

Holtten, den 11. Juni 1940  
F/Mi.

Herrn Direktor A l b e r t s .

Eingang:	14.6.40
Lfd. Nr.:	528
Beantw.:	/

Betr.: Prüfung von Kontakten unter Druck, bei besonderer  
Berücksichtigung der Bedingungen der großtechnischen  
Anlage.

(Versuchszeit vom 28.3. bis 27.5. 1940. Versuchsdurchführung Chemo-Ing. Klassen)

Zur genauen Ermittlung des Verhaltens von Kontakten bei der Benzin-Synthese unter den der großtechnischen Anlage entsprechenden Bedingungen, insbesondere der Ermittlung des Vergasungsgrades und des Einflusses der Aufenthaltsdauer des Gases am Kontakt, wurde in einem den großtechnischen Drucköfen nachgebildeten Versuchsdruckofen ein Kontakt, der sich bei der Laboratoriumsprüfung als hochaktiv erwiesen hatte, einer Prüfung unterzogen, wobei der Ofen in Abhängigkeit vom Block 2e mit Sy-Gas II beschickt wurde.

Der mit vier in ihren Abmessungen genau den Öfen der Großanlage entsprechenden Rohren versehene Versuchsofen gestattete eine unabhängige Temperaturführung. Obgleich der Ofen am Kreislauf des Blockes 2e angeschlossen ist, konnte durch die Einstellung des Wassereintritts die Temperatur reguliert werden, da die Abstrahlung des Ofens größer ist als die Reaktionswärme der vier Rohre. Zur Festlegung des Einflusses der Aufenthaltsdauer des Gases am Kontakt wurde

Rohr 1 und 4 in 4,50 m,  
Rohr 2 in 2,25 m,  
Rohr 3 in 1,125 m

Schichtlänge mit Mischkontakt: Masse aus Kubel NPr 211, gefüllt in Ofen 34 am 20. März 1940, Kennnummer: 1993, Reduktionswert: 56%, Co-Gehalt: 32,8%, Schüttgewicht: 0,248 g/cm<sup>3</sup>, Farbe: braunschwarz, gefüllt. Rohr 4 mußte kurz nach Versuchsbeginn wegen Undichtigkeit ausser Betrieb gesetzt werden.

Beim Einfüllen der kurzen Kontaktschicht<sup>ca</sup> unter Verwendung einer Kupferspirale, wie dies beim Rohr 1 der Fall ist, würde der obere Teil des Rohres zur Vorheizung des Gases dienen, sodaß das Sy-Gas hier unter anderen Bedingungen auf den Kontakt auftrifft als beim vollgefüllten Rohr. Zur Vermeidung dieser Vorwärmung wurde der Kontakt in die obere Hälfte des Rohres verlegt durch Füllung des entsprechenden unteren Rohrteiles mit Raschig-Ringen. Die Belastung des Kontaktes betrug 1 l Sy-Gas/g Kobalt. So wurde das Rohr 1 mit 390 l/Std., Rohr 2 mit 195 l/Std. und Rohr 3 mit 97,5 l/Std. beschickt. Das entspricht einer Raumgeschwindigkeit von:

Rohr 1 = 93; Rohr 2 = 46,5; Rohr 3 = 23,25  
also einer gleichen Belastung und Verweildauer des Gases am Kontakt in allen drei Röhren.

Nach einer Anfahrzeit von 285 Std. war eine Temperatur von 180,5° oben/ 183° unten erreicht, die bis zur 645. Betriebsstunde auf 183° oben/ 185° unten gesteigert wurde.

Die Messung der Temperaturen erfolgte in oberen und unteren Drittel des Ofens, wobei eine zwischen der Ein- und Austrittstemperatur bestehende Differenz von 2 - 3° festgestellt werden konnte.

