

3452 - 30/5 01 - 7

Catalysts

D.4.

Vergleich von Kobalt-Thorium - und Kobalt-Mischkontakt.

1. Neigen Misch-Kontakte in Gegenwart von Eisen stärker zur Ver-
gasung als Thorium-Kontakte?

Ofen 3, 1. Füllung Thorium-Kontakt 1 - 3 mm (RCH 2, 226 a)
ergab im Oktober 1937 folgende Ergebnisse:

1. - 29. Tag 75 % CO-Umsatz, 122 g flüssige Produkte/Nm³ Idealgas
- 40. " 76 % CO- " , 128 g " " / "

Ofen 3, 2. Füllung Thorium-Kontakt 1 - 3 mm (RCH 13, 436 a)
ergab im Januar 1938 folgende Ergebnisse:

1. - 107 Tag 74,8 % CO-Umsatz, 116,5 g flüssige Produkte,

(das entspricht einem 77,0 %igen Umsatz des nutzbaren CO und
113,5 g bei 75 %igen Umsatz des nutzbaren CO).

Ofen 3, 3. Füllung Misch-Kontakt 2 - 3 mm (RCH 15, 200)
ergab im Oktober 1938 im Druckbereich 3 - 6 atü.

24. - 31. Tag 75 % CO-Umsatz (nutzbar), 118 g flüssige Produkte.

Ofen 8, 1. Füllung (gleicher Kontakt wie in Ofen 132 der
Ruhrbenzin) Thorium-Kontakt in 2 mm Fadenkorn ergab im September
1938 folgendes Ergebnis:

1. - 36. Tag 77,3 % CO-Umsatz, 124,0 g flüssige Produkte/Nm³
Idealgas,

(das entspricht 120,5 g bei 25 %igem Umsatz).

Ergebnis:

Der Thorium-Kontakt vom Januar 1938 war nicht besser als
der Misch-Kontakt vom Oktober 1938, eher arbeitete er etwas
schlechter. Der Thorium-Kontakt vom September 1938 war nur un-
beträchtlich besser als der obige Misch-Kontakt.

2. Bietet der Thorium-Kontakt gegenüber dem Misch-Kontakt ^{sonst} ~~bestige~~
Vorteile ?

Der Thorium-Kontakt ist, wie aus den folgenden Zahlen her-
vorgeht, wesentlich weicher als der Misch - Kontakt und neigt
zu grösserer Staubbildung.

Dies sogar in Fadenform.

Phosphorzin-Aktionsgesellschaft
Lehrhausen-Hallen

	Staub	Abrieb
Thorium-Kontakt vom September 1938		
Ofen 8 (2 mm Fadenkorn)	4,2 %	55,9 %
Misch-Kontakt vom Oktober 1938		
3. Füllung aus Ofen 3 (2-3 mm Normalkorn)	0,9 %	8,9 %

Bah

Herrn Direktor A l b e r t s .

Betr.: Vergasung bei Eirichkorn-Mischkontakt 2 - 3 mm.

Der bei uns in Ofen 8 am 8. 2. 1939 eingesetzte Eirichkorn-Mischkontakt 2 - 3 mm zeigte bei einem CO-Umsatz von 70 % eine ungewöhnlich hohe Vergasung. Selbst nach dem Ausblasen mit N₂ und äußerst vorsichtigem Wiederanfahren betrug sie noch rund

$$\begin{array}{r} 35 \% \text{ CH}_4 \\ + \quad 8 \% \text{ CO}_2 \end{array}$$

vom umgesetzten CO.

Eine ähnliche Beobachtung wurde mit einer Eirichkorn-Probe der laufenden Produktion bei der Lurgi in Frankfurt gemacht. Sie teilte uns das Ergebnis durch Schreiben vom 6. 3. 39 mit. Hingegen wurde bei der Laboratoriumsprüfung einer Probe der Ofenfüllung (Ofen 8) hinsichtlich der Vergasung bei Atmosphärendruck ein normales Ergebnis erzielt.

Diese Tatsache veranlaßte die Herren Keweling und Dr. Feist in Gemeinschaft mit uns, einige Öfen der RB, die mit Normal- und Eirichkorn-Mischkontakt gefüllt sind, einige Tage analytisch zu überprüfen.

