

48
Obh.-Holtten, den 20. August 1943.
Abt. DVA. Hr./Wg.

000173

Sekretariat Hg.	
Eingang	21.8.43
Lfd. Nr.	806
Genehmigt	Hg.

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 beispielweise mit dem ersten paraffinbildenden Kontakt, 4. Füllung im 4,5 m Doppelrohr-Ofen 15, nach Absättigung des Kontaktes vom 11. 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 % $\text{CO} + \text{H}_2$ umgesetzt, wobei das Verbrauchsverhältnis rd. 1,30, die Ausbeute an flüss. PP. jedoch nur 72 g und die an Gasöl 20 g, d.h. insgesamt 92 g/m^3 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 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 Doppelrohr-Ofen 15, der nach Angabe der Katorfabrik nur anreduziert war.

Durchschrift

Betr.: Paraffinbildender Eisenkontakt der Katorfabrik.

Ofen 15, 4,5 m Doppelrohröfen.

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 Doppelrohröfen 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 -reicherem 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°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 g/Nm³ 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 Schwerbenzin 150 - 240°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 $89,5 \text{ g/Nm}^3$ Nutzgas (siehe beilieg. Versuchsbericht C), wohingegen sie bisher bei gleichem Umsatz von 65 % mit $107,1 \text{ g/Nm}^3$ 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 Alterwerden 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 Alterwerden des Ofens der Paraffingehalt zunächst bis zu einem Optimum an, parallel hierzu Anstieg der Olefingehalte in den flüss. Produkten, um dann mit Alterwerden des Ofens allmählich wieder abzufallen.

5. Extraktion u. Entleerung:

Der Ofen wurde zum Zwecke der Entleerung 5 mal bei 133°C mit Schwerbenzin $150 - 240^\circ\text{C}$ 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 Paraffinrestbeladung 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 Doppelrohröfen 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. Gasol, 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 beigelegten 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 beigelegten Zahlentafel unter 1 aufgeführt.

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

J. H. M.

000179


Druckversuchsanlage				Versuchsbericht vom - 19./20.1. 1943						
Ofen-Nr. 15	Ⓐ			Betriebsstunden 671, = 28 Tage						
Füllung: 6.				Gasdruck 20 atü						
%-Fe-Inhalt -	kg			Temperatur 30 - 36 atü 235 - 245 °C						
%-W-Gas 1092	Nm ³ /Tag			Restgas 605	Nm ³ /Tag					
" "	"			" 25,2	Nm ³ /h					
" "	"			Kreislaufgas 3948	Nm ³					
" 45,5	Nm ³ /h			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
Vassergas	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	
Kralfgas	18,0	0,9 ⁺⁾	0,1	34,3	32,2	2,6	11,9	1,25	-	
H ₂ /CO im Kralfgas				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			% H ₂			% CO+H ₂			
verflüssigt	63,1			75,4			69,8			
Verfl.-Grad A							50,3			
" " P							54,3			
" " P inol. Gasol										
CH ₄ + C ₂ H ₆	5,3		CO ₂	18,9		bezogen auf CO-Umsatz				
Produkte						Gesamtprodukt				
Paraffingalsch	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 V-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.									
	+) Benzol im Kreislauf.									

000180

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			
Sy-W-Gas 1128 Nm ³ /Tag					Restgas 567 Nm ³ /Tag		1.0 248,4 °C			
" " " "					" " " "		Nm ³ /h			
" " " "					Kreislaufgas -		Nm ³			
" " " "		46,9 Nm ³ /h			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	
Kraflgas	17,1	1,0 ⁺	0,1	35,1	33,0	2,9	10,8	1,25	-	
H ₂ /CO im Kraflgas		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		%	
umgesetzt		% CO 57,5			% H ₂ 71,3		% CO+H ₂ 65,0			
verflüssigt										
Verfl.-Grad A										
" " P		54,7								
CH ₄ + C ₂ H ₆		7,3			CO: 20,7		bezogen auf CO-Umsatz			
Produkte					Gesamtprodukt					
Paraffingalsch	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°	; 200-320°			
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.										

Handwritten mark or signature

000181

Druckversuchsanlage				Versuchsbericht vom 24./25.2. - 25./26.5.1943							
Ofen-Nr. 15				Betriebsstunden	1439. - 2160.						
Füllung: 6				Gasdruck	20 atD						
Ge-Fc-Inhalt: —				Temperatur	39 atD			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 ₂ H ₄	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N-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	
Kreislaufgas		15,7	1,2	0,1	36,2	34,2	3,3	9,3	1,33	—	
H ₂ /CO im Kreislaufgas						0,95					
Gesamt-Inerte (Idealgas)				11,4 %				Kontraktion nach Menge			
H ₂ :CO im Sygas				1,22				" " N ₂			
H ₂ :CO im Restgas				0,83				" " CO ₂			
Verbrauch von H ₂ :CO				1,52				Durchschnittliche Kontraktion			
								51,8 %			
								50,8 %			
								— %			
								51,3 %			
umgesetzt		% CO		% H ₂		% CO+H ₂					
verflüssigt		57,0		70,8		64,6					
Verfl.-Grad A											
" " P						44,0					
CH ₄ + CO		8,5		CO ₂		17,5		bezogen auf CO-Umsatz			
Produkte						Gesamiprodukt					
Paraffingölsch						SB °C					
OI-Kondensat						— 200 °C					
A.-K. Benzin						200 — 320 °C					
Flüssige Prod.						> 320 °C					
Sywasser						26 Gew. % max.					
kg = 1,42 × flüss. Produkte						Olefine Vol. %					
						— 200° ; 200-320°					
Ausbeute											
Flüssige Prod.		79,3		g/Nm ³ W-Gas ^{W-Gas}		89,5		g/Nm ³ Nutzgas (CO+H ₂)		g/Nm ³ Idealgas	
Gasol		"		"		"		"		"	
Gesamt-Produkt		"		"		"		"		"	
Sywasser		"		"		"		"		"	
Bemerkungen:											

Durchschnittsergebnis über 30 Tage nach Extraktion.



