

L U R G I

Gesellschaft für Wärmetechnik mbH.
Laboratorium Mousonstr.

Frankfurt a/M., den 26. April 1939

B e r i c h t Nr. 6.

Betr. Dauer-Versuch über 7½ Monate mit verdünnten
Kobalt-Kontakten und Wassergas mit und ohne Kreislauf.

Aufgabe: Es war festzustellen, ob ein verdünnter Kobalt-Kontakt
im Betrieb mit Wassergas eine ausreichende Lebensdauer
erzielt.

Versuchsordnung:

Verwendet wurde ein Kontaktofen mit 2 Rohren in je
3 m hoher Schicht mit verdünntem Kobalt-Thorium-Magnesium-Korn
korn (100 Co : 5 ThO₂ : 10 MgO : 600 K-Gur). Es handelt sich um den
gleichen Kontakt, der im Sommer 1938 im Ofen II in Holten eingesetzt
wurde. Beide Kontaktrohre konnten mit und ohne Kreislauf gefahren
werden.

1. Betriebsperiode. (v. 9.9.38 - 6.11.38).

In dieser Periode sollte festgestellt werden, welche Un-
terschiede bei verdünntem Kontakt und Wassergasbetrieb mit und ohne
Kreislauf bestehen.

Von den beiden Kontaktrohren wurde das eine mit, das
andere ohne Kreislauf unter 7 atü Druck bei 195° mit Wassergas in
Betrieb genommen. Die Temperatur wurde nach 24 Stunden auf 205° ge-
steigert und blieb dann während der 8-wöchentlichen Versuchsperiode
konstant. Die Gasbeaufschlagung beider Kontakte entsprach durch-
schnittlich einer 0,7-fachen Vol.-Belastung. Bei dem im Kreislauf ar-
beitenden Rohr I betrug das Kreislaufverhältnis 1 : 4.

Gasanalysen: (Durchschnittswerte über 8 Wochen).

	Eintrittsgas	Kreislaufgas Rohr I	Restgas Rohr I m. Krslf.	Restgas Rohr II o. Krslf.
CO ₂	0,3	1,3	1,4	2,2
C _n H _m	-	0,1	0,1	0,6
O ₂	0,1	0,2	0,2	0,2
CO	39,0	44,6	44,3	45,2
H ₂	50,1	29,3	26,9	22,8
CH ₄	0,2	3,0	3,5	4,3
N ₂	10,3	21,5	23,6	24,7
C-Zahl	-	1,03	1,04	1,23
<u>Kontraktion:</u>			56,6 %	58,3 %
<u>H₂-Umsatz:</u>			75,6 %	81,7 %
<u>CO + H₂-Umsatz:</u>			64 %	68,2 %
<u>Analyt. Verflüssigung:</u>				
(ber. auf H ₂ +H ₂ 2)			90,3 %	83,3 %
<u>Ausbeuten:</u>				
je Nm ³ Idealgas (H ₂ +H ₂ / 2)			130,6 g	132,2 g
ergibt umgerechnet auf 95-%igen Umsatz			(164 g)	(153 g)
je Nm ³ Nutzgas (inertfreies Gas)			110,0 g	111,6 g
<u>Zusammensetzung der Produkte:</u>				
Benzin bis 200°			55 Vol. %	49 Vol. %
Öl 200-320°			30 "	28 "
Paraffin über 320°			15 "	23 "
			100 Vol. %	100 Vol. %
Olefine im Benzin bis 200°			63	38
" " Öl 200-320			55	35
Dichte des Benzins bei 15°			0,705	0,703

Diese Ergebnisse sind in den Anlagen 1-4 graphisch dargestellt.

Zusammenfassung der 1. Versuchsperiode.

1.) Die Lebensdauer des untersuchten verdünnten Kobaltkontaktes im Wassergasbetrieb ist beim Arbeiten mit Kreislauf nicht geringer als im geraden Durchgang.