Die von uns vorgenommene Auswertung und Zusammenstellung der Ergebnisse sind aus der Anlage DVA Nr. 51 ersichtlich. Da die Öfen verschiedene CO-Umsätze hatten, wurde zur Beurteilung der verschiedenen Kontakte bei der Gegenüberstellung die Basis eines 75 %igen CO-Umsatzes gewählt. Aus diesen Daten erkennt man, dass

- 1.) die Vergasung eines Normal-Mischkontaktes 2 - 3 mm in der ND im Ø rd.

$$21 \% \text{ CH}_4$$

$$+ \quad 9 \% \text{ CO}_2$$

CH₄ + CO₂ = 30 % vom umgesetzten CO beträgt, wobei die Gasreaktion von H₂ und CO über das Verbrauchsverhältnis von 1,99 : 1 geht; die Aufarbeitung von H₂ und CO zueinander liegt, durch die starke CO₂-Bildung hervorgerufen, selbst bei der hohen CH₄-Bildung unter 2,0.

- 2.) Eirichkorn-Mischkontakt 2 - 3 mm vergast in der ND im Ø zu rd.

$$\begin{array}{r} 25 \% \text{ CH}_4 \\ + \quad 11 \% \text{ CO}_2 \\ \hline \end{array}$$

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 36 \%$, d.h. rd. 6 % mehr als Normal-Mischkontakt 2 - 3 mm, vom umgesetzten CO. Hierbei liegt das Verbrauchsverhältnis von H_2 und CO bei 2,00. In beiden Fällen, d.h. von der Gesamtvergasung beider Kontaktarten in der ND, macht das CH_4 rd. 70 % aus.

3.) Normal Korn-Mischkontakt 2 - 3 mm vergast in der MD bei 8 atü Gasdruck zu rd.

$$\begin{array}{r} 23 \% \text{ CH}_4 \\ + \quad 2 \% \text{ CO}_2 \\ \hline \text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 25 \% \end{array}$$

vom umgesetzten CO; bei dieser weit geringeren CO_2 -Bildung gegenüber der Vergasung eines Normal-Mischkontaktes in der ND, errechnet sich darum ein Verbrauchsverhältnis von $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2,16$.

4. Bei der Feststellung der Vergasung von Eirichkorn-Mischkontakt 2-3 mm in der MD wurden zwei Öfen (354 und 173) herangezogen. Der Ofen 354 zeigt, verglichen mit den Normalkontakten in Ofen 144 und 154, etwa die gleiche bzw. sogar eine geringere Vergasung. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass Ofen 354 erst bei 183°C steht, gegenüber $195,5^\circ\text{C}$ bei den vorgenannten Öfen. Für diese niedrige Temperatur und das geringe Ofenalter von nur 28 Tagen, gegenüber 70 Tagen bei Ofen 144 und 154, liegt die Vergasung bei Ofen 354 sehr hoch. Die Methanbildung liegt nämlich ebenso hoch wie bei dem Niederdruckofen 32 (199°C und 53 Betriebs-Tage) und nur die CO_2 -Bildung ist geringer, charakteristisch für die Mitteldrucksynthese.

Besonders deutlich ist die höhere Vergasung des Eirichkorns bei Ofen 173 zu beobachten im Vergleich zu den Normalkontakten in Öfen 144 und 154. Alle Öfen haben die gleiche Temperatur, dabei ist Ofen 173 noch um 22 Tage jünger als die mit Normal-Mischkontakt gefüllten Öfen.

$$\begin{array}{r} \text{Ofen 173:} \quad \text{CH}_4 \quad 33,5 \% \\ \quad \quad \quad \quad \text{CO}_2 \quad 1,6 \% \\ \hline \end{array}$$

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 35,1 \%$$

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei den untersuchten Kontakten das Eirichkorn, sowohl in der Niederdruck- wie in der Mitteldrucksynthese zur stärkeren Vergasung neigte, als das Nor-

malkorn unter entsprechenden Bedingungen.

Druckstufe:	Kontakt:	% Gesamtvergasung vom CO - Umsatz:
N D	Normalkorn - Mischkontakt 2-3 mm	30
N D	Eirichkorn- Mischkontakt 2-3 mm	36
M D	Normalkorn- Mischkontakt 2-3 mm	25
M D	Eirichkorn- Mischkontakt 2-3 mm	35

Andererseits ist die Tatsache zu verzeichnen, dass bei allen geprüften Kontakten die Vergasung an sich ausserordentlich hoch liegt und zwar sowohl bei ND als auch bei MD. Man gewinnt deshalb den Eindruck, dass die Kornform, wie sie das Eirichkorn aufweist, nur zu einem Teil die Ursache der höheren Vergasung ist, dass aber im übrigen eine allen Kontakten gemeinsame Ursache vorhanden sein muss.

