

3452- 30/501- 2

General observations on
the Synthesis

D.4.

Druckversuchsanlage.

1306

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Kreislaufverfahren bei der Benzin-Synthese.

1.) Beschreibung des Verfahrens:

Das durch den Ofen strömende Frischgas verläßt diesen als Endgas und geht über den Paraffinabscheider zur Ausscheidung des Gatsches, dann über den wassergekühlten Ölkondensatkühler zur Ausscheidung des Ölkondensats und Reaktionswassers. Hinter diesem Kühler wird das benzinhaltige Endgas dem Ofen wieder zugeführt und vor Eintritt in diesen mit dem Frischgas gemischt. Die entsprechend der Kontraktion verbleibende Endgasmenge geht über die A.K.-Anlage zur Herausnahme des Benzins, wird dann entspannt und verläßt als Restgas den Synthesebetrieb.

2.) Charakteristik des Kreislaufes:

Durch die Rückführung des Endgases in den Frischgasstrom erfährt das dem Ofen zugeführte Gas eine Anreicherung an inerten Gasbestandteilen, d.h. es wird verdünnt.

Hierbei bleibt aber die im Frischgas vorhandene Menge an $CO + H_2$ voll erhalten. Die in den Ofen gebrachte Gesamt-Gasmenge wird entsprechend der rückgeführten Endgasmenge größer. So beträgt z.B. die dem Ofen zugeführte Gesamtgasmenge bei einem Kreislauf 1 + 3 (1 Teil Frischgas + 3 Teile Endgas) das 4-fache der im geraden Durchgang in den Ofen geschickten Gasmenge.

Zwangsläufig erhöht sich mit dem Kreislauf die Geschwindigkeit der Gasmenge von 1 im geraden Durchgang auf 4 bei einem Kreislauf 1 + 3.

Die Verweilzeit der aktiven Gasbestandteile $CO + H_2$ bleibt die gleiche, nur wird jedes Teilchen CO oder H_2 bei Kreislaufbetrieb entsprechend der Höhe des Kreislaufes mehrfach

mehrfach am Kontakt vorbeigeführt.

Der Kreislauf bedingt je nach dem Grad des Umsatzes an $\text{CO} + \text{H}_2$ und des Verbrauchsverhältnisses an CO u. H_2 eine Änderung des CO , H_2 -Partialdruckes; meistens bei CO -Kontakten eine CO -Partialdruckerhöhung in dem Gas, das in den Ofen geht (Frischgas + Endgas).

Die Geschwindigkeitserhöhung des Gases bedingt eine bessere Gasverteilung über die Reaktionszone des Ofens und läßt so wegen der damit verbundenen besseren, breiteren Verteilung der Reaktionsstellen (Wärmestellen) lokale Überhitzungen so leicht nicht aufkommen.

Die am Kontakt gebildeten Stoffe ($\text{H}_2\text{O} + \text{K.W.}$) werden infolge der größeren Gasgeschwindigkeit bzw. der größeren Gasmenge mit entsprechend dem Kreislauf größerer Geschwindigkeit aus dem Ofen herausgetragen.

