

Druckversuchsanlage.

3454 - 30/3-01 - 12

Herrn Direktor Dr. H a g e m a n n .

Betr.: 8. Bericht über die Versuche
der Bamag in der Na₂S-Synthese.

Die Bamag führte in den Monaten Dezember 1940 und Januar 1941 Na₂S-Syntheseveruche durch, die hauptsächlich der Erprobung der Gesamtapparatur galten.

Die hierbei gemachten Beobachtungen über den Syntheseverlauf waren gegenüber den bereits mitgeteilten Versuchsergebnissen (Bericht 1 - 7) nicht verschieden:

Am 24.11.1940 wurde die Kolonne bei einer Temperatur von 165°C mit rd. 20 m³ Drucksygas belastet und in der Temperatur in den nachfolgenden Tagen mehr und mehr bis zum 27.11.1940 auf 186°C erhöht.

Die bei diesem Versuch eingefüllte Kontaktmenge betrug 215 kg, die verwendete Dieseldölmenge 1315 kg mit rd. 25 Gew.% oberhalb 320°C. Während der Ölumlau am ersten Tage nur 5 m³ betrug, wurde er in den nachfolgenden auf 8, 12, 14 und schließlich auf 18 m³/Std. erhöht. Hierbei kam dann am 27.11.1940, d.h. am 4. Versuchstage eine Verstopfung auf, die die Weiterführung dieses Versuches unmöglich machte.

Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Datum:	Kontraktion:	CO-Umsatz:	CH ₄ bes. auf CO-Umsatz
25.11.40	37 %	42 %	7 %
26.11.40	54 %	70 %	8 %
27.11.40	63 %	100 %	32 %.

Hierbei war auch eine zusätzliche CO₂-Bildung von rd. 17 %, bezogen auf den CO-Umsatz, festzustellen.

Dieser Versuch wurde, nachdem Öl und Kontakt ergänzt waren, unter Belastung mit 20 m³ Sygas/Std, unter einem

Druck

Druck von 7 - 8 atü, einen Ölumlaufl von $10 \text{ m}^3/\text{Std.}$, in den Temperaturgrenzen von $185 - 195^\circ\text{C}$ vom 11.12.1940 bis zum 20.12.1940 störungsfrei durchgeführt; mußte aber dann wegen Pumpenschadens und zu geringen Dampfdruckes abgestellt werden.

Die in diesen 9 Tagen erzielten CO-Umsätze liegen bei 35 %, das neugebildete Methan, bezogen auf den CO-Umsatz, 4 - 5 %.

Vom 20.12.1940 bis zum 9.1.1941 war die Anlage außer Betrieb. In dieser Zeit wurden die verschiedenen Maschinen überholt.

Am 9.1.1941 wurde mit der gleichen Füllung wie zuvor bei einer Belastung von $20 \text{ m}^3/\text{Std.}$ und einem Ölumlaufl von $10 \text{ m}^3/\text{Std.}$ der Versuch wieder aufgenommen. Die Kolonne wurde aber nur zur mechanischen Erprobung der Gesamtapparatur bis zum 6.2.1941, bei einer Temperatur von $185 - 195^\circ\text{C}$, d.h. rd. 28 Tage störungsfrei gefahren. Die hierbei erzielten Umsätze waren gering (20 - 30 %).

Am 16.2.1941 begann dann die Bamag mit ihrem 9. Versuch:

Normalkobalt-Mischkontakt 118 kg,

Diesöl: 1200-Ltr. mit rd. 25 % oberh. 320°C siedend,

Belastung: 10 m^3 Sygas/Std.,

Gasdruck: 7 - 8 atü,

Ölumlaufl: $10 \text{ m}^3/\text{Std.}$

Aufgrund der Tatsache, daß bei allen bisherigen Versuchen, bezüglich der Methanbildung, gegenüber unserer Drucksynthese keine Unterschiede gefunden wurden, sollte diesmal der Kontakt unter den mildesten Bedingungen angefahren werden.