Ddr.: F,
No.

Baker

Druckversuchsanlage.

Betrifft: Verhalten von Eirichkorn-Mischkontakt 2 - 3 ^m/m
im Ofen 8: (2. Füllung.)

Ofen 8 war ursprünglich mit seiner 2. Füllung für den Versuch "Fahrweise von unten nach oben" bestimmt und darum in den ersten drei Tagen auch in dieser Richtung gefahren worden.

Der verwendete Kontakt, Eirichkorn-Mischkontakt 2 - 3 ^m/m, hatte folgende Zusammensetzung:

CO	28,81 %
Th O ₂	1,42 %
Mg O	2,04 %
Kgr.	54,60 %

100 g CO, 4,94 Th O₂, 7,43 Mg O, 193 Kgr (direkt),

Schüttgewicht: 431

Kobaltdichte: 124

Staub: 0,0 %

Abrieb: 2,07 % nach 5 Minuten

Reduktionswert: 50,8 %

Infolge des hohen Schüttgewichts des Kontakts nahm der Ofen etwa 100 kg Kobalt auf, d.h. rund 40 kg Kobalt mehr als bei Normal-Mischkontakt 2 - 3 ^m/m, (Schüttgewicht etwa 280).

Die schon gleich in den ersten Betriebstagen festgestellte starke Vergasung ließ zunächst vermuten, dass die Fahrweise von ~~unten nach oben~~ ~~hieran schuld sei~~. Der Ofen wurde deshalb nach vorhergehender Auspülung mit N₂ und Herabminderung der Temperatur auf 143° auf die übliche Fahrweise, d.h. von oben nach unten umgeschaltet. Hierdurch blieb die Aufarbeitung jedoch in Hinsicht auf die Vergasung unverändert. Im Mittel wurden über die Zeit der 12 Betriebstage folgende Daten festgestellt:

15.2. - 1.3.1939:

Belastung: 78,5 Nm³ Sygas/Std
0,78 " " /kg CO, h
0,97 " / Norm. Vol.

Temperatur = 183 - 190° C = 184° C

Kontraktion (nach N ₂)	=	43,8 %
CO - Umsatz (nutzbar)	=	63,8 %
CH ₄ + + Cn Hm vom CO-Umsatz	=	35,9 %
CO ₂ vom CO-Umsatz	=	9,7 %
Gesamtvergasung vom CO-Umsatz	=	45,6 %
CO-Verfl.-Grad nach Analysen	=	54,4 %
Verbrauchverhältnis CO : H ₂	=	1 : 1,97
praktische Ausbeute an flüssigen Produkten	=	42 g/Nm ³ Idealgas.

Diese ungewöhnlich hohe Vergasung des Eirichkorn-Mischkontaktes 2 - 3 ^m/m wurde auch von der Lurgi - Frankfurt (Schreiben vom 6.3.1939) festgestellt. Desgleichen zeigten auch die vom Betriebs-Labor I RB in Gemeinschaft mit uns analytisch überwachten ND - und MD - Öfen der RB, die mit Eirichkorn 2 - 3 ^m/m gefüllt waren, eine hohe Gesamtvergasung (siehe Bericht vom 20.3.1939).

Die Laboratoriumsprüfung des Eirichkornes unter Atmosphärendruck ergab indessen hinsichtlich der Vergasung ein ganz normales Ergebnis.

Die Frage nach der Ursache der hohen Vergasung des Eirichkornes beantwortet sich folgendermassen:

Wie festgestellt wurde, neigten sämtliche Kontakte der damaligen Produktion d.h. auch die sogenannten Normal-Kontakte in der Beobachtungszeit zu einer ungewöhnlich hohen Vergasung. Die erste Ursache der Vergasung war also eine allgemeine und bestand sehr wahrscheinlich in der verschlechterten Kieselgur.

Eine zusätzliche Rolle für die Vergasung spielte dann offenbar noch die besondere Kornform des Eirichkornes. Sei es, dass die hohe Kobaltdichte des Kontaktes an sich schädlich war, oder dass die Art der Herstellung die Vergasung steigerte.