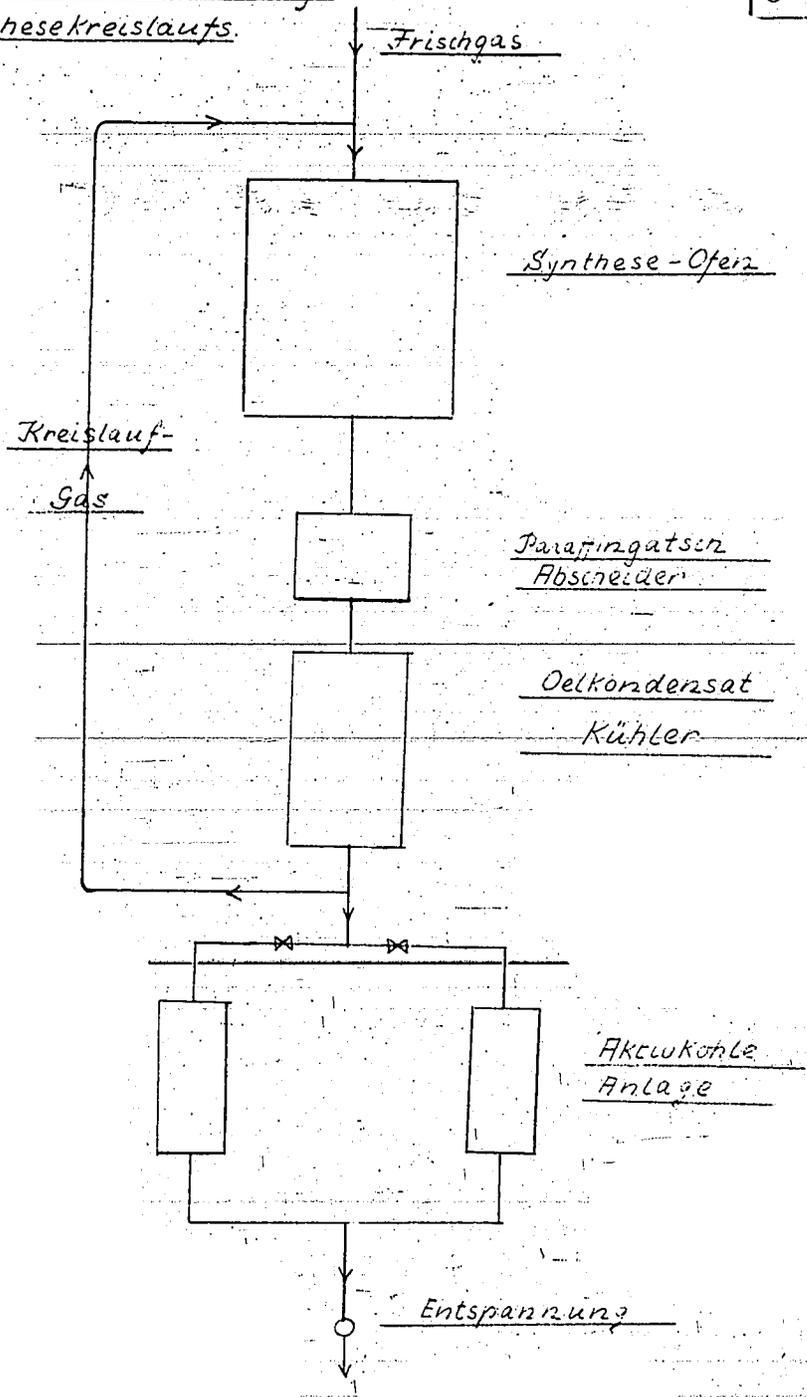
Durch die bei Kreislaufbetrieb mögliche CO -Partialdruckerhöhung, ohne hierbei bei der Synthese Kohlenstoffabscheidung befürchten zu müssen, sind die gebildeten Kohlenwasserstoffe stark ungesättigt.

Anlage: Schematische Darstellung
des Synthese-Kreislaufes.

Ddr.: Hg.

Schematische Darstellung
des Synthesekreislaufs.

DVA 81



14.11.77

Obh.-Holten, den 23. April 1940.

RGH.Abt. EVA. Pf./Hg.-

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Ideale Gasaufarbeitung bei der Benzinsynthese.

Um bei der Benzinsynthese das eingesetzte Gas vollständig bzw. möglichst weitgehend aufarbeiten zu können, ist es erforderlich, daß CO und H₂ in dem Verhältnis verbraucht werden, in dem sie in Ausgangsgas vorliegen. Je nach dem CO/H₂ - Verhältnis des Ausgangsgases ergibt sich eine bestimmte Bruttoreaktionsgleichung. Beträgt z.B. das CO/H₂ - Verhältnis 1 : 2,0 so lautet die ideale Reaktionsgleichung, wie bekannt:



d.h., der Sauerstoff der Kohlenoxyds wird nur zu Wasser umgesetzt.

Liegt ein CO/H₂ - Verhältnis von 2 : 1 vor, so ergibt sich folgende ideale Reaktionsgleichung:



d.h., der Sauerstoff ~~des~~ wird nur zu Kohlensäure umgesetzt.