2.) Der verdünnte Kontakt liefert bereits im geraden Durchgang mit Wassergas gleich hohe Ausbeuten wie ein konzentrierter Normalkontakt mit Synthesegas, bei qualitativ besseren Primärprodukten.

3.) Im Wassergaskreislauf gibt der verdünnte Kontakt eine geringere Methanbildung und damit übereinstimmend eine ca. 6 g höhere Ausbeute (bezogen auf 75 %igen Umsatz) als ohne Kreislauf. Die Benzinmenge und die Olefinzahl des Benzins sind im Kreislaufbetrieb höher.

2. Betriebsperiode. (12.11.38 - 15.11.38).

Um sicher zu gehen, dass die betrieblichen Unterschiede der beiden Kontaktrohre nicht zufälliger Natur sind, wurde nach 1475 Betriebsstunden (62 Tage) der Kontakt des Rohres 2 im Kreislauf weiter gefahren. Hierbei stellte sich genau derselbe Verflüssigungsgrad heraus wie beim Rohr 1 (vergl. Anlage 5, in der zum Vergleich auch die erste Betriebsperiode des Rohres 2 mit aufgenommen ist. Um diese Zeit fiel das bisher mit Kreislauf betriebene Rohr 1 durch eine Betriebsstörung für die weiteren Versuche aus).

3. und 4. Betriebsperiode. (15.11.38 - 14.1.39).

In den vorhergehenden Perioden war die Reaktions-Temperatur nicht geändert worden, sodass der Wasserstoffumsatz von anfänglich 85 % auf 70 % abgefallen war. Es sollte nun versucht werden, wieder auf den ursprünglichen Umsatz zu kommen. Aus der Erfahrung heraus, dass eine Temperaturerhöhung im

Kreislaufbetrieb zum Ausgleich absinkender Aktivität nachteilig ist, wurde beim Rohr 2 zunächst der Kreislauf abgestellt. Um 85 % Wasserstoffumsatz zu erreichen, musste die Temperatur von 208 auf 223° gesteigert werden. Hierdurch fiel jedoch der analytische Verflüssigungsgrad von 90 auf 74 % ab. Man hätte also den Kontakt nach üblicher Auffassung als erschöpft betrachten müssen. Durch Wiedereinschaltung des Kreislaufes (4. Betriebsperiode) stieg jedoch der Verflüssigungsgrad wieder auf 86 %. Hätten wir die Temperatur im Kreislaufbetrieb erhöht, so hätte dieses Ergebnis nicht erzielt werden können. Vom Beginn der Wiedereinschaltung des Kreislaufes arbeitete der Kontakt weitere 55 Tage völlig konstant (ohne irgendeinen Aktivitätsabfall) weiter mit folgenden Ergebnissen :

Gasanalysen : (Durchschnitt über 55 Tage) .

	<u>Eintrittsgas:</u>	<u>Kreislaufgas:</u>	<u>Restgas:</u>
CO ₂	2,1	5,2	6,1
C _n H _m	-	0,2	0,3
O ₂	0,1	0,2	0,1
CO	38,7	44,1	45,0
H ₂	51,0	26,3	21,3
CH ₄	0,3	4,7	5,8
N ₂	7,8	19,1	21,6
C-Zahl	-	1,02	1,03
<u>Kontraktion:</u>			63,9 %
<u>H₂-Umsatz :</u>			84,9 %
<u>CO+ H₂-Umsatz :</u>			73,3 %
<u>Ausbeute :</u>			
g/Nm ³ Idealgas (H ₂ +H ₂ /2)		138,8 (bezogen auf 95%igen H ₂ -Umsatz = 155)	
g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)		118	

Analyt. Verflüssigungsgrad: 86 %.

