

3451-30/5.01-9

IRON CATALYST SYNTHESIS

WITH WATER GAS RECIRCULATION

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

Betr.: Zwischenbericht über den Eisenkontakt F.1427,
Benzinkontakt.

Der uns am 18.9.41 vom F.L. gelieferte Eisenkontakt wurde am 19.9.41, wie die letzten Eisenkontakte, mit Wassergas im Kreislauf angefahren und erreichte in den ersten 23 Betr.-Stunden bei 211°C einen CO + H₂-Umsatz von 54 %. Nach weiteren 48 Betr.-Stunden waren 227°C erreicht, der CO + H₂-Umsatz betrug 73,6 %.

Um einen Umsatz zwischen 70 und 75 % zu fahren, mußte der Ofen laufend in der Temperatur erhöht werden, erreichte aber am 14. Betr.-Tag einen Temperatur-Fixpunkt von 248°C, bei dem der Ofen bis heute, 18. Betr.-Tag, gehalten werden konnte, ohne daß der CO + H₂-Umsatz abgefallen ist.

Mittelwerte aus dieser Zeit sind:

Belastung	1,05 Nm ³ Wassergas/10 Ltr.Kontakt,
	13,3 " " /Ofen, Std.
Gasdruck	20 atü
Kreislauf	1 + 2,6
CO + H ₂ -Umsatz	72,5 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	50 % (einschl. Gasol)
H ₂ /CO-Verbr.-Verh.	1,12
H ₂ /CO i. Wassergas	1,18
<u>Ausbeute:</u>	
flüss.-PP.	99 g/Nm ³ Nutsgas (CO + H ₂)
Gasol	16 g/Nm ³ " (" ")
	<u>115 g/Nm³ Nutsgas (CO + H₂)</u>

Siedelage der flüss. Produkte:

Benzin	- 200°C	33 Gew. %
Öl	200 - 320°C	15 "
Weichparaffin	320 - 460°C	23 "
Hartparaffin	oberh. 460°C	29 "
Olefine SPL		
im Benzin	- 200°C	68 Vol. %
" Öl	200 - 320°C	50 " "

Der Paraffingatsch ist weiß.

Vergleicht man diese Daten mit den damals erzielten Ergebnissen des Paraffin-Eisenkontaktes (Ofen 11, 9. Füllg. vergl. Bericht v. 22.8.41, Anlage Prod.-Bericht A):

	Paraffin-Kontakt	Benzin-Kontakt
CO + H ₂ -Umsatz	75,0 %	72,5 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad	61,8 %	50,0 %

Ausbeute:

g/Nm ³ CO + H ₂	146,8	115
---------------------------------------	-------	-----

so erkennt man für den Benzin-Kontakt eine wesentlich schlechtere Ausbeute.

Der Paraffingehalt mit 52 Gew.% (oberh. 320°C) vom Gesamtprodukt (flüssig) ist, selbst unter Berücksichtigung der ohnehin im weiteren Verlauf des Versuches auftretenden Verschiebung der Siedelage zum Benzin, ~~ausserordentlich~~ für diesen Kontakt überraschend hoch.

Ddr.: Ma., Roe.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Obh.-Holten, den 5. Dezember 1940.
RCH.Abt.DVA. Hr./Hg.-

Druckversuchsanlage.

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Wassergas-Kreislauf über Eisen-Fällungskontakt.

In der Anlage überreichen wir Ihnen das Ergebnis eines 70 tägigen Versuches mit Wassergas im Kreislauf über Eisen-Fällungskontakt (KCH - Ofen 11, 7.Füllung) unter einem Gasdruck von rd. 20 atü im Temperaturbereich von 243 °C.

Besonders charakteristisch ist der anfänglich hohe Paraffingehalt, der aber, wie in beiliegendem Bericht gezeigt wird, in den ersten Versuchstagen stark und im weiteren Verlauf des Versuches weniger stark abgefallen ist.

Ddr.: Hg.

Druckversuchsanlage

Wassergas-Kreislauf mit kalilauge-gefülltem Eisenkontakt.

(Bericht über die 7. Füllung, Ofen 11)

Bei diesem Versuch war ein Kontakt gleicher Zusammensetzung wie bei der 6. Füllung eingefüllt:

100 Fe., 10 Ca., 5 Cu., 100 Kgr.; 2,5 mm Fadenkorn. Der Kontakt war mit KOH-gefüllt.

Der Versuch sollte den Einfluß des Fällungsmittels auf Kontaktaktivität und Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zeigen.

Der Ofen wurde bei 165 °C mit Wassergas im Kreislauf 1 + 2,7 in Betrieb genommen, die Temperatur allmählich gesteigert, bis nach 35 Betriebsstunden bei 226 °C ein CO + H₂-Umsatz von rd. 75 % erreicht war. Nach 4 Tagen mußte die Temperatur zur Beibehaltung des Umsatzes auf 238 °C gesteigert werden und betrug schließlich nach 8 Betriebstagen 241 °C. Ein Stillstand machte dann nach 14 Betriebstagen noch einmal eine Erhöhung von 2 °C erforderlich. Bei dieser nun erreichten Temperatur von 243 °C wurde der Versuch bei fast gleichmäßigem Umsatz noch 57 Tage betrieben, sodaß bei insgesamt 70 Betriebstagen im Durchschnitt das aus beiliegendem Produktionsbericht ersichtliche Ergebnis erzielt wurde, was im Vergleich mit den bisherigen Versuchen mit Eisenkontakten das weitaus günstigste ist. Ein Vergleich mit dem Durchschnittsergebnis des über 17 Tage betriebenen, mit NaOH gefüllten Kontaktes der 6. Füllung ergab folgendes Bild:

	<u>6. Füllung.</u>	<u>7. Füllung.</u>
Betriebszeit	17 Tage	70 Tage
Temperatur	252 - 255 °C	(226 -) 243 °C
Kreislauf	1 + 2,4	1 + 2,7
Verbrauchsverhältnis	1,14	1,16
CO + H ₂ -Umsatz	69,0 %	76,0 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad anal.	52,3 %	54,5 %
g flüss. Prod./Nm ³ Nutagas	82,5	107,2

Der KOH gefüllte Kontakt zeigte also bezüglich des Umsatzes eine größere

größere Aktivität. Bedeutend ist die Tatsache, daß bei einem noch um 7 % höher liegenden CO + H₂-Umsatzes (d.h. 76 : 69 %) in der 7. Füllung ein weit höherer Verflüssigungsgrad erzielt wurde, sodaß die Ausbeute um 25 g höher lag. Die Ursache hierfür ist vielleicht die um 12 °C niedriger liegende Betriebstemperatur. Dabei muß berücksichtigt werden, daß sich das Durchschnittsergebnis der 6. Füllung nur über 17 Tage erstreckt, während dem Ergebnis der 7. Füllung 70 Betriebstage zugrunde liegen, die Ausbeute also, wie aus anderer Versuchen bekannt, im Laufe weiterer Betriebstage noch mehr abgefallen wäre.

Die Erzielung des gleichen Verbrauchsverhältnisses wie bei der 6. Füllung dürfte auf den gleichen Kieselgehalt zurückzuführen sein.

Die Untersuchung der Produkte ergab folgendes Bild:

1.) Siedeanalyse.

Durch Destillation an der Widmer-Kolonne bis 250 °C und von dieser Temperatur ab im Vakuum, wurden im Durchschnitt, während der Betriebszeit von 70 Tagen, erhalten:

Benzin	- 200 °C	38 Gew.%,
Mittelöl	200 - 320 "	16 "
Weichparaffin	320 - 460 "	14 "
Hartparaffin oberh. 460 "		31 "

Der Paraffinanteil lag, wie bei bisher allen Versuchen mit Eisenkontakt, zu Anfang des Versuches wesentlich höher, fiel aber im Laufe des Betriebes ab, wobei der Benzanteil etwa im gleichen Maße anstieg, während der Anteil an Mittelöl ungefähr konstant blieb. Bemerkenswert ist, daß sich im Paraffin fast ausschließlich der Gehalt an Hartparaffin veränderte, während der Weichparaffingehalt über den ganzen Versuch hin bei rd. 14 % unverändert blieb. Aus beiliegender Kurve DVA Nr. 79 geht hervor, daß nach etwa 55-60 Betriebstagen erst mit einer ungefähr gleichbleibenden Siedelage der Produkte zu rechnen ist, wobei man erkennen kann, daß sich obige Zahlen aus den ersten 70 Tagen bei weiterer Betriebsdauer noch verändern würden, d.h. der Paraffingehalt würde etwas niedriger, der Benzingehalt im Durchschnitt etwas höher liegen. Der Tafelparaffingehalt wurde zu 3 Gew.% des Gesamtproduktes gefunden und liegt damit nicht höher als bei der MD-Synthese mit Kobalt-Kontakt.

2.) Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Im Gasol, das, wie aus beiliegendem Produktionsbericht ersichtlich, etwa 13 Gew.-% des Gesamtproduktes ausmacht, wurden durch Orsat - Analyse 70 Vol.-% ungesättigte Kohlenwasserstoffe gefunden.

Die Olefinbestimmung nach Kattwinkel ($P_2O_5 - H_2SO_4$) ergab
 in Benzin - 200 °C 75 Vol.-% Olefine
 im Mittelöl 200 - 320 " 70 " " "

Von den letzten beiden Zahlen ist der Gehalt an sauerstoffhaltigen Produkten, dessen Bestimmung z.Zt. in anderen Laboratorien noch durchgeführt wird, in Abzug zu bringen.

3.) Gehalt an Säuren.

Die Neutralisationszahlen im Benzin und Mittelöl zeigen, daß die meisten der anfallenden Säuren unter 200 °C sieden, in der Kondensation jedoch restlos mit dem Ölkondensat anfallen.

	Reakt.- wasser	A.K.-Benzin	Ölkondens.	Benzin bis 200 °C	Öl 200 - 320 °C
d 20	0,995	0,665	0,768	0,705	0,777
NZ	11,0	0,05	6,00	5,74	0,88

Die nähere Untersuchung einzelner Fraktionen zwischen 100 - 250 °C, die durch Destillation mit Engleraufsatz erhalten wurden, zeigte folgendes Bild:

Frak- tion	bis 100 °C	100 - 120 °C	120 - 140 °C	140 - 160 °C	160 - 180 °C	180 - 200 °C	200 - 220 °C	220 - 250 °C
Gew.-% d.Ges.- Prod.	17,1	4,7	4,7	4,8	4,8	4,7	3,8	4,6
d 20	0,665	0,705	0,720	0,739	0,750	0,759	0,764	0,774
NZ	1,23	5,43	7,72	9,50	8,91	5,65	1,36	0,71
VZ	4,61	9,60	11,60	12,60	12,35	9,39	8,65	4,42

Es wurden also in den Fraktionen, die Propion- und Buttersäure enthalten können, die höchsten Neutralisationszahlen gefunden. So würde z.B. der Säuregehalt, als Buttersäure gerechnet, in der Fraktion 160 - 180 °C etwa 1,5 Gew.-% betragen.