Bei allen dazwischen liegenden CO/H₂-Verhältnissen muß zwecks Aufrechterhaltung des CO/H₂-Verhältnisses ein bestimmter Anteil Kohlendioxyd und ein bestimmter Anteil Wasser gebildet werden. Andernfalle erfolgt eine Anreicherung an Kohlenoxyd oder Wasserstoff im Restgas. Der erste Fall tritt vornehmlich bei Kobaltkontakten, der zweite bei Eisenkontakten ein.

In den beiden anliegenden Kurvenblättern sind die idealen Umsatzverhältnisse von Abhängigkeit von dem H₂ : CO-Verhältnis des Ausgangsgases dargestellt. Das Kurvenblatt D.V.A.Nr.69 zeigt, wieviel vom umgesetzten Kohlenoxyd zu Kohlensäure umgesetzt werden darf. Kurvenblatt D.V.A.Nr.70 gibt die ideale Sauerstoffbilanz wieder.

Die oben entwickelten Begriffe sollen u.a. dazu dienen, die bei uns eingesetzten Eisenkontakte zu beurteilen.

Bdr.: A., No.,
F., Schm.
Hg., Schu.

Da

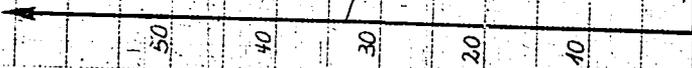
D.V.A. Nr. 69

Ideale CO_2 -Bildung in Abhängigkeit vom H_2 : CO -Verhältnis
bei der Benzinsynthese.