Das Sy- und Endgas in dieser Zeit über 360 Std. hatte folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Schichtlänge	Sy-Gas II	Endgas R.1	Endgas R.2	Endgas R.3
		4,50 m	2,25 m	1,125 m
CO <sub>2</sub>	23,2	55,5	51,6	45,3
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0,7	0,9	0,9	0,7
O <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	21,8	5,0	7,0	11,2
H <sub>2</sub>	41,4	4,1	7,9	14,7
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	4,7	16,4	15,2	13,0
H <sub>2</sub>	8,2	18,1	16,6	15,1
C-H.	1,27	1,53	1,51	1,45
CO : H <sub>2</sub>	1:1,905			

Die Ermittlung der Sy-Gasmenge erfolgte durch Urmessung der Endgasmenge unter Rückrechnung auf Grund der Stickstoffkonzentration.

Die Vergleichswerte zwischen  $H_2$ - und  $CO_2$ -Kontraktion sind wie folgt:

	<u>R 1</u>	<u>R 2</u>	<u>R 3</u>
$H_2$ -Kontraktion	54,7 %	50,6 %	45,7 %
$CO_2$ -Kontraktion	58,2 %	55,1 %	48,8 %

Der aus den Gasanalysen errechnete  $CO$ -Umsatz beträgt:

	<u>R 1</u>	<u>R 2</u>	<u>R 3</u>
I.	89,5 %	82,3 %	72,1 %
II.	94,4 %	86,8 %	76,0 %

Die unter I. aufgeführten Werte beziehen sich auf das eingebrachte  $CO$  und die unter II. auf das nutzbare  $CO$ , also Wasserstoff.

Der aus dem gebildeten Methan errechnete Vergasungsgrad beträgt:

	<u>R 1</u>	<u>R 2</u>	<u>R 3</u>
bez. a. unges. $CO$	15,5 %	15,6 %	15,0 %
bez. a. nutz. $CO$	12,8 %	13,5 %	11,4 %

Hinsu kommt noch die als Vergasung zu wertende  $CO_2$ -Bildung:  
Bezogen auf ungesetztes  $CO$ :

	<u>R 1</u>	<u>R 2</u>	<u>R 3</u>
$CH_4$ -Neubildung	15,5 %	15,6 %	15,0 %
$CO_2$ -Neubildung	+10,2 %	+12,8 %	+ 8,9 %
Summe der Vergasung	25,7 %	28,4 %	23,9 %

Bezogen auf nutzbares  $CO$ :

	<u>R 1</u>	<u>R 2</u>	<u>R 3</u>
$CH_4$ -Neubildung	12,8 %	13,5 %	11,4 %
$CO_2$ -Neubildung	+ 9,7 %	+11,1 %	+ 6,8 %
Summe der Vergasung	22,5 %	24,6 %	18,2 %

Der Vergasungsgrad ist in besonders starkem Maße eine Temperaturfunktion und schwankt zwischen 20 und 25 %. Es verbleibt also für die theoretische Verflüssigung noch ein Rest von:

	<u>R 1</u>	<u>R 2</u>	<u>R 3</u>
des ungesetzten $CO$ .	76,3 %	71,6 %	76,1 %

Hieraus errechnen sich folgende spezifische

## Ausbeuten:

	<u>R 1</u>	<u>R 2</u>	<u>R 3</u>
Sy-Gas	94 g/Nm <sup>3</sup>	81 g/Nm <sup>3</sup>	76 g/Nm <sup>3</sup>
I-Gas	151 g/Nm <sup>3</sup>	131 g/Nm <sup>3</sup>	122 g/Nm <sup>3</sup>

Die praktische Sy-Gas-Ausbeute beträgt:

	<u>R 1</u>	<u>R 2</u>	<u>R 3</u>
Sy-Gas	77 g/Nm <sup>3</sup>	79 g/Nm <sup>3</sup>	75 g/Nm <sup>3</sup>
I-Gas	124 g/Nm <sup>3</sup>	127 g/Nm <sup>3</sup>	118 g/Nm <sup>3</sup>

Das entspricht einer praktischen Verflüssigung von:

62.3 %	69.7 %	75.6 %
--------	--------	--------

des ungesetzten CO.