4.) Wasserlösliche Produkte.

Die Ausbeute an wasserlöslichen Produkten betrug 2 g/Nm³ Wassergas. Die Untersuchung des durch Ätherextraktion aus dem Reaktionswasser gewonnenen Produktes zeigt, daß es sich hierbei etwa zur Hälfte um Säuren bis zur Propionsäure und bis etwa 150 °C siedende Ester, zur anderen Hälfte um Alkohole und Aldehyde handeln muß:

d 20	0,896
BZ	165
VZ	230

Siedeanalyse (nach Engler):

Siedebeginn	86 °C
- 90 °C	12,0 Vol.-%
90 - 100 "	41,0 "
100 - 120 "	60,0 "
120 - 140 "	84,0 "
140 - 160 "	83,0 "
160 - 180 "	96,0 "
180 - 190 "	97,5 "

Aus den Neutralisationszahlen des Reaktionswassers und der mit Äther hieraus extrahierten Produkte geht hervor, daß nur ein Teil der im Reaktionswasser enthaltenen Säuren (etwa 30 %) durch Extraktion mit Äther gewonnen werden konnte.

~~Nach Abschluß des eigentlichen Versuches sollte dann noch festgestellt werden, inwieweit durch Erniedrigen der Belastung oder Steigern der Temperatur der Umsatz erhöht werden konnte, ohne daß der Verflüssigungsgrad dabei wesentlich abfiel, um so evtl. einstufig eine fast restlose CO-Aufarbeitung zu erreichen.~~

Durch eine Belastungserniedrigung um 20 % konnten, wie folgende Gegenüberstellung zeigt, Umsatz und Ausbeute schwach erhöht werden:

Belastung	0,98	0,78
Betriebstage	12 ^x	6
Temperatur	243 °C	243 °C
CO-Umsatz	79,6	84,5
CO + H ₂ -Umsatz	75,0	79,9
CO + H ₂ -Verfl.-Grad. anal.	51,9	53,2
g flüss. Prod./Nm ³ Nutgas	105,0	112,5

- x) Zum Vergleich wurden die Durchschnittsergebnisse von 12 Betriebstagen zugrunde gelegt, und zwar von 6 Tagen vor und 6 Tagen nach der Belastungserniedrigung, sodaß sich ein ungefähr gleiches Betriebsalter für beide Abschnitte ergab.

Durch Steigerung der Temperatur bei Normalbelastung auf 251 °C konnte zwar auch eine geringe Erhöhung des Umsatzes erzielt werden, jedoch fiel der Verflüssigungsgrad, wie unten ersichtlich, stark ab:

Temperatur	251 °C	243 °C
CO-Umsatz	82,0 %	77,6 %
CO + H ₂ -Umsatz	75,7 %	72,7 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad anal.	50,1 %	55,5 %

Es läßt sich hieraus schon erkennen, daß zur Erreichung eines fast vollständigen Umsatzes auch bei Eisenkontakten zumindest eine zweite Stufe erforderlich ist.

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 194								
Ofen-Nr. 11	Betriebsstunden 70 Tage									
Füllung: 7.	Gasdruck 19,2 atü									
Co-Fe-Inhalt kg	Temperatur atü 243 °C									
Sy-W-Gas 304 Nm ³ / 24 Stdn.	Restgas 135 Nm ³ / 24 Stdn.									
" " " " "	" " " " 5,6 Nm ³ /h									
" " " " "	Kreislaufgas 824 Nm ³									
" " " " 12,7 Nm ³ /h	Kreislauf 1 + 2,7									
Belastung Nm ³ /kg Co, h 1,00		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	Utergewicht
Sygas	6,9	-	0,1	37,8	48,7	2,3	6,2	-	6,12	
Restgas	34,6	0,9	0,1	16,3	30,0	4,4	13,7	1,13	13,60	
Kraligas	27,4	0,8	0,1	21,6	34,9	3,5	11,7	1,11	11,62	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,5 %		Kontraktion nach Menge 55,6 %								
H ₂ : CO im Sygas 1,29		" " N ₂ 55,0 %								
H ₂ : CO im Restgas 1,84		" " CO ₂ 55,3 %								
Verbrauch von H ₂ : CO 1,16		Durchschnittliche Kontraktion								
	% CO	% H ₂	% CO + H ₂							
umgesetzt	80,6	72,5	76,0							
verflüssigt	49,7	35,1	41,4							
Verfl.-Grad A	61,6	48,5	51,5							
" " P	48,2									
CH ₄ + C _m H _n 10,2		CO ₂ 28,2 bezogen auf CO-Umsatz								
Produkte		Gesamtprodukt								
Paraffingasch	kg ~ 4,0 %	SB °C								
Ol-Kondensat	" ~ 4,0 %	- 100° %								
A.-K. Benzin	" ~ 2,0 %	- 200° 32 %								
Flüssige Prod.	" 100 %	- 320° 54 %								
Sywasser	kg = 1,11 x flüss. Produkte	Olefine Vol.%								
		- 200° 75 ; 200-320° 70								
Ausbeute										
Flüssige Prod.	92,7 g/Nm ³ Sygas	107,2 g/Nm ³ Nutzgas	g/Nm ³ Idealgas							
Gasol	13,9 " "	16,0 " "	" "							
Gesamt-Produkt	106,6 " "	123,2 " "	" "							
Sywasser	102,7 " "	" "	" "							
Bemerkungen:										
Durchschnittsergebnis des Wassergasversuches mit										
KOH-gefülltem Eisenkontakt über 70 Betriebstage.										
Wasserdampfbildung Prod 2,0 g / Nm³ Wg										
~ 20 g / Liter Rea - H ₂ O										

DVA

Nr. 79

----- Paraffingehalt > 320° siedend.

----- Mittelölgenehalt 200-320°

----- Benzolenehalt - 200°

Gew. %

50

40

30

20

10

10

20

30

40

50

60

70

80

90

Benz.

Paraff.

Mittel-
öl

Best.-temp.

27.11.40

14.

Ruhrchemie-Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Druckversuchsanlage.

Obh.-Holtten, den 11. September 1940.
ROH.Abt.DVA. Hr./Wg.

105

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

In der Anlage befindet sich eine Zusammenstellung der bisher in unserer Anlage durchgeführten Versuche mit Eisenkontakten. Herr Pfetzing, der in der Hauptsache die Eisenversuche durchgeführt hat und in Kürze zum Militärdienst eingezogen wird, hat hierin seine allgemeinen Beobachtungen niedergeschrieben. Obwohl z.Zt. die Anzahl der durchgeführten Versuche noch gering ist und sich vielleicht im Laufe weiterer Versuche noch neue Gesichtspunkte ergeben, so erscheint es doch zweckmäßig, die bisher gemachten Erfahrungen als Leitfäden für weitere Versuche festzuhalten.



Ddr.: M.


Druckversuchsanlage.

105

Allgemeine Bemerkungen über die bisherigen Versuche
mit Eisenkontakten.

Bisher wurden in der Druckversuchsanlage 6 Versuche mit Eisenkontakten verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Herstellungsweisen durchgeführt. Bei diesen Versuchen zeichneten sich gewisse Gesetzmäßigkeiten ab, deren weitere Verfolgung als Leitlinien von Interesse erscheint. Allerdings erlaubt die Verschiedenartigkeit der Versuche noch keine bestimmten Aussagen. Trotzdem soll im folgenden der Versuch gemacht werden, das, was sich bisher andeutete, nach einheitlichen Gesichtspunkten zu ordnen und gewisse Regeln abzuleiten. Es seien daher in der Hauptsache folgende Punkte herausgestellt:

- 1.) Gegenüberstellung der bisherigen Ergebnisse.
 - 2.) Frage der Vorreduktion.
 - 3.) Kieselgehalt und Kreislauf.
 - 4.) Zusammensetzung und Olefingehalt der Produkte.
- 1.) Tafel 1 zeigt die wichtigsten Daten der bisher durchgeführten Versuche mit Eisenkontakten, wobei einige Kontakte noch unter verschiedenen Versuchsbedingungen betrieben wurden. Die bisher günstigsten Ergebnisse konnten mit dem mit KOH gefällten unter Abschn. 6 angeführten Kontakt erzielt werden.
- 2.) Von den angeführten Kontakten wurden 2 unreduziert eingefüllt; mit beiden konnten keine eindeutigen Resultate erzielt werden. Der erste, ein Fällungskontakt mit 100 Fe, 30 Ca, 5 Cu (Abschn.1) wurde nach Angabe des Forschungslabors folgendermaßen angefahren: Kreislauf 1 + 2,8, Wassergas, 2,7 atü, innerhalb 30 Stdn. auf 250 °C aufgeheizt. Der zweite unreduzierte Kontakt war ein Luxmasse-Kontakt gleicher Zusammensetzung wie der der 4. Füllung. Das Anfahren ging derart vor sich, daß der Kontakt bei 170 °C mit Wassergas im geraden Durchgang bei rd. 2,5 facher Belastung in Betrieb genommen wurde. Die Temperatur wurde dann in 32 Betriebsstunden auf 245 °C erhöht. Nach 6-stündigem Fahren bei

bei 245 °C wurde er auf einen Kreislauf 1 + 1,5 gebracht und hiermit wieder 6 Stdn. betrieben. Dann wurde bei gleichem Kreislauf die Temperatur auf 230 °C erniedrigt und der Druck innerhalb 1 Stunde auf 20 atü erhöht. Der Kontakt konnte in der anschließenden Betriebszeit zwar ungefähr die Ergebnisse der 4. Füllung (red. Luxmasse-Kontakt) erreichen, die Betriebstemperatur lag jedoch mit 275 °C außerordentlich hoch.

Die Ergebnisse dieser beiden Versuche dürfen jedoch in keiner Weise ein Grund dafür sein, einen unreduzierten Kontakt nicht mehr einzufüllen. Es wäre vielleicht ein Weg zur Reduktion des Kontaktes im Ofen dadurch gegeben, daß bei einem (s.Zt.) normalen Kreislauf von 1 + 2,5 der Ofen auf 50 - 60 % CO + H₂-Umsatz drucklos mit Wassergas angefahren wird. Bei Nachlassen des Umsatzes müßte dann, ohne Veränderung der Temperatur, der Druck stufenweise erhöht werden, wobei der Umsatz von 50 - 60 % dann wahrscheinlich wieder gehalten werden kann. Erst nach Erreichung des Betriebsdruckes kann dann die Temperatur weiter gesteigert werden.