% des umges. CO

als CO_2

A



H_2 : CO im Syngas

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

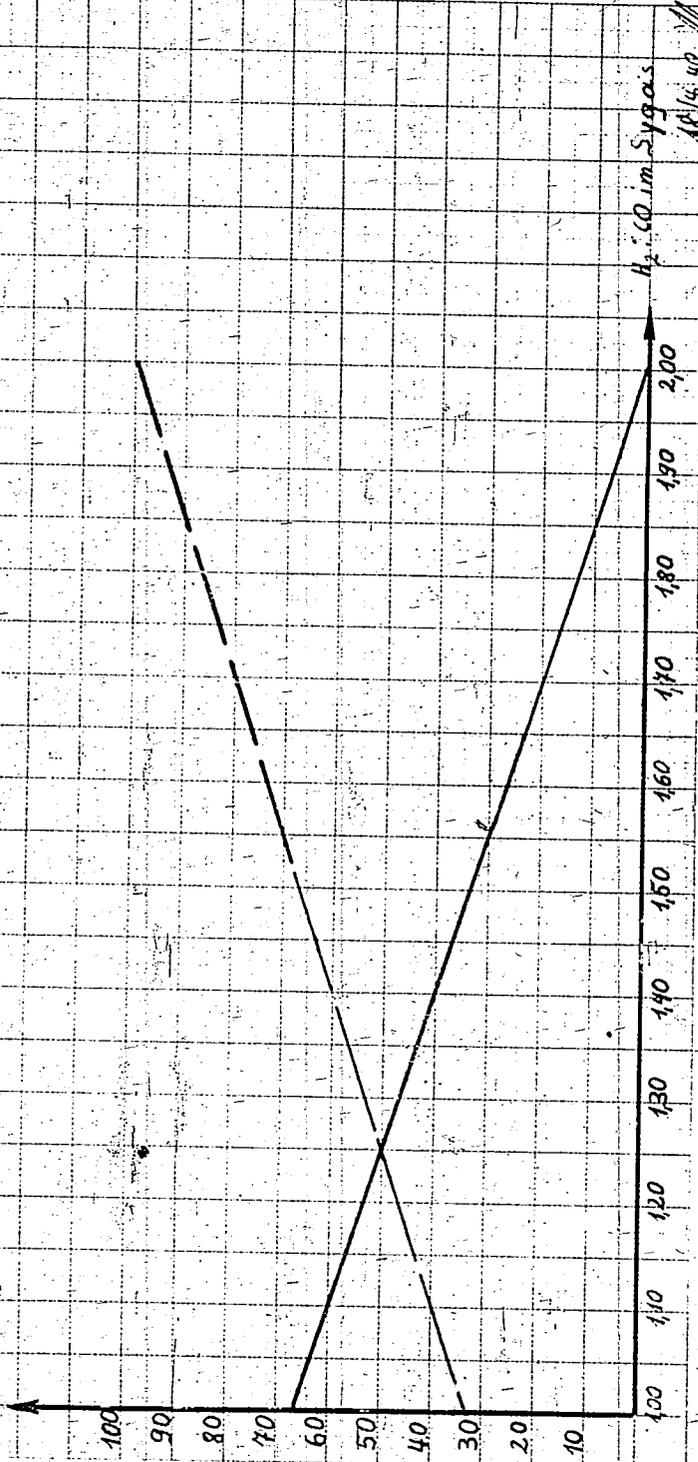
100

14.40

D.V.A. Nr. 70 Ideale CO_2 -Bildung in Abhängigkeit vom H_2 : CO -Verhältnis bei der Benzinsynthese.

— als CO_2

--- als H_2O



18/04/40

1303

Herrn Dipl.Ing. Neweling.

Betr.: Füllen der Druck-Syntheseöfen.

Der im Oktober 1937 angefahrne Doppelrohr-Ofen von Mannesmann zeigte nach einigen Betriebsstunden eine starke C-Abscheidung. Die Erklärung für diese Tatsache suchten wir in der schlechten Wärmeableitung der oberen etwa 4 cm starken Kontaktschicht des Ofens zu suchen. Aus diesem Grunde wurde nach Beseitigung des Kohlenstoffs der Kontakt mittel Teelöffel aus jedem der Rohre soweit entfernt, daß der Kontakt nunmehr ganz in den Doppelrohren lagerte.

Bei weiteren Füllungen des Ofens für spätere Versuche wurde sodann darauf geachtet, daß der Kontakt vollkommen von wasserberührten Rohren umgeben war, d.h. der Ofen wurde zunächst ganz gefüllt, und dann die Gesamtschicht des Ofens durch Klopfen mit schweren Hämmern am unteren Bodenflansch um einige Zentimeter soweit zum Absinken gebracht, daß die Spitze des Zentralrohres frei von Kontakt war.

Außerdem erkannte man gleichzeitig schon bei der Füllung, daß einige Rohre durch Brückenbildung, verursacht durch größere Kontaktteilchen, oder durch Reste fester Kohlensäure, streckenweise ungefüllt blieben. Auch diese ungefüllten Rohre konnten bei unseren kurzen 2,5 m Versuchsöfen durch Klopfen am unteren Bodenflansch zum Absinken gebracht und so ganz gefüllt werden.

Diese Erkenntnis wurde beim Füllen der Großöfen der RB im Juli 1938 dadurch zunutze gemacht, daß man jedes Zentralrohr eines Rohrelementes mit einem Hartgummihammer (Ga250 g) solange klopfte, bis die Schichthöhe des Kontaktes nicht weiter abfiel. Betrag der durchschnittliche Abfall aller Schichten in den Rohren mehr als 10 cm, so wurde der Ofen nochmals bis zum oberen Rohrboden gefüllt und das Klopfen wiederholt. Bei späteren Einfüllungen, im Oktober und November 1938, konnte diese ungewöhnlich lange Zeit für das Füllen eines Ofens durch Klopfen mit

Hartgummihämmern

Hartgummihämmern nicht mehr aufgewendet werden, weshalb statt dessen ein Eisenhammer von gleichem Gewicht gebraucht wurde. Hierbei bekamen alle Rohre einen, aber gleichen Schlag. Sank die Kontaktschicht in den Rohren zu stark ab, so wurde der Ofen bis zum oberen Rohrboden nochmals aufgefüllt und das Klopfen wiederholt.