Die zwischen der praktischen und theoretischen Ausbeute bestehende Differenz muss durch die Bildung von Gasol bedingt sein. Da aber Gasol bei diesen Versuchen nicht erfasst wurde und vor allem die Bilanzen aus Endgasanalysen ohne Berücksichtigung der C-Zahl errechnet sind, kann über die Höhe der Gasolbildung nichts Bestimmtes gesagt werden.

Nach dieser Versuchsperiode wurde eine Angleichung des Gasdurchganges der Rohre 2 und 3 an Rohr 1 vorgenommen. Nach 312 Stunden war der gewünschte Durchgang von 390 l/Std. je Rohr erreicht. Die mittlere Temperatur während der nächsten 460 Betriebsstunden betrug 185°, d.h. 184° oben - 186° unten.

Die Sy- und Endgasdurchschnittsanalysen hatten folgende Zusammensetzung:

Schichtlänge:	Sy-Gas II	Endgas R 1 4.5 m	Endgas R 2 2.25 m	Endgas R 3 1.125 m
CO <sub>2</sub>	26.5	50.5	45.9	32.5
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0.7	1.1	1.0	0.7
O <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0
CO	21.5	10.6	12.9	19.5
H <sub>2</sub>	35.5	4.6	10.0	26.6
C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	5.8	13.9	13.0	8.6
N <sub>2</sub>	10.2	19.3	17.2	12.5
C-Zahl	1.43	1.48	1.45	1.52
CO:H <sub>2</sub>	1:1.65			

Für diese Versuchsperiode war das CO-H<sub>2</sub>-Verhältnis des Sy-gases II der Grossanlage besonders schlecht, wie aus obigen Durchschnittsanalysen zu ersehen ist.

Aus den Gasanalysen errechnen sich folgende Werte:

	R 1	R 2	R 3
N <sub>2</sub> -Kontraktion	47.2 %	40.7 %	18.4 %
CO <sub>2</sub> -Kontraktion	47.9 %	42.7 %	19.6 %

**CO-Umsatz:**

I. bezogen auf eingebrachtes und

II. bezogen auf nutzbares CO:

	R 1	R 2	R 3
I.	74.0 %	64.4 %	26.8 %
II.	89.6 %	78.0 %	32.5 %

**Neubildung von Methan:**

	R 1	R 2	R 3
bez. a./unges. CO	9.6 %	13.8 %	21.2 %
bez. a./nutzb. CO	8.6 %	10.8 %	6.9 %

**Neubildung von Methan und CO<sub>2</sub>, bezogen auf umgesetztes CO:**

	R 1	R 2	R 3
CH <sub>4</sub> -Neubildung	9.6 %	13.8 %	21.2 %
CO <sub>2</sub> - " +	2.5 %	6.5 %	1.0 %
Summe der Vergasung	12.1 %	20.3 %	22.2 %

**bezogen auf eingesetztes nutzbares CO**

	R 1	R 2	R 3
CH <sub>4</sub> -Neubildung	8.6 %	10.8 %	6.9 %
CO <sub>2</sub> - " +	2.3 %	5.1 %	0.3 %
Summe der Vergasung	10.9 %	15.9 %	7.2 %

Der niedrigere CO-Umsatz ebenso wie der geringere Vergasungsgrad des Rohres 1 in dieser Versuchsperiode im Vergleich zu den Werten der ersten Versuchsreihe ist bei unveränderten Versuchsbedingungen dieses Rohres auf das bereits erwähnte für die Synthese ungünstigere Verhältnis des CO:H<sub>2</sub> mit 1:1.65 zurückzuführen.