- 3.) Bei der Betrachtung des Kieselgurgehaltes, der Höhe des Kreislaufes und des Verbrauchsverhältnisses ergibt sich ein sehr aufschlußreiches Bild. So konnte in allen Fällen festgestellt werden, daß ein höherer Kieselgurgehalt des Kontaktes, sowie ein höherer Kreislauf, bzw. ein Kreislauf überhaupt, stets ein höheres Verbrauchsverhältnis mit sich brachten. Diese Erscheinung ist für die Aufarbeitung des Wassergases außerordentlich wichtig. Um erstens einstufig eine hohe Aufarbeitung zu erzielen ist es Voraussetzung, ein dem H₂ : CO-Verhältnis im Wassergas angenähertes Verbrauchsverhältnis zu erzielen; ebenso trifft dieses für den Zweistufenbetrieb mit Eisenkontakt. Will man andererseits als Katalysator in der zweiten Stufe einen Kobalt-Kontakt verwenden, so muß, um ein entsprechendes, für den Co - Kontakt geeignetes, H₂ : CO-Verhältnis im Sygas II zu erhalten, das Verbrauchsverhältnis in der ersten Stufe, je nach Höhe der Aufarbeitung und dem H₂ : CO-Verhältnis im Wgas, verschieden sein. Es muß bei den verschiedenen H₂ : CO-Verhältnissen im Wgas jeweils die aus der Kurve D.V.A. Nr. 69 (Bericht über die ideale Gasaufarbeitung bei der Benzinsynthese vom 23.4.40) ersichtliche Menge

Menge CO_2 , bezogen auf das im Wgas vorhandene CO, in der ersten Stufe gebildet werden, um das für die zweite Stufe geeignete Gas zu erhalten.

Liegt z.B. ein Wgas mit 38,0 % CO und 48,5 % H_2 ($\text{H}_2 : \text{CO} = 1,28$) vor, so muß nach der Kurve die CO_2 -Bildung 24 % vom eingesetzten CO betragen. Für einen CO + H_2 -Umsatz von 75 % beträgt die CO_2 -Bildung dann 28,7 % vom umgesetzten CO; das sich hierbei einstellende Verbrauchsverhältnis beträgt 1,08, das $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verhältnis im Sygas dann 1,96. Es muß also in der ersten Stufe

1.) eine Umsetzung derart vorgehen, daß eine Verflüssigung unter Beibehaltung der in der Kurve angegebenen CO_2 - und dementsprechend auch H_2O -Bildung, bezogen auf das hierfür umgesetzte CO erzielt wird,

u. 2.) darüber hinaus eine Konvertierung stattfinden, die ein Restgas von einem $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verhältnis 2 § 1 liefert.

Unter der Annahme, daß bei einem Eisenkontakt primär die Reaktion



eingehalten wird, und dann erst das hierbei gebildete Wasser mit dem CO zu $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ konvertiert, muß die Berührungsmöglichkeit des Wasser-CO-Gemisches mit dem Fe des Kontaktes gesteuert werden, um ein beliebiges Verbrauchsverhältnis erzielen zu können. Als Steuermöglichkeiten seien folgende angeführt:

- 1.) Verschiedene Kieselgurhalte des Kontaktes,
- 2.) Kreislauf in verschiedener Höhe,
- 3.) Ofenlänge.

Bisher konnten folgende Beobachtungen gemacht werden, die die angegebenen Punkte bestätigen:

- 1.) Wie Tafel 1 zeigt, konnte mit steigendem Kieselgur-gehalt des Kontaktes eine Erhöhung des Verbrauchsverhältnisses erzielt werden.
- 2.) Durch Erhöhung des Kreislaufes stieg das Verbrauchsverhältnis ebenfalls an. (Tafel 1)
- 3.) Der im Labor, d.h. im kurzen Ofen betriebene Kontakt zeigte bei gleichem Kreislauf und auch gleichem Umsatz nach Angaben des F.L. ein höheres Verbrauchsverhältnis. Es ist hier die Berührungsmöglichkeit des CO- H_2O -Gemisches mit dem Fe nicht

nicht so groß wie in dem längeren, halbertechnischen Versuchsofen.

- 4.) Bei den bisher durchgeführten Versuchen konnten durch Veränderung des Kreislaufes nur ganz geringe Verschiebungen in der Siedelage festgestellt werden. Während der Kontakt der Lurgi und der mit KOH gefüllte Kontakt des F.L. ein sehr paraffinreiches Produkt brachten, sind die Siedelagen der Produkte aus den anderen bisher durchgeführten Versuchen ziemlich gleich. Erwähnenswert ist noch, daß in bisher allen Versuchen der Mittelblanteil im Produkt im β 21 % betrug. Selbst bei der Fahrweise von "unten nach oben," die mit dem Luxmasse-Kontakt durchgeführt wurde, wobei ein sehr leichtes Produkt entstand, betrug der Mittelblanteil kaum mehr. (Vergl. nachstehende Tabelle.)

	- 200° Gew. %	200-320° Gew. %	>320° Gew. %	Vol. % -200°	Olefine 200-320°	Krafl.
Füllungskontakt der Lurgi	31,7	20,7	46,3	--	--	1 + 1,9
Luxmassekontakt des F.L.	42,0	22,2	35,1	46	38	1 + 1,5
	43,6	21,4	31,8	61	47	1 + 2,9
Fahrweise von "unten n. oben"	51,8	22,8	20,6	63	46	1 + 2,8
Füllungskontakt des F.L. mit NaOH gefüllt	40,7	21,2	34,7	77	55	1 + 2,4
	43,5	23,0	31,2	76	73	1 + 3,1
Füllungskontakt des F.L. mit KOH gefüllt.	28,5	21,2	47,7	74	73	1 + 2,7

Eine Erhöhung des Kreislaufes brachte aber bisher in jedem Falle, wie auch von der Wgas-Synthese mit Co-Kontakten bekannt, einen Anstieg des Olefingehaltes im Produkt.

Die schlechthin als Olefine bezeichneten Bestandteile im Produkt bei Eisenkontakten bestehen nach dem, was vermutet werden kann, zu einem gewissen Teil aus sauerstoffhaltigen Produkten. Es darf daher wohl mit Bestimmtheit angenommen werden, daß die Gründe für die erhöhte Bildung dieser Produkte bei Eisenkontakten folgende sind:

- 1.) Der erhöhte CO - Gehalt bei Betrieb mit Wgas.

2.) Der höhere Synthesedruck
und 3.) ist vielleicht auch die erhöhte CO_2 -Bildung bei
Fe-Kontakten mit der Bildung dieser sauerstoffhaltigen
Produkte in Einklang zu bringen.



D.V.A. Nr.		Bisherige Versuche mit Eisenkontakten in Ofen M							cafel 1
Vers. Nr.	Kontaktzusammensetzung	Kr.-Stf. 1.	Temp.	Kontr.	Ums.	CO + H ₂ Verfl.	Verbr. Verh.	g/l. Prod./Nm ³ Gas	
1	100 Fe, 30 Cu, 5 Cu, unreduziert	-	254°	30%	45%	54%	1:0,85	-	
2	100 Fe, 4 Cu, 5 Cu, (Lurgi-Kontakt)	1,9	254°	54	68	59	1:1,18	100,5	
3	100 Fe, 5 Cu, 10 Kgr unred. (Luzernasse-Kontakt)	1,3	275°	50	74	54	1:1,07	-	
4	100 Fe, 5 Cu, 10 Kgr	-	253°	45	68	48	1:0,89	69,5	
5	100 Fe, 10 Cu, 5 Cu, 100 Kgr jedoch reduziert	1,5	252°	48	69	51	1:0,99	84,3	
6	100 Fe, 10 Cu, 5 Cu, 100 Kgr mit NaOH gefällt	2,9	253°	51	73	49	1:1,14	94,5	
7	100 Fe, 10 Cu, 5 Cu, 100 Kgr mit KOH gefällt	2,4	255°	50	69	52	1:1,14	82,5	
8	100 Fe, 10 Cu, 5 Cu, 100 Kgr mit KOH gefällt	3,1	255°	52	71	47	1:1,22	79,0	
9	100 Fe, 10 Cu, 5 Cu, 100 Kgr mit KOH gefällt	2,7	244°	56	76	54	1:1,09	109,0	

* Diese Zahlen stammen aus dem Versuchsschnitt vom 3/9 9 40 des zzt nach laufenden Versuches.

10/9/40

Abschrift.

Ruhchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Druckversuchsanlage.

Obh.-Holten, den 11. September 1940.
HOH.Abt.DVA. Hr./Wg.-

104

Herrn Professor M a r t i n .

In der Anlage überreichen wir das bei uns erzielte
Versuchsergebnis mit dem im Forschungslabor hergestellten
Eisen-Fällungskontakt (mit NaOH gefällt).

Ddr.: A.,
Hg.

gez. Flegel

Abschrift.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Druckversuchsanlage.

Obh.-Holten, den 7. September 1940

RCH.Abt.DVA. Pf./Wg.

104

Wassergas-Kreislauf mit NaOH-gefälltem Eisenkontakt
in Ofen 11.

1.) Bei diesem Versuch war ein mit NaOH gefällter, im Forschungs-labor angefertigter Eisenkontakt von folgender Zusammensetzung eingefüllt:

100 Fe, 10 Ca, 5 Cu, 100 Kgr.

Der Zweck des Versuches war,

- einen Vergleich mit dem vorher, im gleichen Ofen betriebenen Versuch mit Luxmassekontakt zu ziehen und
- den Einfluß der Höhe des Kreislaufes bei Eisenkontakt in Bezug auf das Aufarbeitungsverhältnis und die Zusammensetzung der Produkte festzustellen.

2.) Versuchsergebnisse:

Der Ofen wurde bei 185 °C mit Wassergas bei einem Kreislauf 1 + 2,5 in Betrieb genommen. Das Aufheizen ging von hier ab nach beiliegendem Kurvenblatt D.V.A.-Nr. 75 vor sich. Aus der Stickstoffkontraktion und der CO₂-Bildung ist ein sehr gleichmäßiges, allmähliches Ansteigen der Aufarbeitung während des Anfahrens ersichtlich. Bei der sehr niedrigen Temperatur von 225 °C erzielte der Ofen schon einen CO + H₂-Umsatz von 70 %, der während der späteren Versuchszeit, zunächst durch schnelles Erhöhen der Temperatur bis auf 252 °C, dann aber allmählich ~~Steigern bis auf 255 °C und schließlich bei dieser Temperatur~~ konstant blieb.

Bei diesem Versuch konnten die Ergebnisse der 5. Füllung (Luxmasse-Kontakt), wie aus der folgenden Gegenüberstellung ersichtlich, nicht erreicht werden.