Im Betrieb der Öfen erkannte man dann wasserseitig Undichtigkeiten, die man sich zunächst durch das allzustarke Klopfen verschiedener Männer erklärte. Aus diesem Grunde wurden die im März, April und Mai 1939 gefüllten Öfen nicht mehr geklopft; es wurde von vornherein eine gleichmäßige Füllung sämtlicher Rohre vorausgesetzt. Zur Verhütung von C-Abscheidung wurde jedes Rohr mit einem Handfeger soweit entleert, bis der Verbindungssteg zwischen Zentralrohr und Außenrohr sichtbar wurde. Das starke Ausfegen mit Handbesen gab eine Zerstörung des Kontaktkornes und damit starke Staubbildung; es wurde aus diesem Grunde beim Füllen weiterer Öfen davon abgesehen.

Der Ofen wurde vor Inbetriebnahme auf Undichtigkeiten geprüft, die vielleicht trotzdem im Verlauf des Füllens auch ohne Klopfen aufgetreten sein konnten.

Hier zeigte sich bei Ausbau der undichten Rohrelemente in fast allen Fällen eine schlechte Verschweißung des Formstückes mit dem Zentralrohr einerseits und dem Außenrohr andererseits.

Um nun vor dem Zerstören der Rohrelemente durch Einzelabklopfen geschützt zu sein, und um andererseits aber eine hinreichend gleichmäßige Füllung in sämtlichen Rohrelementen zu erreichen, wobei gleichzeitig etwa die oberen 5 Zentimeter eines Rohrelementes zur Verhinderung von C-Abscheidung ungefüllt blieben, wurde auf das von Rohrelementen freie Kreuz des oberen Rohrbodens mit Bleihämmern (von etwa 8 kg) solange geklopft, bis eine gleichmäßige Füllung des gesamten Ofens gewährleistet war.

Ddr.: Dr. Ba.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Vergleich der Gasumsetzung von Synthesegas und Wassergas am Kobalt- und Eisenkontakt.

Beim Arbeiten mit unserem normalen Kobalt-Kontakt und Synthesegas erweist sich im allgemeinen die Aufstellung der CO-Bilanz als ausreichend, um ein Bild der erzielten Gasumsetzung zu erhalten. Dies ändert sich beim Übergang auf Wassergas und noch mehr beim Arbeiten mit Eisenkontakten. Hier erweist es sich als erforderlich, auch dem Verbleib des Wasserstoffes nachzugehen und eine CO + H₂ - Bilanz aufzustellen.

In der Anlage D.V.A. Nr.65 ist eine derartige CO + H₂-Bilanz aufgestellt worden für die drei folgenden in unserer Anlage durchgeführten Versuche:

- a) Normaler Kobalt-Mischkontakt und Synthesegas (Versuchsdauer 17 Tage)
- b) Kobalt-Mischkontakt auf gereinigter Kieselgur u. Wassergas (Versuchsdauer 42 Tage)
- c) Eisenkontakt (Lurgi) und Wassergas (Durchschnittsergebnis von 2 Tagen des gegenwärtig laufenden Versuches).

Es sei bei dieser Gegenüberstellung der drei Versuchsbedingungen von Fragen der Kontaktaktivität und Lebensdauer abgesehen, sondern es soll lediglich der unterschiedliche Reaktionsmechanismus beim Arbeiten mit Synthesegas und Wassergas einerseits und mit Kobalt- und Eisenkontakt andererseits verglichen werden.

Es ergibt sich dann folgendes:

Spalte 1 - 9.

Durch Arbeiten mit Wassergas wird sowohl am Kobalt - wie am Eisenkontakt die Methanbildung nicht unbeträchtlich herabgesetzt.

Am Kobalt-Kontakt wird der Sauerstoff sowohl beim Arbeiten mit

mit Synthesegas als auch mit Wassergas fast ausschließlich als Wasser abgeführt. Zu Kohlensäure wird nur ein geringer, 4 - 8 % des umgesetzten Sauerstoffes betragender Anteil umgesetzt.

Am Eisenkontakt wird der Sauerstoff des Wassergases überwiegend (im vorliegenden Beispiel zu 54 %) zu Kohlensäure umgesetzt, jedoch entsteht auch hier noch beträchtlich Wasser.

Spalte 10.

In allen Fällen entspricht das H_2/CO - Verbrauchsverhältnis nicht demjenigen im Ausgangsgas. Dies führt infolgedessen zu einer mehr oder weniger starken Verschiebung im Restgas, die, ein gleiches ohne Verbrauchsverhältnis wie in der 1. Stufe vorausgesetzt, ohne entsprechende Auffrischung eine restlose Aufarbeitung der Komponenten nicht mehr zuläßt.