Das  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis im Endgas des Rohres 1 betrug im Durchschnitt 1:0.43, während sich dieses Verhältnis im Rohr 2 auf 1:0.77 und im Rohr 3 auf 1:1.38 belief. Es ist also wahrscheinlich, dass bei diesen Bedingungen ansteigend mit dem  $\text{CO:H}_2$ -Verhältnis die  $\text{CH}_4$ -Neubildung ebenfalls schnell zunimmt.

Für die theoretische Verflüssigung ergibt sich danach:

	R 1	R 2	R 3
	87.9 %	79.7 %	77.8 %
des umgesetzten CO.			

Die praktische Verflüssigung mit

	R 1	R 2	R 3
Sy-Gas	69 g/Nm <sup>3</sup>	62 g/Nm <sup>3</sup>	27 g/Nm <sup>3</sup>
I-Gas	130 " "	117 " "	51 " "
ergibt	71.0 %	71.4 %	74.4 %
des umgesetzten CO.			

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass unter großtechnischen Bedingungen in der II. Stufe noch eine Aufarbeitung von rd. 95% des nutzbaren CO zu erzielen ist, ohne dass eine Erhöhung des Vergasungsgrades eintritt.

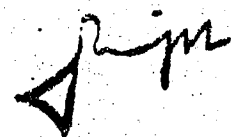
Die als Anlage 1 beigelegte graphische Darstellung zeigt eindeutig, dass bei dem um einige Temperaturgrade niedriger arbeitenden Kontakt der Rohre 2 und 3 ein geringerer Gesamt-CO-Umsatz erfolgt, während jedoch der prozentuale Verflüssigungsanteil dieser Rohre etwa dem des Rohres 1 gleichkommt. Die Vergasung bzw. der Gasol- oder Verlustanteil ist bei den kurzen Schichtlängen deutlich geringer als bei der 4.50 m langen Schicht im Rohr 1.

Aus der graphischen Darstellung der Kontraktion und des CO-Umsatzes der 2. Versuchsperiode (Anlage 2) geht deutlich hervor, dass die Hauptumsetzung in der oberen Hälfte der Rohre stattfindet, während der untere Teil nur einen kleinen Bruchteil des Gesamtumsatzes leistet. Die Auftragung des CO-Umsatzes, nach den einzelnen Reaktionsprodukten getrennt, ergibt ebenfalls ein

anschauliches Bild, doch stört hier der durch die verschiedenen Reaktionstemperaturen bedingte unregelmässigen Verlauf.