	5. Füllung	6. Füllung
Betriebszeit	49 Tage	17 Tage
Kreislauf	1 + 2,9	1 + 2,4
Temperatur °C	253	252 - 255
CO + H ₂ -Umsatz	73,2 %	69,0 %
CO + H ₂ -Verfl.-Grad analyt.	49,3 %	52,3 %
g fl. Prod./Nm ³ Nutzgas	97,5	82,5

Im zweiten Versuchsabschnitt wurde der Kreislauf auf 1 + 3,1 erhöht. Bei gleicher Temperatur (255 °C) zeigte sich kein wesentlicher Unterschied im $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz. (Vergl. hierzu beiliegende Prod. Ber.) Der Rückgang des Verflüssigungsgrades, wodurch die Ausbeute auch abfiel, ist wohl eher eine Alterungserscheinung des Kontaktes, als durch den erhöhten Kreislauf bedingt. Das Verbrauchsverhältnis wurde bei Erhöhung des Kreislaufes günstiger und stieg von 1,14 auf 1,22 im Mittel.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der flüssigen Produkte ergab die Engleranalyse folgendes Bild:

	Ges. Prod.	Krslf. 1 + 2,4	Ges. Prod.	Krslf. 1 + 3,1
Siedebeginn		40 °C		40 °C
- 100 °C		19,7 Vol.%		22,2 Vol.%
- 200 "		45,0 "		47,3 "
- 320 "		66,5 "		70,6 "

Der erhöhte Kreislauf brachte demnach also keine wesentliche Verschiebung der Siedelage. Vielmehr konnte durch Erhöhung des Kreislaufes der Gehalt an Schwefelsäurelöslichem im Öl beträchtlich gesteigert werden, während im Benzin keine Veränderung eintrat:

		Krslf. 1 + 2,4	Krslf. 1 + 3,1
Benzin	- 200 °C	77 Vol.%	76 Vol.%
Mittelöl	200 - 320 "	55 "	73 "

3.) Aus den Versuchsergebnissen geht somit hervor, daß

- a) der mit NaOH gefällte Kontakt in keiner Weise die mit dem Luxmasse-Kontakt erzielten Ergebnisse brachte und
- b) eine Erhöhung des Kreislaufes, wie schon bei Eisenkontakten oft erkannt werden konnte, ein höheres Verbrauchsverhältnis und eine höhere Olefinbildung bewirkte.

Der Versuch mußte, bevor einzelne Abschnitte mit noch höherem Kreislauf gefahren werden konnten, vorzeitig abgestellt werden, da das Forschungslabor inzwischen einen gleichen, jedoch mit KOH gefällten Kontakt hergestellt hatte, der in Ofen 11 untersucht werden sollte, sodaß über den Einfluß des Kreislaufes in Bezug auf Umsatz, Vergasung u.s.w. z.Zt. noch keine endgültigen Ergebnisse vorliegen.

gez. Heger.

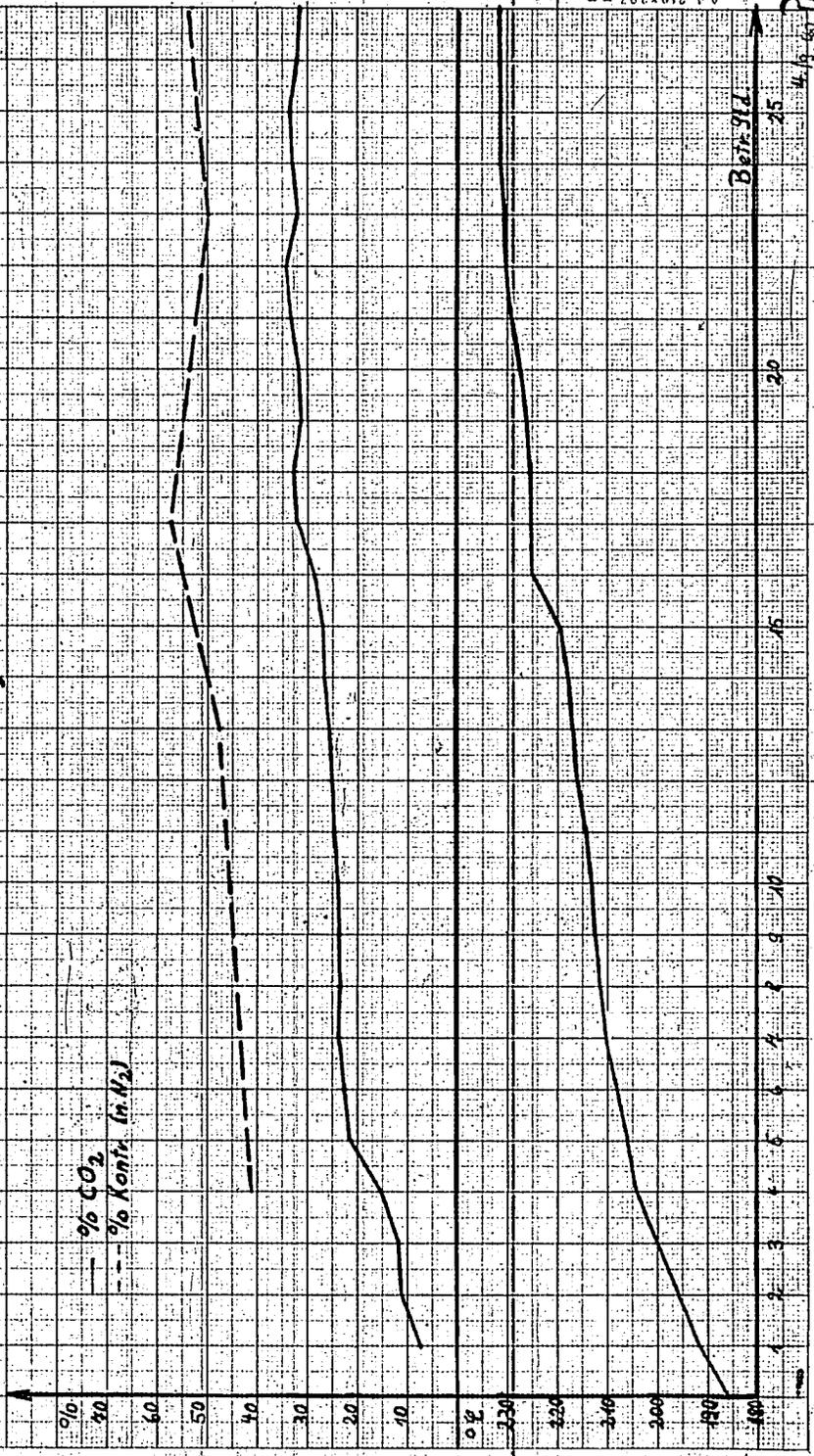
gez. Pfetzing.

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 27.6.-14.7.1940									
Ofen-Nr. 11		Betriebsstunden 107 - 537 = 18 Tage									
Füllung: 6		Gasdruck 18,8 atü									
Co-Fe-Inhalt kg		Temperatur atü 252 °C - 255'									
Sy-W-Gas 304 Nm ³ /24 Stdn		Restgas 149 Nm ³ /24 Stdn									
" " " " Nm ³ /h		" " " " Nm ³ /h									
" " " " Nm ³ /h		Kreislaufgas 730 Nm ³ /24 Stdn									
" " " " Nm ³ /h		Kreislauf 1 + 2,4									
Belastung Nm ³ /kg,h										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	Litorgewicht	
Sygas	8,5	-	0,1	38,4	48,6	0,3	6,1	-	5,91		
Restgas	28,4	0,9	0,1	21,0	33,7	4,1	12,8	1,12	11,72		
Kreislaufgas	22,3	0,7	0,1	25,8	37,8	3,0	10,5	1,10	10,21		
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,0 %		H ₂ +CO im Sygas 1,27		H ₂ +CO im Restgas 1,60		Verbrauch von H ₂ +CO 1,14		Kontraktion nach Menge 49,7 %			
								" " N ₂ 51,0 %			
								" " CO ₂ - %			
								Durchschnittliche Kontraktion 50,4 %			
	%CO	%H ₂	%CO+H ₂								
umgesetzt	72,9	65,7	69,0								
verflüssigt	44,5	29,2	36,0								
Verfl.-Grad A	61,1	44,5	52,3								
" " P	40,6										
CH ₄ +C _m H _n 11,8		CO ₂ 27,1		bezogen auf CO-Umsatz							
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch kg %						SB °C					
Ol-Kondensat %						- 100° %					
A.-K. Benzin %						- 200° %					
Flüssige Prod. 100%						- 320° %					
Sywasser kg = X flüss. Produkte						Olefine Vol. %					
						- 200° ; 200 - 320°					
Ausbeute											
Flüssige Prod. 71,8 g/Nm ³ Sygas		82,5 g/Nm ³ Nutzgas		g/Nm ³ Idealgas							
Gasol- 11,1 " " "		12,8 " " "		" " " " " " " " " " " "							
Gesamt-Produkt		82,4 " " "		94,7 " " "		" " " " " " " " " " " "					
Sywasser		82,4 " " "		94,7 " " "		" " " " " " " " " " " "					
Bemerkungen:											
Ofen enthält mit NaOH gefällten Eisenkontakt.											
1. Versuchsabschnitt Kreislauf 1 + 2,4											

Druckversuchsanlage					Produktionsbericht vom 15. - 22.7.1940					
Ofen-Nr. 11					Betriebsstunden 537 - 739 = 8 Tage					
Füllung: 6.					Gasdruck 18,7 atü					
Co-Fe-Inhalt..... kg					Temperatur..... atü 255 °C					
Sy-W-Gas 298 Nm ³ /24 Stdn.					Restgas 144 Nm ³ /24 Stdn.					
" " " " " " " " " " " "					" " " " " " " " " " " "					
" " " " " " " " " " " "					Kreislaufgas 919 Nm ³ /24 Stdn.					
" " " " " " " " " " " "					Kreislauf 1 + 3,1					
Belastung..... Nm ³ /kg,h					Nm ³ /Norm.-Vol., h					
Analysen:	CO ₂	CmHn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Litergewicht
Sygas	7,2	-	0,1	37,3	48,7	0,3	6,4	-	6,23	
Restgas	28,9	1,4	0,0	20,1	31,2	5,2	13,2	1,18	11,11	
Kreislaufgas	25,4	1,3	0,0	22,8	34,0	4,2	12,3	1,17	12,22	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,0 %					Kontraktion nach Menge 51,7 %					
H ₂ , CO im Sygas 1,30					" " N ₂ 52,5 %					
H ₂ , CO im Restgas 1,55					" " CO ₂ - %					
Verbrauch von H ₂ , CO 1,22					Durchschnittliche Kontraktion 52,1 %					
umgesetzt 74,3 %CO			verflüssigt 43,9 %H ₂			Verfl.-Grad A 59,2 %CO+H ₂				
" " P 39,3										
CH ₄ + CmHn 16,6					CO ₂ 24,2 bezogen auf CO-Umsatz					
Produkte					Gesamtprodukt					
Paraffingatsch..... kg					SB..... °C					
Ol-Kondensat..... %					- 100°..... %					
A.-K. Benzin..... %					- 200°..... %					
Flüssige Prod. 100%					- 320°..... %					
Sywasser..... kg = X flüss. Produkte					Olefine..... Vol. %					
					- 200°..... ; 200 - 320°.....					
Ausbeute										
Flüssige Prod. 68,8		g/Nm ³ Sygas 79,0		g/Nm ³ Nutzgas 9,2		g/Nm ³ Idealgas				
Gasol 8,0		" " " "		" " " "		" " " "				
Gesamt-Produkt		" " " "		" " " "		" " " "				
Sywasser 93,3		" " " "		" " " "		" " " "				
Bemerkungen:										
Ofen enthält mit NaOH gefällten Eisenkontakt.										
2. Versuchsabschnitt Kreislauf 1 + 3,1										

D.V.A. Nr. 75

Anfahrbild von Ofen 11
(b. Füllung)



A 1 210 x 297 mm

Betrieft

25
4.15.50

Druckversuchsanlage.