Rein rechnerisch ergibt sich (Spalte 14), daß die hier eingesetzten Kontakte, mit Synthesegas oder Wassergas betrieben, bei vollständiger CO -Aufarbeitung dieselben Ausbeuten erzielen würden.

Am Kobalt-Kontakt ist sowohl beim Arbeiten mit Synthesegas wie Wassergas der zu hohe Wasserstoffverbrauch in der 1. Stufe daran Schuld, daß das restliche Kohlenoxyd nicht mehr voll aufgearbeitet werden kann. (Das unter b aufgeführte Restgas 1. Stufe würde z.B. für die Weiterverarbeitung am Eisenkontakt geeignet sein.)

Beim Eisenkontakt wird diese Verschiebung des $CO-H_2$ - Verhältnisses im Restgas durch die zu hohe Kohlensäurebildung bzw. zu niedrige Wasserbildung verursacht. Es hinterbleibt hier ein nicht aufarbeitbarer Wasserstoffüberschuß im Restgas.

Entscheidend für die Wahl des Ausgangsgases und der Kontaktart werden folgende Gesichtspunkte sein:

1. Die Kosten des Synthesegases im Vergleich zum Wassergas.
2. Die Beschaffungsmöglichkeit und die Kosten des Kobalt - Kontaktes im Vergleich zum Eisenkontakt.
3. Die Art der herzustellenden Produkte hinsichtlich Olefin-gehalt und Zusammensetzung.

Bahr

Ddr. : A.,
Hg.

Oberhausen-Holtum, den 8. Mai 1939

RB EG. Hr/sg.-

Benzingewinnung.

1301

Herrn Direktor Alberts.

retr.: Gasmengemessung an den Druck-Synthese-Öfen der Ruhrbenzin.

Immer wieder auftretende Unterschiede in der Belastung der Öfen bei Messung der Druckgasmenge mittels Staurand bei Übertragung des Differenzdruckes als \sqrt{H} auf ein Debro-Anzeigergerät veranlasste uns, Vergleichsmessungen durch Übertragung des Differenzdruckes auf ein U-Manometer von Bobb u. Reutter vorzunehmen.

Den Beweis der gleichbleibenden Belastung eines Ofens konnten einige registrierende Debro-Geräte bei 4 Öfen innerhalb eines Blockes über eine Woche zeigen, wobei die Eintrittsgasschieber der Öfen plombiert waren und keinerlei Veränderungen in der Gesamtbelastung der Anlage vorgenommen wurden.

Musste jedoch die Gesamtgasmenge aus Gründen der Inbetriebnahme neuer Kontaktofen-Blocke erhöht werden oder durch Ausserbetriebsetzung alter Öfen, so konnte man hierbei eine ungleichmäßige Verschiebung in der Belastung der geprüften Öfen feststellen. Hiernach war stets, ebenso wie nach Stillstand der Gesamtanlage, die Neueinstellung aller Öfen erforderlich, da vielleicht im letzten Falle die Ofenwiderstände andere waren.

Die Vergleichsmessungen der U-Rohr-Manometer nach Bobb u. Reutter und die des Debro-Gerätes (Messbereich bis zu 3000 mm W.S., bei einem Staurand 50/150 für $k \cdot \sqrt{H} = 1000 \text{ m}^3/\text{h}$, d.h. $\sqrt{H} = 4 \text{ mm Hg.}$, bei $k = 250$) sind in der Anlage zusammengestellt.

Die aufgeführten Daten sind β -Werte aus stündlichen Ableesungen über 24 Std. und darum als hinreichend genau anzusehen. Als Mittelwert für die an 7 Tagen durchgeführten Vergleichsmessungen ergibt sich, wie ebenfalls aus der Anlage ersichtlich, für das Debro-Gerät bei den Öfen 302 und 304 gegenüber dem durch das U-Rohr-Manometer bestimmten \sqrt{H} -Wert eine Minderanzeige von rund 6 %, wobei dieser zur grösseren Genauigkeit als Differenzdruck in W.S. gemessen und als β in Q-S umgerechnet wurde.