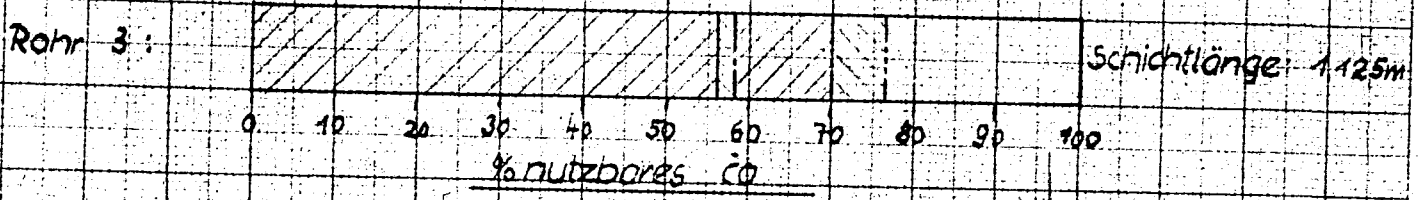
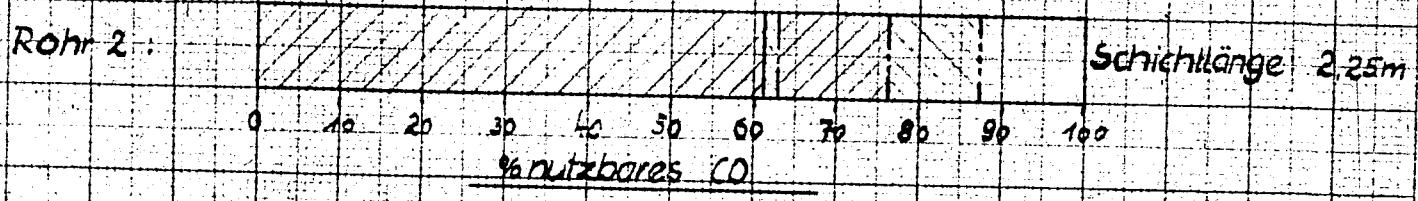
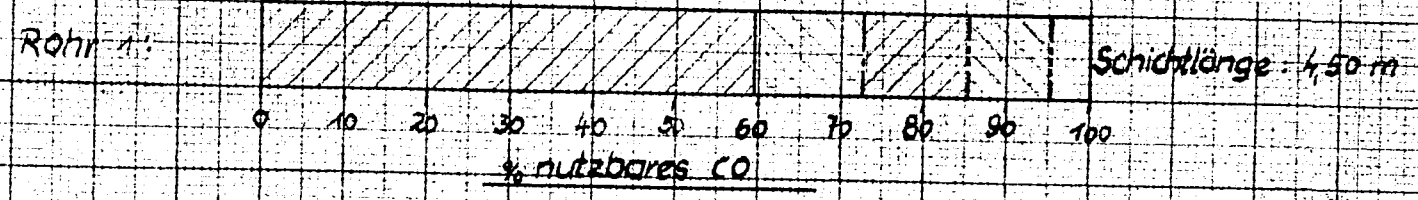
Hätten die Versuche unter gleichen Temperaturbedingungen durchgeführt werden können, so würden die erhaltenen Kurven den schon früher bei der Normalsynthese erhaltenen Aufarbeitungsdiagrammen gleichen, und zwar würde die Kurve für den Gesamt-CO-Umsatz in ihrem Verlauf etwa der in der graphischen Darstellung aufgezeichneten unterbrochenen Linie gleichkommen.

Der Versuch läuft seit dem 27.5.40. unter den Bedingungen der 2. Versuchsperiode weiter. Der Verlauf während dieser Zeit bestätigt die bereits aufgeführten Ergebnisse. Es ist beabsichtigt, bis zur Ausserbetriebnahme des Blockes 20 den Versuch unter den Bedingungen des ersten Versuchsabschnitts weiterzuführen zum Vergleich mit den schon erhaltenen Ergebnissen; doch scheint es wünschenswert, dass das  $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis hierbei möglichst dem tatsächlichen Verbrauchsverhältnis nahekommt, da sich ein ungünstigeres Verhältnis, wie bereits in der 2. Versuchsperiode gezeigt werden konnte, störend auswirkt.