Herrn Professor M a r t i n .

Dr. Ing. Hans-Joachim Kerschke

Betr.: Bericht über den Wassergasversuch am Eisenkontakt
des Forschungslaboratoriums bei 20 atü.

(Versuchsergebnisse der 5. Füllung in Ofen 11)

1. Eingefüllt war ein bei 300 ° in der Katorfabrik reduzierter 2,5 mm Fadenkornkontakt mit der Zusammensetzung: 100 Fe, 5 Cu, 10 Kgr. Der Versuch wurde insgesamt 49 Tage betrieben, wobei verschiedene, unten noch zu besprechende Versuchsbedingungen gewählt wurden.

2. Versuchsergebnisse.

Der Ofen wurde bei normaler Belastung (13 Nm³/h) mit Wassergas im Kreislauf 1 : 1,5 in Betrieb genommen, wobei sich das Aufheizen so vollzog, daß nach 7 Stdn. eine Temperatur von 150 ° erreicht, von hier ab dann eine Steigerung um 4 ° je Stde., bis zur Erzielung einer 75 %igen CO + H₂ - Aufarbeitung, vorgenommen wurde.

Bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 242 ° stellte sich schon ein CO + H₂-Umsatz von 73 % ein, der jedoch nur unter schneller Temperaturerhöhung (in 3 Tagen bis auf 250 °) gehalten werden konnte. Bei dieser Temperatur blieb der Umsatz dann über 6 Tage ungefähr konstant und betrug im Mittel (vergl. anliegende Tabelle D.V.A. Nr. 70 Spalte I) 73 %. Hierbei stellte sich ein CO + H₂-Verfl.-Grad von 54 % ein, wobei die Methanbildung, auf den CO + H₂-Umsatz bezogen, mit 14 % niedrig war. Das Verbrauchsverhältnis H₂ : CO von 0,98 war nicht sehr günstig. Die Ausbeute an flüssigen Produkten betrug während des ersten Abschnittes 104 g, an Gasol 6 g je Nm³ Nutzasgas.

Nach diesen 6 Tagen zeigte sich dann aber ein starkes Nachlassen des Kontaktes, sodaß die Temperatur auf 252°

erhöht

erhöht werden mußte, um über eine Zeit von 8 Tagen einen mittleren $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 70 % zu erhalten. Dabei zeigte sich schon (vergl. Spalte II) ein Abfall des Verflüssigungsgrades auf 51 %, die Methanbildung stieg auf 16 % des umgesetzten $\text{CO} + \text{H}_2$ an, das $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis lag unverändert bei 0,99, die Ausbeute war mit 87 g flüssigen Produkten und 5,5 g Gasöl je Nm^3 Nutzgas stark zurückgegangen.

Die Siedelage der Produkte gab in beiden Abschnitten ein einheitliches Bild, ebenso darf der Gehalt an Schwefelsäurelöslichem in beiden Fällen als praktisch unverändert bezeichnet werden.

Nachdem nun unter diesen Versuchsbedingungen hinsichtlich der Gasumsetzung und Produktenbildung eine längere Konstanz erzielt war, wurde dieser Abschnitt abgeschlossen und der Kreislauf auf 1 : 3 erhöht (Spalte III). Dabei wurde dann, um den ursprünglichen $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 73 % wieder zu erhalten, die Temperatur auf 253° erhöht, wobei die Methanbildung schwach von 16,1 auf 18,5 % anstieg. Es stellte sich mit Erhöhung des Kreislaufes sofort eine Verbesserung des $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verbrauchsverhältnisses, das auf 1,14 im Mittel anstieg, ein. Die Ausbeute lag mit 97,5 g flüss. Prod./ Nm^3 Nutzgas wieder wesentlich höher, die Gasölbildung war mit 7 g je Nm^3 Nutzgas praktisch unverändert. Das Produkt zeigte die gleiche Siedelage wie bei dem Kreislauf 1 : 1,5, der Gehalt an Schwefelsäurelöslichem war mit 61 Vol.-% im Bensin und 47 Vol.-% im Mittelöl wesentlich höher.

Um eine Erhöhung der Produktion an hocholefinem Mittelöl zu erhalten, wurde der Ofen im Anschluß an diesen Versuchsabschnitt mit gleichem Kreislauf von "unten nach oben" gefahren. Bedingt durch die unveränderte Temperatur und den unveränderten Kreislauf ergab sich hinsichtlich der Gasumsetzung das gleiche Bild wie im vorigen Versuchsabschnitt. Das Gesamtprodukt wurde jedoch bedeutend leichter, ohne daß hierbei eine Erhöhung des Ölanfalls zu verzeichnen war; der Gehalt an Schwefelsäurelöslichem war im Bensin, sowie im Öl gegenüber dem letzten Versuchsabschnitt unverändert. Die Ausbeute an flüss. Produkten war, bedingt durch die erhöhte Bildung leichter Kohlenwasserstoffe mit $73 \text{ g}/\text{Nm}^3$ Nutzgas sehr niedrig, wogegen die Gasöl-ausbeute mit $22,8 \text{ g}/\text{Nm}^3$ Nutzgas (6,3 g hiervon als durchgeschlagenes Carbotoxgasöl bestimmt) sehr stark angestiegen war.

Nach Beendigung dieses Versuchsabschnittes wurde der Ofen bei gleicher Temperatur im geraden Durchgang betrieben. Dabei stellte sich bei einem Abfall der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Aufarbeitung um 5 % und gleichbleibender Methanbildung ein sehr ungünstiges $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis von 0,89 (vergl. Stalte V) ein. Die Ausbeute lag mit 69,5 g flüss. Prod./Nm³ Nutzgas und 21 g Gasol/Nm³ Nutzgas im Vergleich zur Ausbeute bei der Fahrweise von unten nach oben unverändert. Ebenfalls war in der Siedelage der Produkte kaum eine Änderung zu verzeichnen, wogegen die Gehalte an Schwefelsäurelöslichem mit 52 Vol. % im Benzin und 30 Vol. % im Mittelöl sich den Zahlen, die bei dem Kreislauf 1 : 1,5 erreicht wurden, angleichen.

Abschließend sollte dann festgestellt werden, ob durch eine Wiederholung des Kreislaufes 1 : 3 die unter Spalte III angeführten Ergebnisse bezüglich der Gasumsetzung sowie der Ausbeute wieder erhalten werden konnten. Es stellte sich hierbei auch ein höherer $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz ein, der jedoch mit 70 % noch um 3 % niedriger lag, als der ursprünglich bei diesem Kreislauf erzielte. Die Methanbildung lag mit 20,7 % bezogen auf $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz nicht wesentlich über der bei III erhaltenen Vergasung. Das günstige $\text{H}_2 : \text{CO}$ -Verbrauchsverhältnis von 1,15 stellte sich sofort wieder ein. Die Ausbeute stieg allmählich an und betrug im Mittel dieses Versuchsabschnittes 92 g flüss. Prod./Nm³ Nutzgas, die Gasolbildung 24,4 g/Nm³ Nutzgas, hiervon waren 7,5 g Carbotoxgasol.

Die bei den Ölanalysen der einzelnen Versuchstage des letzten Abschnittes gefundenen Werte, sowie der tägliche Produktemfall ließen darauf schließen, daß sich auch bezüglich der Ausbeute nach einiger Zeit die unter III erzielten Verhältnisse allmählich wieder einstellen würden. Der Ofen mußte jedoch, bevor dieser Zustand erreicht wurde, schon nach 4 Tagen abgestellt und entleert werden, da der inzwischen vom Forschungslabor fertiggestellte Fällungskontakt eingefüllt werden sollte.

3. Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

Der Ofen zeigte anfänglich bei einem Kreislauf von 1 : 1,5 infolge seiner niedrigen Reaktionstemperatur, bei normalem Umsatz einen guten, jedoch langsam abfallenden Verflüssigungsgrad; parallel hierzu verlief die Ausbeute. Die Temperaturerhöhung, die dann zur Aufrechterhaltung eines 70 %igen Um-

Umsatzes erforderlich wurde, bewirkte ein weiteres Abfallen des Verflüssigungsgrades. Die Ausbeute fiel nach 12 Betriebstagen stark ab.

Durch Erhöhung des Kreislaufes und gleichzeitiger Temperaturerhöhung um 1° konnte eine geringe Erhöhung der Aufarbeitung, sowie ein günstigeres $H_2 : CO$ - Verbrauchsverhältnis erzielt werden, der Verflüssigungsgrad fiel dabei wenig ab. Gleichzeitig bewirkte die Erhöhung des Kreislaufes ein starkes Ansteigen der Ausbeute. Ebenfalls waren Umsatz und Verflüssigungsgrad bei gleichbleibender Temperatur bis zum Versuchsende praktisch konstant.

Im geraden Durchgang wurden bei gleichgehaltener Temperatur ein geringerer Umsatz und ein sehr ungünstiges Verbrauchsverhältnis erzielt. Die Vergasung blieb dabei unverändert. Die Ausbeute an flüss. Produkten war bei diesem Versuch nicht klar zu erkennen, da er im Anschluß an den Versuch mit der Fahrweise von unten nach oben stattfand, wobei offensichtlich eine starke Verschiebung der Aufsättigungsverhältnisse im Kontakt vor sich ging. Die Fahrweise von unten nach oben brachte bezüglich der Gasumsatzung keinerlei Veränderung. Es entstand ein leichtes Produkt, die Gasolausbeute wurde sehr hoch.

Der Kreislauf 1 : 3 brachte im Vergleich zum Kreislauf 1 : 1,5 keine Änderung in der Siedelage des Produktes, der Gehalt an Schwefelsäurelöslichem konnte hierbei jedoch im Benzin sowie im Mittelöl um rund 15 % erhöht werden.