Die

Die Ursache für die Fehlmessung von $-6 \text{ \textcircled{S}}$ des Debro-Anzeigegerätes bei \sqrt{H} -Messungen für den Staurand 50/150 mm ist vielleicht in der Hebelübertragung des Gerätes, oder in der zu einer Parabel ausgearbeiteten Scheibe für die Übertragung des Differenzdruckes in \sqrt{H} begründet.

Abgesehen hiervon bietet das Gerät und die Umschaltvorrichtung wegen der vielen Verschraubungen, Flanschen, Nöhne und Rohrverbindungen eine weit grössere Möglichkeit des Undichtwerdens, als das bei einem einfach angeschlossenen Bobb u. Reutter-Manometer der Fall ist. Hinzu kommt die Wartung des Gerätes, die nicht nur mehr Zeit in Anspruch nimmt, zudem mehr Arbeitskräfte erfordert, sondern ausserdem auch noch eine genaue Kenntnis des Apparates selbst und eine gewisse mechanische Vorbildung der Männer erfordert, die zur Überwachung dieser Apparate bestellt sind. Der grösste Vorteil eines U-Manometers jedoch für Differenzdruckmessungen an Staurändern zur Prüfung der Belastung von Drucköfen, wobei die erweiterte Staurandkonstante für den jeweils herrschenden Druck und Temperatur bekannt ist, liegt unzweifelhaft in der sichtbaren Anzeige und der damit verbundenen stets sichtbaren Veränderung in der Belastung der Öfen bei Änderung im Gesamtbetrieb. Bei Verwendung dieser von Bobb u. Reutter hergestellten Manometer ist jedoch darauf zu achten, dass für die Normalbelastung das Öffnungsverhältnis des Staurandes so gewählt wird, dass der Differenzdruck der grösseren Genauigkeit wegen um etwa 100 mm Q-S. liegt.

Ddr.: Schk.,
Schm.,
Wlk.,
EG.,
DVA.

Differenzdruckmessung mit Debro und U-Manometer vor B.u.R.

Datum	=	5.4	6.4	7.4	8.4	9.4	10.4	11.4
Open	=	302	304	302	304	302	304	302
VH in Q-S nach Debro	=	4.16	4.09	4.25	4.0	3.8	3.8	4.09
VH in Q-S, U-Man	=	4.42	4.49	4.58	4.31	4.1	4.17	4.28
mit H ₂ O gemessen	=	5.9	5.2	7.9	7.2	7.0	7.0	7.4
% Differenz	=							

Open

= 302 | 304

VH nach Debro in min Q-S

= 4.09 | 4.09

VH nach U-Man in min Q-S

= 4.26 | 4.35

% Differenz

= 6.1 | 6.0

Oberhausen-Holten, den 15. November 1938.
R.F. Abt. DVA. Heger/Tk.

Druckversuchsanlage.

1300

Gasgeschwindigkeiten in den Drucksynthese - Öfen.

In der Anlage sind die Geschwindigkeiten des Gases ohne Berücksichtigung der Temperatur bei verschiedenen Drucken unter normaler Belastung des Ofens in cm/sec numerisch und graphisch zusammengestellt.

Beide Öfen (Ofen 8 und Ofen 134, Groß - Ofen der KE -) enthalten Mannesmann - Doppelrohrelemente gleichen Querschnittes aber ungleicher Länge.

Aufgrund dieser ungleichen Rohrlängen kann man etwa folgendes festlegen:

<u>Ofen</u>	<u>Geschw. cm/sec</u>	<u>Druck atH</u>
8	1,3	4
134	1,3	2 x 4 + 1

d. h., bei gleicher Geschwindigkeit in beiden Öfen liegt der Druck bei einem Groß - Ofen (z.B. Ofen 134) um mehr als das Doppelte höher; etwa so, daß bei gleicher Geschwindigkeit s , der Druck in Ofen 8 = p und in Ofen 134 = $2p + 1$ beträgt.