Die Temperatur wurde äußerst vorsichtig gesteigert und lag am zweiten Tage erst bei 160°C , wurde aber dann laufend täglich erhöht und erreichte am 23.2.1941, d.h. am 8. Betriebstage 185°C .

Der CO-Umsatz war am 8. Betr.-Tage 60 %. Wenn auch der bei diesem Umsatz ermittelte Methangehalt nach den Analysen der Bamag gering war, so muß immerhin hierbei die außerordentlich niedrige Belastung der Kolonne zur Beurteilung berücksichtigt werden; denn diese Betrag mit $10/\text{m}^3/\text{Std.}$, gemessen an der Belastung unserer Öfen, etwa $1/6$ unserer Normalbelastung.

Vom 24.2. - 27.2.1941 mu~~ßte~~ der Versuch wegen Stromausfalls (Kabelbrand) unterbrochen werden.

Beim Wiederanfahren am 27.2.1941 waren die Bedingungen folgende:

Belastung:	rd. 15 m ³ /std.,
Ölumlaufl:	10 m ³ /std.,
Gasdruck:	7 - 8 atü,
Temperatur:	185 - 190°C.

Das in den nachfolgenden 5 Betriebstagen erzielte Versuchsergebnis zeigte vorübergehend bei einer Kontraktion von 64 %, einem CO-Umsatz von 77 %, eine nur schwache Methanbildung von rd. 2 %, bezogen auf das umgesetzte CO (nach den Analysen der Bamag).

Leider mußte der Versuch wegen falscher Bedienung der Öl - Kontaktschlammführung am 4.2.1941 abgebrochen werden.

Infolge der geringen Dampfspannung in den Wintermonaten war es der Bamag nicht möglich, die Versuchstemperatur über 195°C hinaus zu erhöhen. Es soll nun durch die Erstellung eines eigenen Dampfkessels der Versuchsbetrieb vom Produktionsbetrieb, bezüglich der Dampferzeugung, unabhängig gemacht werden.

Diese Arbeiten werden erst in einigen Wochen fertiggestellt sein; während dieser Zeit wird die Gesamtanlage zur Durchführung weiterer Versuche überholt.

Beispiel zur Auswertung einer Restgasanalyse
bei der Drucksynthese
(1. Stufe)

A n a l y s e n :

	Sygas	Restgas nach A.-Kohle
CO ₂	14,2 Vol. %	35,8 Vol. %
C _m H _n	0,0 "	0,2 "
O ₂	0,1 "	0,1 "
CO	28,1 "	18,0 "
H ₂	54,2 "	31,4 "
CH ₄	0,5 "	7,4 "
N ₂	2,9 "	7,1 "
C-Z.	-	1,12 "
H ₂ : CO =	1,93	1,74

1.) Die Kontraktion läßt sich aus der Anreicherung der CO- und N₂-
Gehalte im Restgas, sowie aus den Werten der Gasmengenmessung
errechnen:

a) Kontraktion nach CO₂ :

Unter der Voraussetzung, daß die in den Ofen eingeführte CO₂-
Menge diesen wieder unverändert verläßt, d. h., daß keine CO₂-
Bildung eintritt, ergibt sich für 100 cm³ Sygas mit 14,2 cm³ CO₂
bei einer Anreicherung dieser auf 35,8 Vol. %, ein Restgasvolu-
men von:

$$\frac{14,2}{35,8} \cdot 100 = 39,6 \text{ cm}^3$$

Die Kontraktion beträgt somit $100 - 39,6 = 60,4 \%$

b) Kontraktion nach N_2 :

Diese läßt sich ebenso errechnen:

$$100 - \left(\frac{2,9}{7,1} \right) \cdot 100 = 59,2 \%$$

c) Kontraktion nach Menge:

Wurden z. B. 2000 cm^3 Sygas und 820 cm^3 Restgas gemessen, so ergibt sich hieraus eine Kontraktion von:

$$\frac{(2000 - 820)}{2000} \cdot 100 = 59,0 \%$$

$$\text{oder } 100 - \left(\frac{820}{2000} \right) \cdot 100 = 59,0 \%$$

Da auch bei den Kobalt-Kontakten stets mit einer CO_2 -Bildung zu rechnen ist, empfiehlt es sich, bei der Auswertung nur die N_2 - und Mengen-Kontraktion zu verwenden.