Es ist somit ersichtlich, daß beim vorliegenden Versuch eine Erhöhung des Kreislaufes in jedem Falle von günstigem Einfluß war. Bei dem z.Zt. laufenden Versuch soll u.a., soweit dies im Rahmen der vorhandenen Einrichtung möglich ist, festgestellt werden, welches Kreislaufverhältnis sich für den Betrieb mit Eisenkontakt am günstigsten auswirkt.

Ddr.: A.,
Hg.

D. V. A. Ofen 11 Wassergasversuch mit reduz. Eisenkontakt
 des Forschungslabors.
Nr. 70 Vergleich der unter verschiedenen Bedingungen
 betriebenen Versuchsabschnitte.

Versuchs- abschnitt	I. Kreisl. 1:1,5 bei 250°	II. Kreisl. 1:1,5 bei 252°	III. Kreisl. 1:3 bei 253°	IV. Fahrweise v. unten n. oben Kreisl. 1:3-253°	V. Gerader Durchgang bei 253°	VI. Wiederho- lung d. Krl. 1:3 bei 253°
Betriebs- h	152-296	296-488	612-456	827-970	987-1083	1083-1173
Temperat.	250°	250-252°	253°	253°	253°	253°
Kreisl.	1:1,5	1:1,4	1:2,9	1:2,8		1:2,9
Φ Kontr.	50,5%	47,5%	51,4%	51,9%	44,6%	47,3%
CO- Umsatz	84,2%	80,1%	77,9%	76,5%	83,4%	74,2%
CO- Verfl.-grad	53,8%	52,6%	54,0%	54,4%	49,6%	46,7%
H ₂ - Umsatz	64,3%	61,2%	69,6%	70,2%	56,3%	66,9%
H ₂ - Verfl.-grad	53,6%	49,7%	45,3%	39,4%	45,7%	52,9%
CO+H ₂ - Umsatz	73,0%	69,4%	73,2%	73,1%	67,9%	70,2%
CO+H ₂ - Verfl.-grad	53,7%	51,2%	49,3%	44,8%	44,8%	50,0%
CH ₄ bez. auf CO+H ₂ -Ums.	13,8%	16,1%	18,5%	18,6%	19,0%	20,4%
CO ₂ bez. auf CO+H ₂ -Ums.	18,0%	17,6%	14,5%	12,9%	19,5%	17,1%
H ₂ O bez. auf CO+H ₂ -Ums.	14,5%	15,1%	17,7%	20,7%	13,7%	12,2%
H ₂ :CO i. Wgas	1,26	1,29	1,28	1,25	1,32	1,28
H ₂ :CO i. Rgas	2,89	2,52	1,78	1,57	3,52	1,65
H ₂ :CO i. Arslfg	1,55	1,53	1,60	1,52	-	1,48
H ₂ :CO Verbr. Verh.	0,98	0,99	1,14	1,15	0,89	1,15
gfl. Prod. je Nm ³ Wgas	91,8	76,4	74,5	63,8	60,3	80,7
g fl. Prod. je Nm ³ Nutzg.	104,1	87,3	97,5	73,3	69,5	92,0
g Gasöl je Nm ³ Nutzg.	6,2	5,5	6,8	16,5	21,0	16,9
g Carbotor je Nm ³ Nutzg.	-	-	-	6,3	-	4,5
g H ₂ O je Nm ³ Wgas	62,0	53,1	76,6	84,7	26,7	79,2
Siede- lage d. 200° 320°	40,9 Gew. % 22,8 - %	42,0 Gew. % 22,2 - %	43,6 Gew. % 21,4 - %	51,8 Gew. % 22,8 - %	57,8 Gew. % 19,6 Gew. %	48,7 Gew. % 23,2 - %
Ges. Pro- dukts >320°	33,0 %	35,1 %	31,8 %	20,6 %	18,4 %	24,1 %
Öleline + 200° Vol. % 250-320°	49,9 Vol. % 30,9 - %	45,5 Vol. % 31,0 - %	61,2 Vol. % 46,6 - %	62,4 Vol. % 46,0 - %	52,0 Vol. % 30,0 - %	60,3 Vol. % 38,8 Vol. %

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom <u>1.5.75.</u> 194 <u>0</u>									
Ofen-Nr. 11		Betriebsstunden 152 - 296									
Füllung: 2.		Gasdruck 18,8 atü									
Fe-Inhalt: kg		Temperatur 39,7 - 40,5 250 °C = 251,5									
W-Gas: 313 Nm ³		Restgas: 153 Nm ³									
" 480 "		" 6,4 Nm ³ /h									
" 13,0 Nm ³ /h		Kreislaufgas: 480 Nm ³									
		Kreislauf: 1 : 1,5									
Belastung: Nm ³ /kg.h		Belastung: 1,02 Nm ³ /Norm.-Vol.,h									
Analysen:	CO ₂	CmHn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Litorgewicht	
Sygas	6,3	-	0,1	38,6	49,6	0,3	5,1	-	4,97		
Restgas	36,2	0,5	0,1	12,4	35,8	4,8	10,2	1,24	9,92		
Krslfgas	17,2	0,2	0,1	28,8	44,6	2,2	6,9	1,12	2,78		
Gesamt-Inerte (Idealgas) 11,8 %		Kontraktion nach Menge 51,2 %									
H ₂ :CO im Sygas 1,29 i. Krslfg.		" " N ₂ 49,9 %									
H ₂ :CO im Restgas 2,89 1,55		" " CO ₂ - %									
Verbrauch von H ₂ :CO 0,98		Durchschnittliche Kontraktion 50,5 %									
umgesetzt	%CO 84,2			%H ₂ 64,3			%CO+H ₂ 73,0				
verflüssigt	45,3			34,5			39,2				
Verfl.-Grad A	53,8			53,6			53,7				
" " P	44,8			-			-				
CH ₄ + CmHn 10,5		CO ₂ 35,7 bezogen auf CO-Umsatz									
Produkte							Gesamtprodukt				
Paraffingatsch kg %							SB °C				
Ol-Kondensat %							- 100° %				
A.-K. Benzin %							- 200° %				
Flüssige Prod. 100 %							- 320° %				
Sywasser 19,40 kg = 0,68 X flüss. Produkte							Olefine Vol. %				
							- 200° ; 200 - 320°				
Ausbeute											
Flüssige Prod. 91,8 g/Nm ³ Sygas		104,1 g/Nm ³ Nutzgas	 g/Nm ³ Idealgas							
Gasol 5,5		6,2								
Gesamt-Produkt " " " " " " " " " " " "											
Sywasser 62,0 " " " " " " " " " " " "											
Bemerkungen: Ofen 11 5. Füllung. Wassergas an vorred. Eisenkontakt des P.L.											
CH ₄ + bez. auf CO + H ₂ -Umsatz 13,8 %											
CO ₂ 18,0 %											
H ₂ O 14,5 %											

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 8. - 15.5. 1940									
Ofen-Nr. 11	Betriebsstunden 296 - 488										
Füllung: 5.	Gasdruck 18,7 atü										
Co-Fc-Inhalt kg	Temperatur 39,5-41,5 atü 250 °C = 252										
Sy-W-Gas 323 Nm ³	Restgas 17,5 Nm ³										
" " " "	" 7,3 Nm ³ /h										
" " " "	Kreislaufgas 453 Nm ³										
" " 13,4 Nm ³ /h	Kreislauf 1 : 1,4										
Belastung Nm ³ / kg, h 1,06 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	Liargewicht	
Sygas.....	6,7	-	0,1	38,2	49,4	0,3	5,3	-	5,15		
Restgas.....	33,2	0,6	0,1	14,5	36,6	4,7	10,3	1,27	10,14		
Kreisfg.	7,0	0,3	0,1	28,7	43,9	2,4	7,6	1,14	7,43		
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,4 %					Kontraktion nach Menge 45,8 %						
H ₂ +CO im Sygas 1,29 1. Kreisfg.					" " N ₂ 49,2 %						
H ₂ +CO im Restgas 2,52 1,53					" " CO ₂ - %						
Verbrauch von H ₂ : CO 0,99					Durchschnittliche Kontraktion 47,5 %						
	%CO			%H ₂			%CO+H ₂				
umgesetzt	80,1			61,2			69,4				
verflüssigt	42,2			30,4			35,5				
Verfl.-Grad A	52,6			49,7			51,2				
" " P	39,5										
CH ₄ + C _m H _n 12,4 CO ₂ 35,0 bezogen auf CO-Umsatz											
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch	kg %					SB	°C				
Ol-Kondensat	" " %					- 100°	%				
A.-K. Benzin	" " %					- 200°	%				
Flüssige Prod.	" " %					- 320°	%				
Sywasser	kg = X flüss. Produkte					Olefine	Vol. %				
						- 200°	200-320°				
Ausbeute											
Flüssige Prod.	75,4 g/Nm ³ Sygas			87,3 g/Nm ³ Nutzgas			g/Nm ³ Idealgas				
Gasöl	4,8 " " "			5,5 " " "			" " "				
Gesamt-Produkt " " " " " " " " " " " "											
Sywasser 53,1 " " " " " " " " " " " "											
Bemerkungen:											
Ofen 11 enthält red. Eisenkontakt und wird mit Wassergas betrieben. Kreislauf 1 : 1,5 bei 252 °.											
OH ₂ bes. auf CO + H ₂ - Umsatz 16,1 %											
CO ₂ 17,6 %											
H ₂ O 15,1 %											

Druckversuchsanlage		Produktionsbericht vom 21.-27.6.5. 1940									
Ofen-Nr. 11	Betriebsstunden 612 - 756										
Füllung: 5.	Gasdruck 18,5 atü										
Co-Fe-Inhalt kg	Temperatur 41,7 atü 253 °C										
Sy-W-Gas 309 Nm ³	Restgas 146 Nm ³										
" " " " " "	" " " " " "										
" " " " " "	" " " " " "										
" 12,9 Nm ³ /h	Kreislaufgas 880 Nm ³										
" " " " " "	Kreislauf 1 : 2,9										
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 ₂ -F	Litergewicht	
Sygas	6,8	—	0,1	38,0	48,6	0,3	6,2	—	6,02		
Restgas	33,0	0,6	0,1	17,2	30,5	6,3	12,3	1,26	12,01		
Kreislfg.	27,5	0,5	0,1	21,7	34,8	5,0	10,4	1,24	10,27		
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,4 %	H ₂ : CO im Sygas 1,28 1. Freilfg.					Kontraktion nach Menge 52,8 %					
H ₂ : CO im Restgas 1,76 1,60	H ₂ : CO im Restgas 1,76 1,60					" " N ₂ 49,9 %					
Verbrauch von H ₂ : CO 1,14	" " CO ₂ — %					Durchschnittliche Kontraktion 51,4 %					
umgesetzt	% CO 77,9			% H ₂ 69,6			% CO + H ₂ 73,2				
verflüssigt	42,1			31,5			36,1				
Verfl. Grad A	54,0			45,3			49,3				
" " P	45,2										
CH ₄ + C _m H _n 14,3	CO ₂ 31,1			bezogen auf CO-Umsatz							
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch	kg					SB					
Öl-Kondensat	"					— 100°					
A.-K. Benzin	"					— 200°					
Flüssige Prod.	"					— 320°					
Sywasser	kg =					Olefine Vol. %					
	" X flüss. Produkte					— 200°					
Ausbeute											
Flüssige Prod.	84,5	g / Nm ³ Sygas			97,5	g Nm ³ Nutzas			g / Nm ³ Idealgas		
Gasol	5,9	"			6,6	"			"		
Gesamt-Produkt	"										
Sywasser	76,6	"									
Bemerkungen: Ofen 11 5. Füllung. Wassergas an vorred. Eisenkontakt des F.L. Kreislauf 1 : 3 bei 253 °.											
CH ₄	bez. auf CO + H ₂ -Umsatz				18,5 %						
CO ₂					14,5 %						
H ₂ O					17,7 %						