Hgr.: A.,
F.,
Hg.,
H.,
Hg.,
Roo.,
Betr.-Kontr.-KE.,
DVA.,

Ba.

Gas-Geschwindigkeit Kurven
 an dem Drucksynthesen-Öfen
 bei 0°C, 760 mm Hg + p, H

Öfen 134

Öfen 8

Druck atm	Reduz. Faktor	Vol. m ³ eff/h	Gaschw. cm/sec	Druck atm	Reduz. Faktor	Vol. m ³ eff/h	Gaschw. cm/sec
0	1.00	1000	12.66	0	1.00	80.0	6.62
1	1.97	507	6.97	1	1.97	40.6	3.35
2	2.94	340	4.37	2	2.94	27.0	2.22
3	3.91	256	3.24	3	3.91	20.45	1.69
4	4.87	205	2.60	4	4.87	16.45	1.36
5	5.85	171	2.16	5	5.85	13.70	1.13
6	6.80	147	1.86	6	6.80	11.77	0.97
7	7.78	127	1.61	7	7.78	10.30	0.85
8	8.74	114	1.44	8	8.74	9.15	0.76
9	9.72	103	1.30	9	9.72	8.23	0.68
10	10.69	94	1.18	10	10.69	7.49	0.62

9.11.38.

J

Gas-Geschwindigkeit in
zu dem Drucksystem - Offen

bei 0°C, 960 Liter Ag + p, h

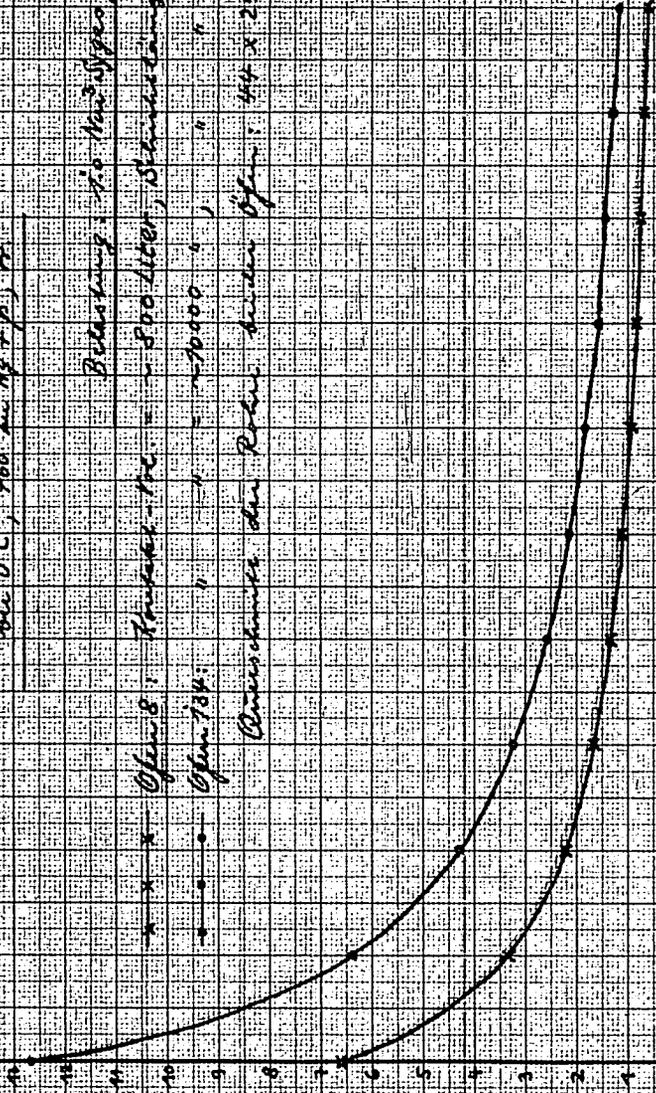
Bezeichnung: 10 Meter 500/10 Liter Plastische Bk

Offen: Kammer-TC = 500 Liter, Steigung: 2.40 m

Offen 134: v = 10000, v = 400 m

Querschnitt der Rohr bei der Offen: 44 x 24 m = 10.57 cm²

mm/sec



v = 1000

9.11.98

[Signature]