2.) Der CO -Umsatz gibt an, wieviel % des eingesetzten bzw. nutzbaren ($\frac{\text{Wasserstoff}}{2}$) CO umgesetzt wurden. Die in 100 cm^3 Restgas enthaltene CO -Menge von 18,0 cm^3 ergibt bei einer mittleren Kontraktion (aus N_2 und Menge berechnet), von 59,1 % auf das Sygas bezogen, ein Volumen von:

$$(100 - 59,1) \cdot \frac{18}{100} = 7,4 \text{ cm}^3 \text{ CO/100 cm}^3 \text{ Sygas}$$

Somit wurden von 28,6 cm^3 in Sygas eingesetzten CO
 $28,1 - 7,4 = 20,7 \text{ cm}^3$

$$= \frac{20,7}{28,1} \cdot 100 = 73,7 \% \text{ CO umgesetzt.}$$

Das Volumen des in 100 cm^3 Sygas vorhandenen nutzbaren CO beträgt

$$\frac{54,2}{2} = 27,1 \text{ cm}^3; \text{ der hierauf bezogene CO-Umsatz}$$

$$\text{demnach } \frac{(28,1 - 7,4)}{27,1} \cdot 100 = 76,4 \%$$

3.) Die CO-Verflüssigung gibt die verflüssigte Menge des eingesetzten bzw. nutzbaren CO an. Es werden also die bei der Synthese entstehenden gasförmigen Produkte (gasförmige K.W. sowie CO₂) vom CO - Umsatz in Abzug gebracht.

Die Menge der entstehenden gasförmigen K.W. errechnet sich unter Berücksichtigung der C-Zahl und der Annahme, daß die C_mH_n-K.W. hauptsächlich aus C₃ - K.W bestehen, wie folgt

$$7,4 \cdot 1,12 = 8,3$$

$$0,2 \cdot 3 = 0,6$$

$$8,9 \text{ cm}^3 / 100 \text{ cm}^3 \text{ R.G.}$$

bzw. auf 100 cm³ Sygas ergeben sich

$$\frac{8,9}{100} \cdot (100 - 59,1) = 3,6 \text{ cm}^3$$

Abzuziehen ist das [- CH₄ aus Sygas

$$0,5 \text{ "}$$

im Sygas bereits enthaltene Methan

$$3,1 \text{ cm}^3$$

Das entstandene CO₂ ergibt sich

$$\frac{35,8}{100} \cdot (100 - 59,1) = 14,7$$

- CO₂ aus Sygas

$$14,2$$

CO₂-Bildung

$$0,5$$

Vom ungesetzten CO wurden somit

$$3,1 \text{ cm}^3$$

(CH₄ + Bildung)

$$+ 0,5 \text{ "}$$

(CO₂ ")

$$= 3,6 \text{ cm}^3$$

nicht verflüssigt

Die Verflüssigung beträgt dann:

$$20,7$$

$$- 3,6$$

$$17,1 \text{ cm}^3 \text{ CO}$$

$$\text{oder } \frac{17,1}{28,1} \cdot 100 = 60,8 \% \text{ des eingesetzten CO}$$

$$\text{oder } \frac{17,1}{27,1} \cdot 100 = 63,1 \% \text{ des nutzbaren CO}$$

4.) Der CO - Verflüssigungsgrad zeigt die Verflüssigung des ungesetzten CO an. Im obigen Falle werden von

$$20,7 \text{ cm}^3 \text{ unges. CO } 17,1 \text{ cm}^3 \text{ CO} = \frac{17,1}{20,7} \cdot 100 = 82,6 \% \text{ verflüssigt}$$

Aus den restlichen 17,3 % des umgesetzten CO wurden gasförmige Produkte gebildet und zwar

CO ₂ :	<u>0,5</u>	. 100 = 2,4 %
	20,7	
CH ₄ :	<u>3,1</u>	. 100 = <u>14,9 %</u>
	20,7	
Vergasung insgesamt		17,3 %

5.) Praktische CO-Verflüssigung.