CH_4	bez. auf $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz	18,6 %
CO_2		12,9 %
H_2O		20,7 %

Druckversuchsanlage					Produktionsbericht vom: 9. - 13.6. 1940.																									
Ofen-Nr. 11					Betriebsstunden 987 - 1083																									
Füllung: 5.					Gasdruck 19,0 atü																									
Co-Fe-Inhalt: kg					Temperatur 41,7 atü 253 °C																									
Sy-W-Gas: 316 Nm ³					Restgas: 170 Nm ³																									
" " " " " "					" " " " " " 7,0 Nm ³ /h																									
" " " " " " 13,2 Nm ³ /h					Kreislaufgas: Nm ³																									
" " " " " " 13,2 Nm ³ /h					Kreislauf:																									
Belastung: Nm ³ /kg,h 1,04					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																														
Sygas: 7,1 — 0,1 37,3 49,4 0,3 5,8 — 5,63																														
Restgas: 33,5 0,6 0,1 11,1 39,1 5,6 10,0 1,14 9,87																														
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,3 %					Kontraktion nach Menge: 46,2 %																									
H ₂ :CO im Sygas 1,32					" " N ₂ 43,0 %																									
H ₂ :CO im Restgas 3,52					" " CO ₂ %																									
Verbrauch von H ₂ :CO 0,89					Durchschnittliche Kontraktion 44,6 %																									
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td></td> <td style="text-align:center">%CO</td> <td style="text-align:center">%H₂</td> <td style="text-align:center">%CO+H₂</td> </tr> <tr> <td>umgesetzt</td> <td style="text-align:center">83,4</td> <td style="text-align:center">56,3</td> <td style="text-align:center">57,9</td> </tr> <tr> <td>verflüssigt</td> <td style="text-align:center">41,3</td> <td style="text-align:center">25,7</td> <td style="text-align:center">32,5</td> </tr> <tr> <td>Verfl.-Grad A</td> <td style="text-align:center">49,6</td> <td style="text-align:center">45,7</td> <td style="text-align:center">47,8</td> </tr> <tr> <td>" " P</td> <td style="text-align:center">30,7</td> <td style="text-align:center">.....</td> <td style="text-align:center">.....</td> </tr> </table>												%CO	%H ₂	%CO+H ₂	umgesetzt	83,4	56,3	57,9	verflüssigt	41,3	25,7	32,5	Verfl.-Grad A	49,6	45,7	47,8	" " P	30,7
	%CO	%H ₂	%CO+H ₂																											
umgesetzt	83,4	56,3	57,9																											
verflüssigt	41,3	25,7	32,5																											
Verfl.-Grad A	49,6	45,7	47,8																											
" " P	30,7																											
CH ₄ + C _m H _n 13,5 CO ₂ 36,9 bezogen auf CO-Umsatz																														
Produkte					Gesamtprodukt																									
Paraffingasch kg %					SB °C																									
Ol-Kondensat " %					— 100° %																									
A.-K. Benzin " %					— 200° %																									
Flüssige Prod. 100 %					— 320° %																									
Sywasser kg = X flüss. Produkte					Olefine Vol. %																									
					— 200° 200-320°																									
Ausbeute																														
Flüssige Prod. 60,3 g/Nm ³ Sygas					69,5 g/Nm ³ Nutzgas																									
Gasol 18,2 " " "					21,0 " " "																									
Gesamt-Produkt					" " " " " "																									
Sywasser 26,7 " " " " " "					" " " " " "																									
Bemerkungen:																														
Ofen 11 5. Füllung. Wassergas an vorred. Eisenkontakt des 7.L.																														
Gerader Durchgang bei 253 °.																														

2. 21

CH_4	bez. auf $\text{CO} + \text{H}_2$ - Umsatz	19,0 %
CO_2		19,5 %
H_2O		13,7 %

Druckversuchsanlage					Produktionsbericht vom 13. - 17.6. 1940					
Ofen-Nr. 1B					Betriebsstunden 1083 - 1179					
Füllung: 5.					Gasdruck 18,6 atü					
Co-Fe-Inhalt					Temperatur 41,7 atü 253 °C					
Sy-W-Gas 311 Nm ³					Restgas 136 Nm ³					
" " " "					" 5,7 Nm ³ /h					
" 12,9 Nm ³ /h					Kreislaufgas 686 Nm ³					
" " " "					Kreislauf 1 : 2,9					
Belastung					Nm ³ / kg, h 1,02					
Analysen:					Nm ³ / Norm.-Vol., h					
	CO ₂	CmHn	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Z	N ₂ -F	Litorgewicht
Sygas	6,6	—	0,1	38,4	49,2	0,3	5,4	—	5,28	
Restgas	32,5	0,5	0,1	18,8	31,0	6,8	10,3	1,17	10,02	
Kralfgas	25,8	0,4	0,0	23,7	35,0	5,5	9,6	1,16	9,46	
Gesamt-Inerte (Idealgas) 12,4 %					Kontraktion nach Menge — %					
H ₂ : CO im Sygas 1,28 1. Kralfg.					" " N ₂ 47,3 %					
H ₂ : CO im Restgas 1,65 1,48					" " CO ₂ — %					
Verbrauch von H ₂ : CO					Durchschnittliche Kontraktion 47,3 %					
umgesetzt 76,2 % CO					% H ₂ 66,9					
verflüssigt 34,6					% CO+H ₂ 70,2					
Verfl. Grad A 46,7					35,4					
" " P 44,8					52,9					
" " " 44,8					50,0					
CH ₄ + CmHn 16,5 CO ₂ 36,8					bezogen auf CO-Umsatz					
Produkte					Gesamtprodukt					
Paraffingatsch	kg				SB					
Ol-Kondensat	"				— 100°					
A.-K. Benzin	"				— 200°					
Flüssige Prod.	"			100%	— 320°					
Sywasser	kg =			X flüss. Produkte	Olefine		Vol. %			
					— 200°		200 - 320°			
Ausbeute										
Flüssige Prod.	80,7			g / Nm ³ Sygas	92,0			g Nm ³ Nutzgas		g / Nm ³ Idealgas
Gasol	21,4			" "	24,4			" "		" "
Gesamt-Produkt	"			" "	" "			" "		" "
Sywasser	"			" "	" "			" "		" "
Bemerkungen:										
Ofen 11 5. Füllung. Wassergas an vorred. Eisenkontakt des P.L.										
Wiederholung des Kreislaufes 1 : 3 bei 253 °.										

CH_4	bes. auf CO + H_2 -Umsatz	20,7 %
CO_2		17,1 %
H_2O		12,2 %

Notiz zum Versuchsbericht vom 26. Juni 1940.

Wassergasversuch am Eisenkontakt des Forschungslabors.

(Ofen 11, 5. Füllung.)

Versuchsabschnitt V (gerader Durchgang) gibt hinsichtlich der Gasaufarbeitung ein eindeutiges und als charakteristisch anzunehmendes Bild. Hinsichtlich der Zusammensetzung der Produkte bleibt die Frage offen, ob bereits Sättigung des Kontaktes eingetreten war (da dieser beim Umbau beträchtlich Paraffin verloren hatte.) Allerdings wurde auch bei dem ersten Versuch mit F.L.-Kontakt (3. Füllung) bei geradem Durchgang unerwarteterweise ein sehr leichtes Produkt erhalten, sodaß sich, im Zusammenhang mit noch anderen Beobachtungen, die Frage erhebt, ob die Rohrlänge hier eine Rolle spielt.

Versuchsabschnitt VI. (Wiederholung des Kreislaufes 1 : 3)

Auffallend ist der niedrige CO-Verflüssigungsgrad, die hohe Gasausbeute und der leichte Charakter des Produktes. Dieser Versuchsabschnitt ist offenbar nicht charakteristisch und bei der Beurteilung außer Betracht zu lassen, da u.a. eine Sättigung des Kontaktes noch nicht eingetreten war.

gez. B a h r .

Wassergas- Kreislauf mit dem Eisenkontakt der Lurgi.

- 1.) Eingefüllt war ein reduzierter, von der Lurgi hergestellter Kontakt von folgender Zusammensetzung:

100 Fe, 4 Cu, 5 Al, 120 Kgr.

Der Ofen wurde im Wassergaskreislauf 1 : 1,9 angefahren, wobei die Temperatur innerhalb 24 Stdn. auf 240° gebracht wurde.

- 2.) Versuchsergebnisse.

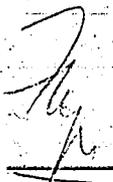
Bei 240° wurde ein CO + H₂- Umsatz von 55 % erreicht. Durch weiteres Steigern der Temperatur (nach 2 Tagen) bis auf 257° konnte der CO + H₂- Umsatz auf rd. 68 % erhöht werden. Bei dieser Temperatur erreichte der Ofen dann in 13 Betriebstagen einen mittleren CO + H₂- Umsatz von 68 %, der CO + H₂- Verflüssigungsgrad betrug 59 %. (Vergl. beiliegenden Prod.-Bericht vom 14.-27. 2. 40). Das sich hierbei einstellende Verbrauchs-Verhältnis H₂ : CO war, mit 1 : 1,18 im β , nicht ungünstig. Die Ausbeute lag bei 101 g fl. Prod./Nm³ Nutzasgas; als Durchschlagsgasol konnten 16 g/Nm³ Nutzasgas erhalten werden. Die Engleranalyse ließ ein im Laufe der Betriebszeit allmähliches Abfallen des Paraffinanteils und ein Ansteigen des Benzolgehaltes im Gesamtprodukt klar erkennen, der Anteil an Mittelöl blieb konstant.

	nach Absättigung des Kontaktes	nach 14,	nach 21 Betr.-Tg.
-	200° 29,4 Gew. %	31,7 Gew. %	34,7
-	320° 18,5 " %	20,7 " %	19,9
-	oberh. 320° 50,8 " %	46,3 " %	42,4

Während der oben erwähnten Zeit von 13 Tagen konnte ein langsames Abfallen von Umsatz und Verflüssigungsgrad beobachtet werden. (Vergl. Kurve DVA Nr. 74). Diese Erscheinung wurde noch begünstigt durch einen 24 stündigen Stillstand der nach 13 Tagen durch einen Kompressorschaden verursacht wurde. Nach dem Wiederanfahren konnten Umsatz und Verflüssigungsgrad des obigen

Abchnittes nicht wieder erreicht werden. Der in den 6 anschließenden Betriebstagen bei 257° im β erreichte CO + H₂-Umsatz betrug nur noch 63, der Verflüssigungsgrad 55 %. (Prod.-Bericht vom 2.-7. 3. 40). Die Ausbeute an fl. Prod. ging dementsprechend auf 95,4 g/Nm³ Nutzgas zurück.