Zusammensetzung der Produkte:

Benzin bis 200°	57 Vol.%	
Oel 200-320°	29 "	
Paraffin über 320°	14 "	
	100 Vol.%	
Olefine im Benzin bis 200°	60 Vol.%	
" im Oel 200 - 320°	45 "	
Dichte des Benzins bei 15°	0,702	
" des Oels	0,770.	

b. Betriebsperiode.

Gegen Ende der 4. Betriebsperiode (vgl. Anlage b) wurde versucht, die 0,7-fache Belastung auf Normallast zu erhöhen. Um den gleichen Umsatz zu halten, musste die Temperatur um 10° auf 233° gesteigert werden. Gleichzeitig fiel der Verflüssigungsgrad von 87 auf 79 %.

Es wurde nun wiederum der Kreislauf abgestellt, worauf der Verflüssigungsgrad bis auf 72 % absank. Das Wiedereinschalten des Kreislaufes schaffte noch keine befriedigenden Verhältnisse, sodass der Kreislauf erneut abgestellt (3020te - 3100te Betriebsstunde) und die Temperatur weiterhin auf 237° gesteigert wurde. Hierdurch fiel der Verflüssigungsgrad auf 67 % und besserte sich auch nicht mehr wesentlich nach Wiedereinschalten des Kreislaufes. Die Durchschnittsausbeute der nächsten 12 Tage (3130te - 3400te Betriebsstunde) betrug nur 115 g/Nm³ Idealgas trotz 87%igem H₂-Umsatz.

Zusammensetzung der Flüssigprodukte :

Benzin bis 200°	76 Vol.%	Olefinzahl	72
Oel 200-320°	19 "	"	44
Paraffin üb.320°	5 "	"	

Ergebnis der 5. Betriebsperiode:

Nach längerem Betrieb eines Kontaktes lässt sich die Gasbelastung wirtschaftlich nicht mehr steigern.

6. Betriebsperiode.

Der nunmehr bereits 3400 Stunden (4 $\frac{3}{4}$ Monate) alte Kontakt, der nicht durch natürliches Altern sondern lediglich durch die Versuche der 5. Periode gelitten hatte, wurde nunmehr allmählich auf 10, dann auf 12 und schliesslich auf 20 atü Betriebsdruck gebracht (Gasbelastung normal, Kreislauf 1 : 4).

In der 20 atü-Periode wurden folgende Ergebnisse erhalten :

Gasanalyse : (angenäherter Durchschnitt über 9 Wochen).

	<u>Eintrittsgas:</u>	<u>Kreislaufgas:</u>	<u>Restgas:</u>
CO	7,1	15,8	18,3
C _n H _m	-	0,6	0,4
O ₂	0,1	0,1	0,1
CO	35,4	46,4	36,4
H ₂	47,2	18,3	13,3
CH ₄	0,5	6,3	7,0
N ₂	9,6	12,5	24,5
C-Zahl :	-	1,15	1,12

- Kontraktion: 60,8 %
- H₂-Umsatz: 89 %
- CO+H₂-Umsatz: 76,4 %
- anal. Verfl. Grad: 85 %

Ausbeute:

140 g/Nm³ Idealgas (H₂+H₂/2) (bez. auf 95%igen H₂-Umsatz = 148 g/cbm)

119 " Nutzgas (inertfreies Gas).

Zusammensetzung der Produkte:

Es sieden Benzin bis 200°	64 Vol.%	(Olefinzahl 62%)
Oel 200-320°	24 "	" 46%
Paraffin üb. 320°	12 "	"

Mit diesen Ergebnissen arbeitete der Kontakt 2 Monate konstant weiter bis zu einem Betriebsalter von 7½ Monaten, ohne dass eine Abfalltendenz zu beobachten war. Der Versuch wurde dann abgebrochen, da nicht abzusehen war, wann der Kontakt erschöpft sein würde.