Die praktische Ausbeute an fl. Prod. soll in diesem Beispiel 103 g/N m³ Sygas betragen. Bei Annahme eines mittleren Molekulargewichtes des Produktes von 14,14 errechnet sich eine praktische CO-Verflüssigung von

$$\frac{22,4 \cdot 103 \cdot 100}{14,14 \cdot 27,1} = 60,2 \% \text{ des nutzbaren CO}$$

$$\text{oder } \frac{22,4 \cdot 103 \cdot 100}{14,14 \cdot 28,1} = 58,0 \% \text{ des eingesetzten CO}$$

Der praktische CO-Verflüssigungsgrad beträgt dann:

$$\frac{60,2 \cdot 100}{76,4} = 78,7 \%$$

Die Differenz zwischen dem analytischen und praktischen Verflüssigungsgrad gibt den CO-Verlust an. In diesem Verlust stecken zu einem Teil das durch die Restgasanalyse nicht vollständig erfaßte Gasol und die wasserlöslichen Produkte:

$$82,6 - 78,7 = 3,9 \% \text{ Verlust an umgesetzten Kohlenoxyd.}$$

6.) Verbrauchsverhältnis = H₂ : CO

	CO	H ₂
Sygas	28,1	54,2
Restgas bez. a. Syg.	<u>7,4</u>	<u>12,9</u>
verbraucht	20,7	41,3

$$H_2 : CO = 2,00$$

7.) Der H_2 - Umsatz ergibt sich aus:

H_2 i. Syg.	54,2 cm ³		
H_2 i. R.G. umgesetzt	$\frac{12,9}{41,3}$ cm ³	=	$\frac{41,3 \cdot 100}{54,2} = 76,4$

8.) Entsprechend der CO - Verflüssigung läßt sich die H_2 - Verflüssigung errechnen. Hierbei ist der Wasser- sowie CH_4 - Kohlenwasserstoffe- bildende H_2 vom umgesetzten H_2 abzuziehen:

a) Die für CH_4 + K.W. verbrauchte H_2 Menge ergibt sich aus dem Methan und $C_m H_n$ - Wert der Restgasanalyse;

$7,4 \text{ cm}^3 CH_4 = 3,0 \text{ cm}^3$ bez. auf Sygas. Davon sind, entsprechend der C-Zahl : $3,0 \cdot 0,12 = 0,4 \text{ cm}^3 C_2 H_6$
 und : $3,0 - 0,4 = 2,6 \text{ cm}^3 CH_4$

Da im Sygas 0,5 % CH_4 gefunden wurden, sind $2,6 - 0,5 = 2,1 \text{ cm}^3 CH_4$ neugebildet.

Die $0,2 \text{ cm}^3 C_m H_n$ - K.W. ergeben auf Syg. bez. $0,1 \text{ cm}^3$
 Es entsprechen dann:

$2,1 \text{ cm}^3 CH_4$:	$4,2 \text{ cm}^3 H_2$
$0,4 \text{ " } C_2 H_6$:	$1,2 \text{ "}$
$0,1 \text{ " } C_3 H_6$:	$0,3 \text{ "}$
<u>Insgesamt</u>		<u>$5,7 \text{ cm}^3 H_2$</u>

b) Der für die Wasserbildung verbrauchte H_2 ergibt sich aus dem umgesetzten CO und der gebildeten CO_2 , folgendermaßen:

Die CO_2 - Bildung beträgt $0,5 \text{ cm}^3$ und entspricht $0,5 \cdot 2 = 1,0 \text{ cm}^3$ Kohlenoxydsauerstoff

$20,7 - 1,0 = 19,7 \text{ cm}^3$ zu Wasser umgesetzt.

