatisierung (ca. 4-5 %) reichlich hoch. Eine Aktivierung war während der Versuchsdauer von 21 Stunden nicht festzustellen, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass diese später doch noch eintritt. Möglicherweise wird die Induktions^{periode} durch den höheren Gehalt an Silicium und Aluminium nur verlängert.

Welchen Einfluss ein vorhandener Rostansatz auf die Zerstörung von K.-Wasserstoffen besitzt, ist aus Tab. II Reihe 7 und 8 gegen Reihe 11 und 12 erkennbar. Die Verluste betragen (nicht entrostet): 6 % bei S1 12 und 7 % bei S1 10. Dieselben Rohre, mechanisch vom Rost befreit mittels Drahtbürste, zeigen später nur noch 1,7 % (S1 12) und 2,2 % (S1 10) Verluste. Die Krackgasbildung ist vor und nach der Entrostung praktisch dieselbe, der Rost ist also darauf ohne Einfluss.

Die Menge des gebildeten Krackgases hängt dagegen stark von der Aufenthaltsdauer der Reaktionsprobe im Reaktionsraum ab. Tab. II Reihe 5 und 6 gegen Reihe 7 und 8 zeigen dies ganz eindeutig. Die schon erwähnten Sichromalrohre 10 u. 12 (nicht entrostet) wurden einmal mit 8,5 % (S1 12) bzw. 6,1 % (S1 10) anschliessend mit 20 % Krackgas beaufschlagt. (Beaufschlagung ausgedrückt in ccm Benzol/Std / ccm Rohrvolumen)

In den beiden ersten Fällen ist die Bildung von Krackgas mehr als doppelt so groß wie bei 20 % iger Beaufschlagung. Wesentlich dabei

ist, dass die Kohlenstoffbildung von der Aufenthaltsdauer unabhän-
gig ist, die Verluste sind trotz 3 mal so grosser Versuchsdauer
bei den entsprechenden Versuchen (5-7 und 6-8) innerhalb der Versuch
fehler gleich.

Zuletzt seien noch einige Versuche erwähnt, die der Fest-
stellung dienen, welchen Einfluss die Grösse der Wandschlüsse auf
Kraechung und Zerstörung ausübt. Zwei Pythagorasrohre ϕ 14 mm und
 ϕ 19,6 mm fanden zu diesem Zweck Verwendung. Die Dimensionen waren
so gewählt worden, dass das 14 mm Rohr fast genau das halbe Volu-
men wie das 19,6 mm Rohr besaß. Die Beanspruchung betrug bei bei-
den Versuchen genau 18 %. Es entsprachen also bezüglich der Durch-
satzmenge 2x14 mm Rohre genau einem 19,6 mm Rohr. Dagegen war an
Wandschlüssen vorhanden: im ersten Fall $2 \times 620 \text{ cm}^2$, im zweiten Fall
 $1 \times 870 \text{ cm}^2$. Das Ergebnis der Versuche zeigt Tab. II Reihe 15 u. 16.
Deutlich erkennbar ist die Flüssigausbeute bei dem 19,6 mm Rohr
größer als bei dem 14 mm Rohr, dagegen ist die Kraechungsmenge ge-
ringer. Verluste traten in beiden Versuchen nicht auf. Damit ist
sichergestellt, dass bei sonst gleichen Bedingungen, je größer
das Verhältnis Wandschlüsse - Fläche Einsatzmenge ist, desto ungünstiger
das Verhältnis Flüssigausbeute - Kraechungsmenge sein wird.