Zusammenfassung:

1.) Ein Co-ThO₂-MgO-Kieselgur-Kontakt (100:5:15:800) wurde 7½ Monate unter stark wechselnden Bedingungen im Betrieb gehalten. Die Durchschnittsausbeute über die gesamte Betriebszeit betrug 139 g/Nm³ Idealgas (H₂+H₂/2) bei 87%igem Wasserstoffumsatz. Dies entspricht einer Dauerausbeute von 150 g/Nm³ Idealgas für 95 %igen Umsatz. Die Produktion an flüssigen Primärprodukten betrug in der bisherigen Versuchszeit mehr als 1210 g/g Kobalt. Damit ist bewiesen, dass die Lebensdauer verdünnter Kontakte - sogar mit Wassergas betrieben - die Lebensdauer der Normalkontakte übertrifft, wodurch sich eine Kobalt-Ersparnis von mindestens 60 % ergibt.

2.) Es gibt im Kreislauf Betriebsbedingungen, bei denen der normale ... wahrscheinlich mit der Paraffinbildung zusammenhängende ... Aktivitätsabfall praktisch zu verschwinden scheint. Welche Bedingungen im Einzelfall gewählt werden müssen, kann noch nicht genau gesagt werden. In der Periode 4) scheinen zufällig solche günstigen Betriebsumstände erreicht worden zu sein.

Es sind inzwischen bei zahlreichen anderen Versuchen ähnliche Beobachtungen gemacht worden, sodass von Zufallergebnissen nicht gesprochen werden kann.

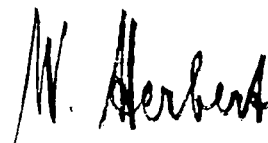
3.) Die Drucksteigerung ist ein weit wirksameres Mittel zur Verbesserung der Ausbeute und des Umsatzes bei schlecht reagierenden und erschöpften Kontakten als Temperatursteigerung.

0108

4.) Der Kreislaufbetrieb verbessert bei CO-reichen Gasen eindeutig die Verflüssigung und die Ausbeute. (Aufschaukelung des Kohlenoxydüberschusses). Gleichzeitig erhöht sich die Menge an Primärbenzin und seine Olefinzahl.

5.) Für den praktischen Betrieb folgt aus diesen Versuchen, dass für die Mitteldrucksynthese, wo kohlenoxydreiche Gase zur Verfügung stehen, in einer ersten Stufe mit diesen Gasen direkt gearbeitet werden sollte, gleichgültig ob Kreislauf verwendet wird oder nicht. Die Konvertierung des CO-Ueberschusses würde dann hinter der 1. Stufe erfolgen, wodurch die Gasbelastung der Konvertier-Anlage um fast 60 % zurückgeht. Sobald der Betrieb mit Eisenkontakten weiter entwickelt ist, empfiehlt es sich, unter Fortfall der Konvertierungs-Anlage das Restgas der 1. Stufe mit diesen Kontakten völlig aufzuarbeiten.

L U R G I
Gesellschaft für Wärmetechnik m. b. H.
Laboratorium Mousonstrasse.



5 Anlagen.

Dr. Hr./ Dr. E./Ma.

Kobalt-Fadenkorn (100 Co, 5ThO₂, 10MgO, 600 Kguhr)
im Wassergasbetrieb mit und ohne Kreislauf
CO - Bilanz über 8 Wochen