Bah

A3 297x420 mm

DVA 51

Vergleich der Normaldrucksynthese zur Mitteldrucksynthese RB

unter Feststellung der Vergasung von Normalkorn u. Eirichkorn, 2-3 mm

Co - ThO₂ - MgO - Kontakte.

Datum		3.3. - 6.3.39	3.3. - 6.3.39	3.3. - 6.3.39	9.3. - 12.3.39	9.3. - 12.3.39	9.3. - 12.3.39	9.3. - 12.3.39	9.3. - 12.3.39	9.3. - 12.3.39
Gasdruck	Stufe aktü	ND	ND	MD 8,0	ND	ND	ND	MD 8,0	MD 8,0	MD 8,0
Ofen-Nr.	Kontakt	31	32	354	102	104	123	144	154	173
Ofen-Alter	Tage	Eirich 2-3	Normal 2-3	Eirich 2-3	Normal 2-3	Normal 2-3	Eirich 2-3	Normal 2-3	Normal 2-3	Eirich 2-3
Temperatur	°C	53	53	28	85	85	165	70	70	48
	°C	199	199	183	201,5	201,5	203	195,5	195,5	195,5
Sygas:										
	CO ₂	14,2	14,2	14,2		13,9			14,5	
	O ₂	0,1	0,1	0,1		0,1			0,1	
	CO	27,8	27,8	27,8		28,1			28,1	
	H ₂	53,7	53,7	53,8		53,8			54,0	
	CH ₄	0,6	0,6	0,6		0,5			0,6	
	N ₂	3,6	3,6	3,5		3,6			3,6	
	C ₂	-	-	-		-			-	
	N ₂ Fein	3,58	3,58	3,45		3,52			3,47	
	CO: H ₂ im Sygas	1,93	1,93	1,94		1,95			1,98	
Endgas:										
	CO ₂	32,5	36,5	33,2	30,0	31,0	28,0	33,3	27,1	27,8
	CO ₂ im	1,9	2,3	0,2	2,0	2,3	1,6	0,8	0,6	0,6
	O ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
	CO	17,4	15,0	20,2	19,1	18,8	20,2	17,4	21,8	21,1
	H ₂	31,2	27,6	26,4	34,0	32,2	35,5	30,2	37,3	34,5
	CH ₄	9,7	11,3	9,4	7,8	8,4	8,0	9,3	6,6	9,2
	N ₂	2,2	2,2	2,0	2,0	2,2	6,6	2,2	6,5	6,7
	C ₂	1,39	1,24	1,31	1,46	1,45	1,47	1,49	1,50	1,32
	N ₂ Fein	2,15	2,05	2,0	6,86	2,08	6,46	2,23	6,39	6,56
	% Kontraktion	n. CO ₂	56,3	61,1	57,2	53,7	55,2	50,4	56,5	46,5
	n. N ₂	50,0	55,8	56,8	48,7	50,3	45,5	55,2	45,7	47,1
	% CO-Umsatz (nutzbar)	24,2	28,5	24,0	68,0	74,0	63,5	70,0	57,0	59,6
	% CH ₄ bezogen auf CO-Umsatz	22,2	21,0	18,2	19,1	19,6	22,6	19,0	19,4	26,6
	% CO ₂ bezogen auf CO-Umsatz	16,8	9,5	9,9	8,1	7,9	8,0	2,1	1,4	1,3
	% CH ₄ + CO ₂ bezogen auf CO-Umsatz	33,0	30,5	19,1	27,2	27,5	30,6	21,1	20,8	28,9
	% CO-Verflüssig. Grad	67,0	69,5	80,9	72,8	72,5	69,4	70,9	79,2	72,1
	Verbrauchsverhältnis CO: H ₂ = 1:x	2,00	1,92	2,18	1,99	2,04	2,01	2,14	2,19	2,22
Berechnet auf 75%igen CO-Umsatz										
	% CH ₄ bezogen auf CO-Umsatz	23,4	20,0	19,2	21,1	21,0	26,7	20,3	25,6	33,5
	% CO ₂ bezogen auf CO-Umsatz	11,4	9,1	4,0	8,9	8,5	9,5	2,3	1,8	1,6
	% CH ₄ + CO ₂ bezogen auf CO-Umsatz	34,8	29,1	20,2	30,0	29,5	36,2	22,6	27,4	35,1
	% CO-Verflüssig. Grad	65,2	70,9	79,8	70,0	70,5	63,8	77,4	72,6	64,9

15.3.39