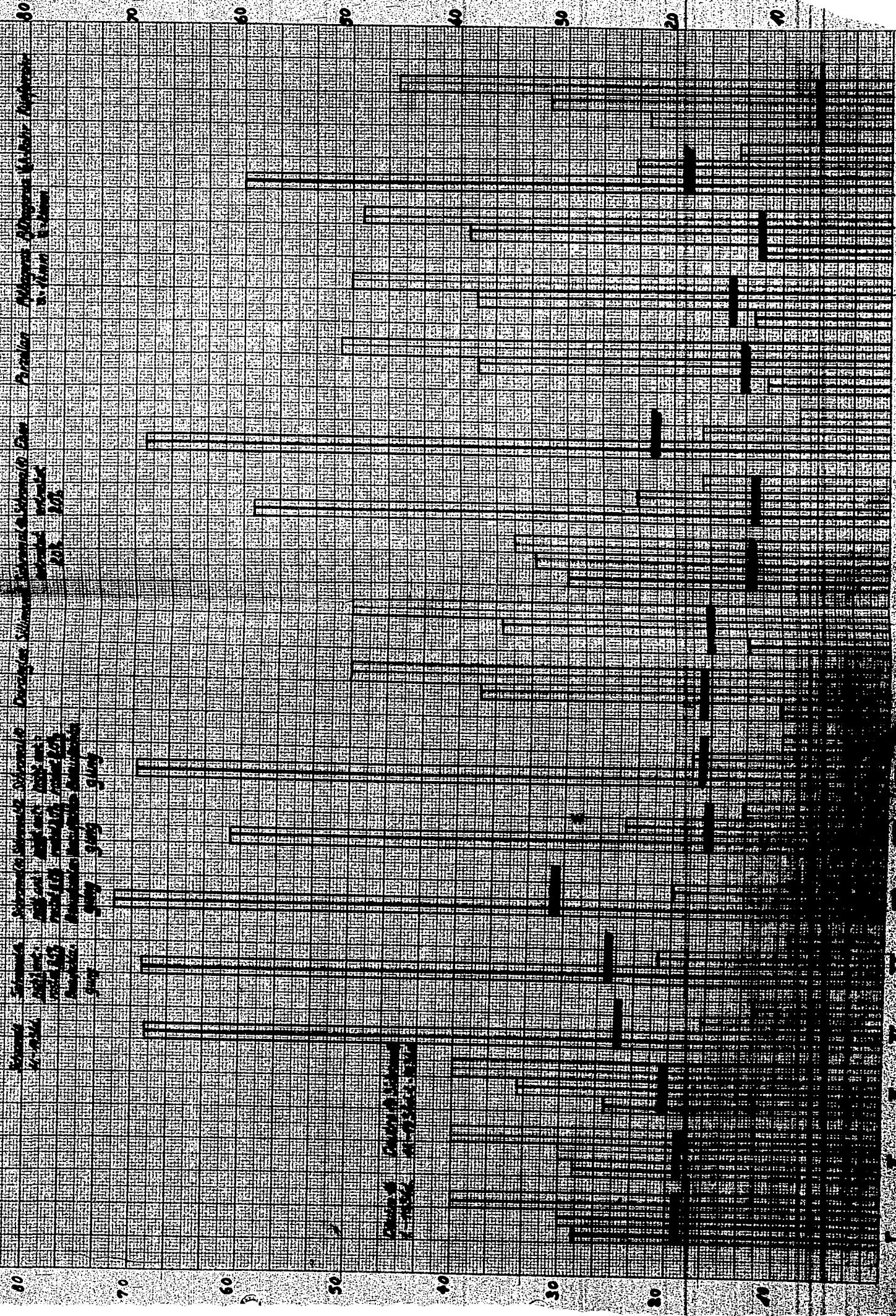
Bei der Auswertung sämtlicher Versuche wurden die unange-
wiesenen Verluste unberücksichtigt gelassen.

Rohr

001778
 700506

Tabellen

Schwermetalle im Grundwasser und Bodenluft in G...



Stationen: ...
 Datum: ...
 Maßstab: ...

I I I I I I I I I I I I I I I I

00179507

Gew. % Flüssigprodukt

Gew. % C, H, O, H₂O

Gewicht % C, H

Tabella II.

Gew. % C, H

Gew. % C-Verluste