Kreislauf 1:4,2

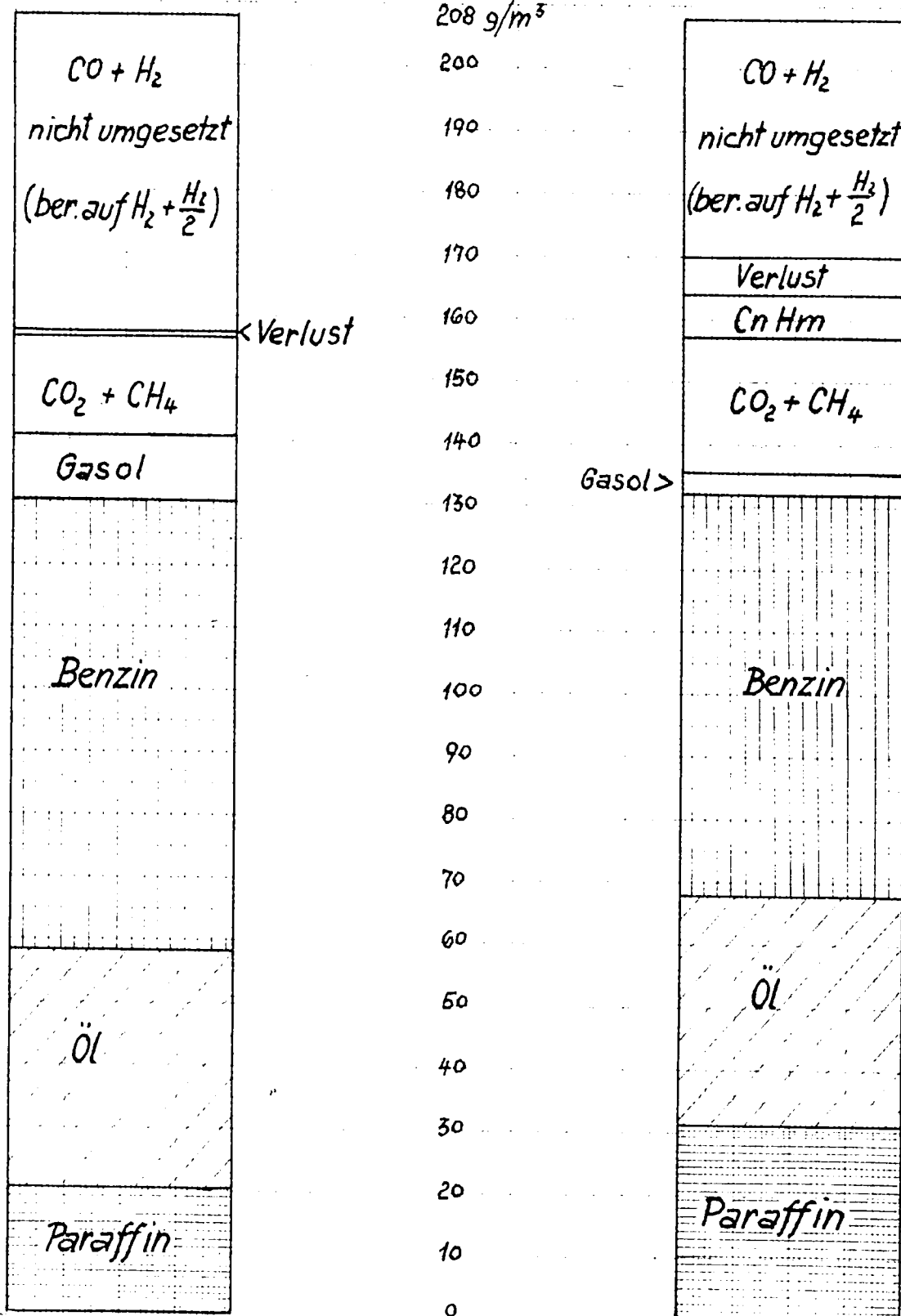
205 °

Gerader Durchgang

0,7 x N. Last

Tatü

0,71 x N. Last



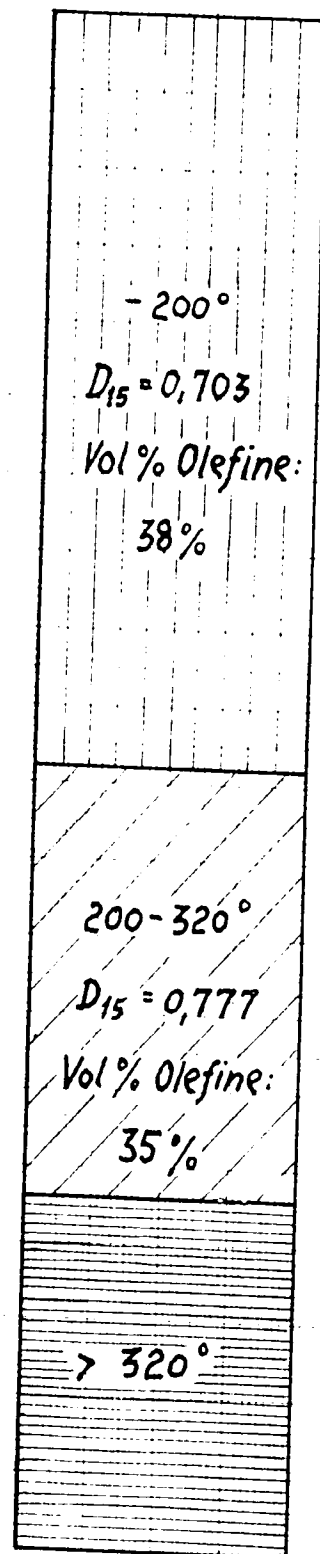
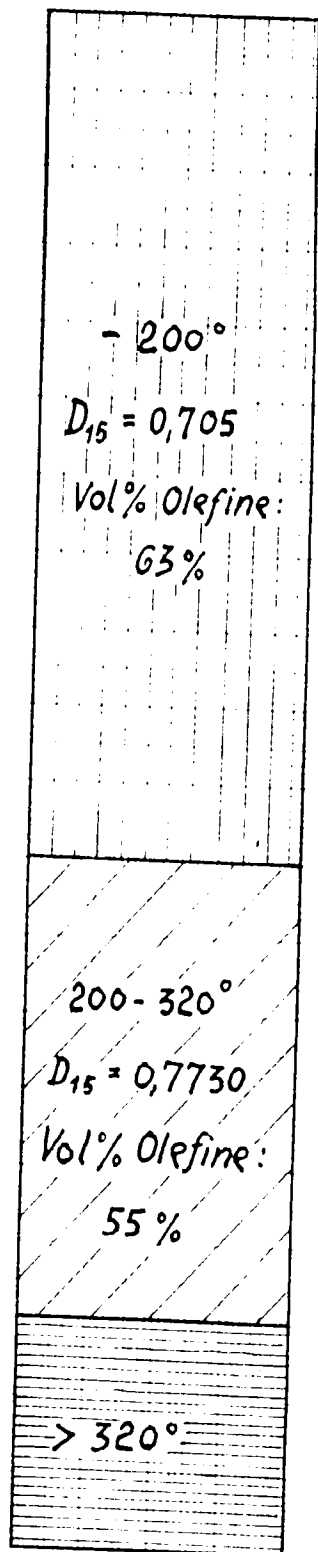
Kobalt-Fadenkorn (100 CO, 5 ThO₂, 10 MgO 600 Kguhr)
im Wassergasbetrieb mit und ohne Kreislauf

0216

Siedeanalysen der Produkte

Kreislauf 1:4,2
0,7 x N-Last

Gerader Durchgang
0,71 x N-Last



Kobalt-Thorium-Magnesium-Fadenkorn 100:5:10:600 mit Wassergas und Kreislauf

Bericht 6 Anlage 3

Betriebsperiode I

C°
210°
205°
200°

N-Last

0,8
0,7
0,6

Kreislauf:

5
4
3

Umsatz

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

H₂

CO

CO+H₂

Analyt.

100
90
80
70
60
50

g/m³

Idealgas

170
160
150
140
130
120
110
100
90
80

Siedeanalyse

Vol. %

Olefine

Vol. %

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

-320°

-200°

-200°

-140°

50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 1200 1250 1300 1350 1400 Betriebsstunden

8201