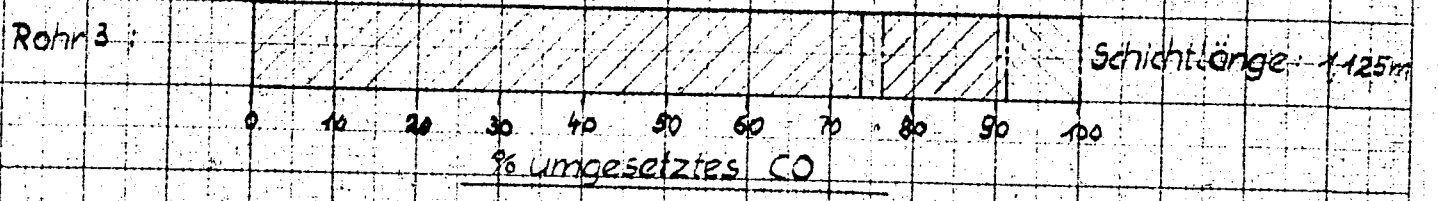
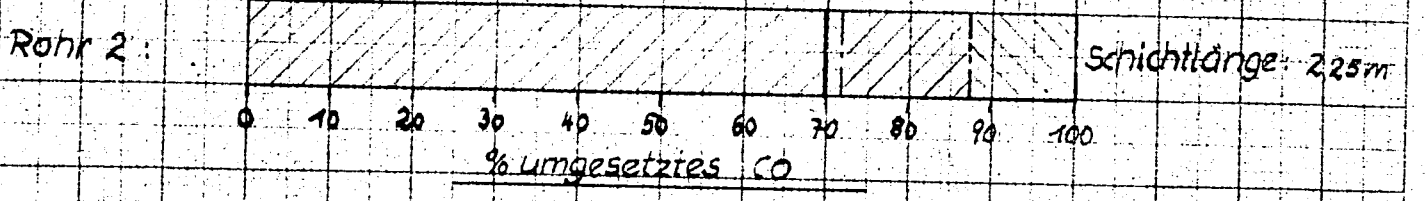
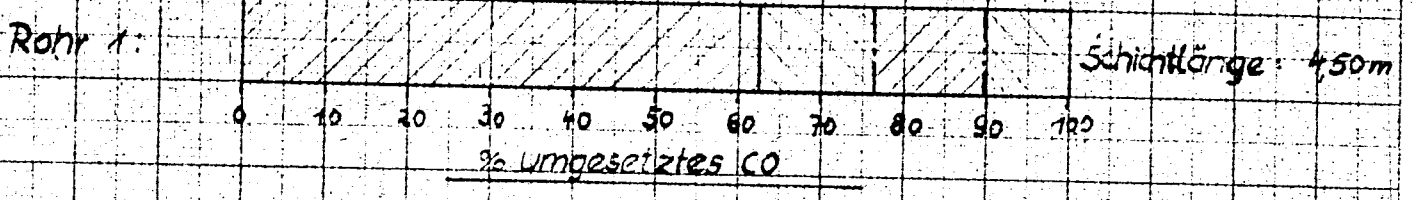


Druck: Martin  
Hagemann ✓  
Neweling  
Schuff  
Betriebskontrolle

Vergasungs- und Verflüssigungsanteile des nutzbaren CO bei gleicher Belastung (1. Versuchsperiode)



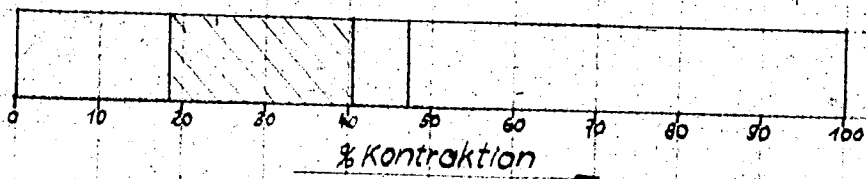
Vergasungs- und Verflüssigungsanteile des umgesetzten CO bei gleicher Belastung (1. Versuchsperiode)



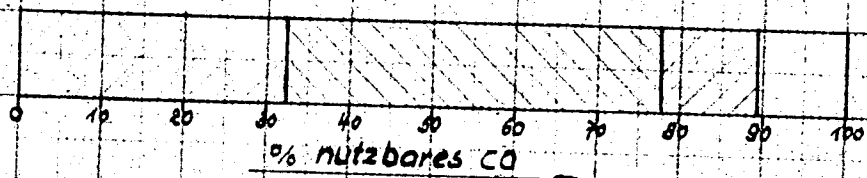
praktische Verflüssigung      Verlust + Gasol      Differenz zwischen prakt. und theor. Verflüssigung      CH<sub>4</sub>-Vergasung      CO<sub>2</sub>-Vergasung



Kontraktionen der einzelnen Schichten :



CO-Umsatz der einzelnen Schichten :



1. Viertel      2. Viertel      3. und 4. Viertel

Vergasungs- und Verflüssigungsanteile des nutzbaren CO :