Dieser Sauerstoffmenge entsprechen ebensoviele $\text{cm}^3 H_2$.

Insgesamt werden dann also

$5,7$
 $+ 19,7$
 $= 25,4 \text{ cm}^3 H_2$ nicht zu CH_4 - K.W. verflüssigt und sind vom umgesetzten H_2 entsprechend abzuziehen.

41,3

25,4

$15,9 \text{ cm}^3 H_2$ verflüssigt = $\frac{15,9 \cdot 100}{54,2} = 29,4 \%$ des einges. H_2

9.) Der H_2 - Verflüssigungsgrad beträgt somit:

$$\frac{15,9 \cdot 100}{41,3} = 38,4 \%$$

10.) Die Höhe des Umsatzes der gesamten im Sygas erhaltenen aktiven Bestandteile wird durch den $CO + H_2$ - Umsatz ausgedrückt

	CO	H_2	ges.
Sygas	28,1	54,2	82,3
Restgas	<u>7,4</u>	<u>12,9</u>	
	20,7	41,3	62,0

$$\frac{62,0}{82,3} \cdot 100 = 75,3 \%$$

11.) Hieraus läßt sich dann weiter die $CO + H_2$ - Verflüssigung errechnen:

Es werden verflüssigt: $17,1 \text{ cm}^3 \text{ CO}$

+ $15,9 \text{ " } H_2$

33,0 cm^3 insgesamt

$$= \frac{33,0}{82,3} \cdot 100 = 40,1 \% \text{ des eingesetzten } CO + H_2$$

12.) Der $CO + H_2$ - Verflüssigungsgrad beträgt dann:

~~-(33,0- cm^3 -verflüssigt, 62,0- cm^3 -umgesetzt)-~~

$$\frac{33,0}{62,0} \cdot 100 = 53,2 \%$$

159

Druckversuchsanlage.

Der praktische CO + H₂ - Verflüssigungsgrad.

Dieser errechnet sich unter der Voraussetzung, daß ein Mol flüss. K.W. das Gewicht von 14,14 besitzt.

Zur Veranschaulichung sei ein Beispiel gegeben, wobei von 1 m³ W-gas 178 Ltr. CO und 347 Ltr. H₂ = 525 Ltr. CO + H₂ umgesetzt werden.

Die Ausbeute soll dabei 100,8 g/Nm³ W-gas betragen.
Dann errechnet sich der CO-Verfl.-Grad:

$$\frac{100,8 \times 22,4}{14,4 \times 178} \times 100$$

oder

$$\frac{100,8}{1,78} \times 1,585 = 89,6 \%$$

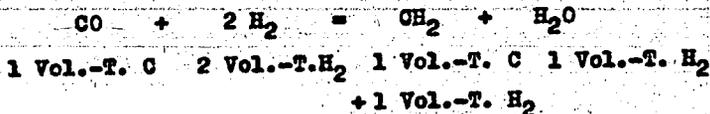
H₂-Verfl.-Grad:

$$\frac{100,8}{3,47} \times 1,585 = 46,0 \%$$

CO + H₂-Verfl.-Grad:

$$\frac{100,8}{5,25} \times 3,17 = 60,8 \%$$

Der CO + H₂-Verfl.-Grad kann theoretisch nur 66,6 % betragen, wenn er auf dem Wege über die Gasvolumina errechnet wird; denn bei der bilanzmäßigen Verfolgung des Kohlen- und Wasserstoffes in der Reaktionsgleichung



erhält man als CH₂ nur 2/3 der angewandten C + H₂ Volumina.

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 Kontakts an sich schädlich war, oder dass die Art der Herstellung die Vergasung steigerte.

Bak

[Handwritten signature]