- 3.) Der Versuch zeigte, daß der Lurgi-Kontakt anfänglich einen guten, dann jedoch stetig abfallenden Verflüssigungsgrad erreichte, wodurch eine nicht allzulange Lebensdauer des Kontaktes gegeben ist. Ebenfalls konnte festgestellt werden, daß ein Betriebsstillstand sich auf die Lebensdauer sehr ungünstig auswirkte. Die anfänglich erzielte Ausbeute von 100,5 g fl. Prod./Nm³ Nutzgas, die für den 2 Stufenbetrieb rechnerisch 139 g fl. Prod./Nm³ Nutzgas betragen würde, (Vorausgesetzt: in der zweiten Stufe gleiches Verbrauchsverhältnis sowie gleicher prakt. CO-Verflüssigungsgrad und vollständige CO-Aufarbeitung), ist für einen Eisenkontakt hoch.



Druckversuchsanlage					Produktionsbericht vom 14. - 27. 21940						
Ofen-Nr. 11					Betriebsstunden 132 - 378						
Füllung: 3					Gasdruck 19,2 atü						
Co-Fe-Inhalt - kg					Temperatur atü 257 °C						
Sy-W-Gas 301 Nm ³ /24 h					Restgas 144 Nm ³ /24 h						
" " " "					" " " " Nm ³ /h						
" " " "					Kreislaufgas 580 Nm ³						
" " " " Nm ³ /h					Kreislauf 1:1,93						
Belastung 1:0,99 Nm ³ /kg,h					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	Utergewicht	
Sygas	7,0	-	0,1	37,4	48,7	0,3	6,5	-	6,32		
Restgas	28,8	0,6	0,0	21,0	34,2	3,0	12,4	1,12	12,37		
Krauf-Gas	19,9	0,4	0,1	27,5	39,9	2,3	9,9	1,11	9,81		
Gesamt-Inerte (Idealgas) 13,9 %					Kontraktion nach Menge 52,2 %						
H ₂ :CO im Sygas 1,30					" " N ₂ 48,8 %						
H ₂ :CO im Restgas 1,63					" " CO ₂ - %						
Verbrauch von H ₂ :CO 1,18					Durchschnittliche Kontraktion 50,5 %						
	%CO			%H ₂				%CO+H ₂			
umgesetzt	72,1			65,3				68,3			
verflüssigt	46,5			35,6				40,2			
Verfl.-Grad A	64,5			54,3				59,0			
" " P	50,6										
CH ₄ + C _m H _n 8,4					CO ₂ 27,1 bezogen auf CO-Umsatz						
Produkte							Gesamtprodukt				
Paraffingasöl kg %							SB °C				
Ol-Kondensat kg %							-100° %				
A.-K. Benzin kg %							-200° %				
Flüssige Prod. kg %							-320° %				
Sywasser kg = X flüss. Produkte							Olefine Vol. % -200° ; 200-320°				
Ausbeute											
Flüssige Prod. 86,5 g/Nm ³ Sygas							" " " " " " 100,5 g/Nm ³ Nutzgas				
Gasöl " " " " " " " "							" " " " " " " "				
Gesamt-Produkt " " " " " " " "							" " " " " " " "				
Sywasser 69,5 " " " " " " " "							" " " " " " " "				
Bemerkungen:											

Wassergas-Kreislauf mit Eisenkontakt der Lurgi (in Ofen 11.3 Fällung)

Dryversuchsanlage
D.V.A. Nr. 34

Beobachtungstage: 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25

Belastung kg/h : 15
20

Druck atm : 19

Temperatur $^{\circ}\text{C}$: 250
210

Kreislauf l : 25
20

CO - Umsatz: 10
 H_2 - Umsatz: 40
CO + H_2 - Umsatz: 60

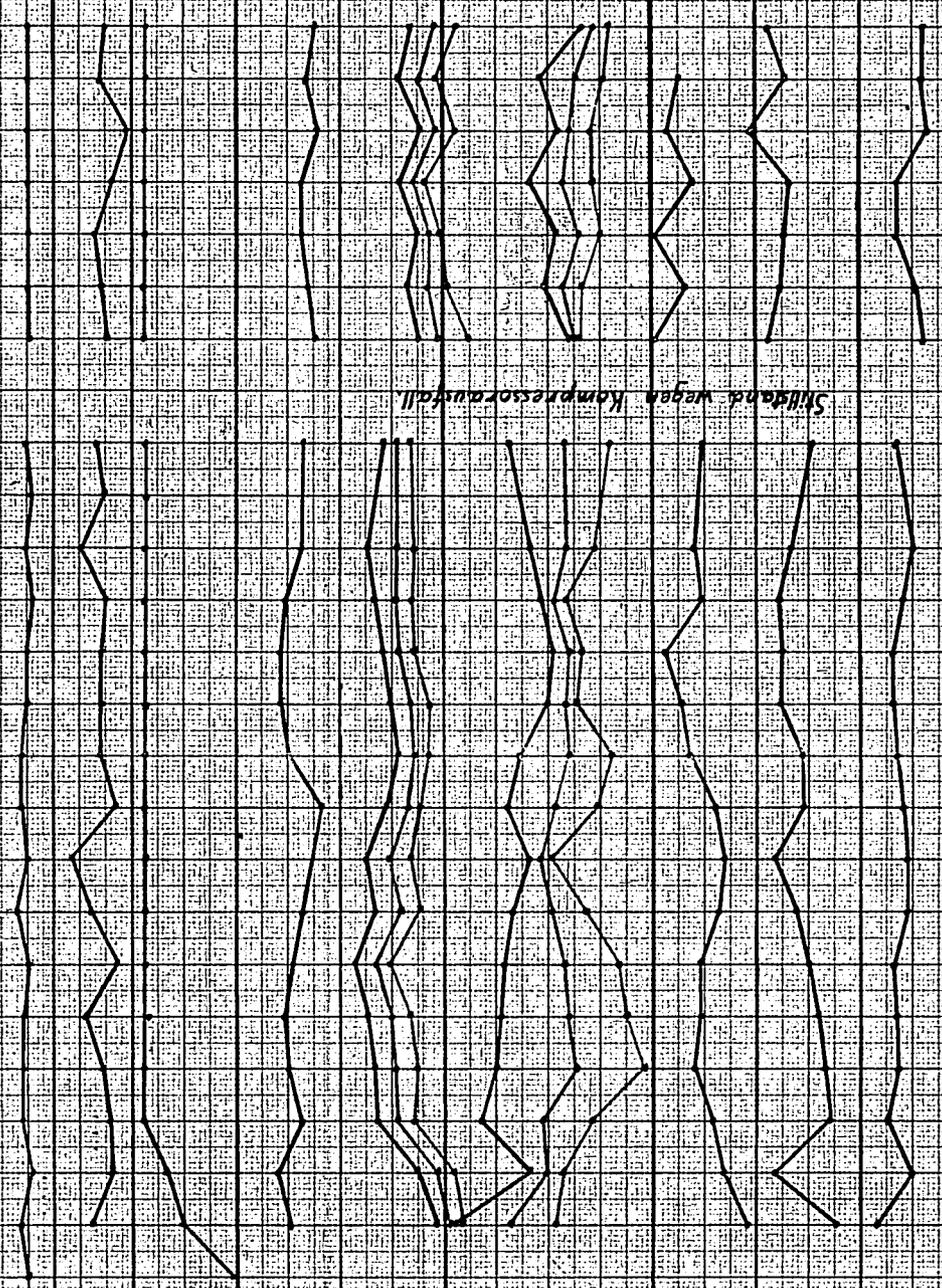
CO - Verfl. $^{\circ}$ and : 40
 H_2 - Verfl. $^{\circ}$: 60
CO + H_2 - Verfl. $^{\circ}$: 50

% des unges. CO als CH_4 : 40
5

% des unges. CO als CO_2 : 30
20

Verbrauchs-Verh. H_2 : CO: 1,2
1,1

Datum: 11/12
15



29.5
26.4

41
15

19.5-40

19.15.07
P1

Stillstand wegen Kompressoraußfall

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

Betr.: Bericht über den Eisenkontakt des Forschungslabors.

1. Kontaktart.

Der angelieferte Eisenkontakt 2 mm Fadenkorn hatte nach Mitteilung des Forschungslabors die Zusammensetzung 100 Fe, 30 Ca, 5 Cu. Er war mit 1/20 n Na OH imprägniert. Das Schüttgewicht betrug 895 g/Liter. Der Wassergehalt der eingefüllten Menge lag zwischen 6,5 und 8,8 %. Der Kontakt wurde unreduziert eingesetzt.

2. Inbetriebnahme des Kontaktes und Versuchsverlauf.

Verabredungsgemäß sollte der Kontakt bei etwa 2,5 atü und einem Kreislauf von 1 : 2,5 mit Wassergas in Betrieb genommen werden. Wie sich herausstellte, war der Kontakt auf diese Weise bei uns erst nach längerer Vorbehandlung in Reaktion zu bringen: Bei einem Wassergasdruck von 2,7 bis 3,5 atü und einem Kreislauf von 1 : 2,8 wurde der Ofen innerhalb 30 Stunden auf 250° gebracht und bei dieser Temperatur 22 Stdn. betrieben, ohne daß außer einer Wasserabspaltung eine merkliche Reaktion eintrat. Infolge einer Undichtheit im Dampfteil mußte der Ofen dann vorübergehend abgesetzt werden und wurde nach Behebung der Störung innerhalb 16 Stdn. erneut auf 250° gebracht. Nunmehr begann der Kontakt in Reaktion zu treten und zeigte folgende Umsetzungsverhältnisse:

Stdn.	Temp.	Kreisl.	Druck atü.	CO + H ₂ - Umsatz
69	249,5	1/2,9	2,7	39,6
93	250,6	1/2,9	9,8	55,8
117	250,6	1/2,8	14,5	52,9.

Infolge Einfrieren der Wassergasleitung mußte der Ofen vorübergehend mit Synthesegas gefahren werden (117. - 128. Betriebsstunde).

Nach Wiederumschalten auf Wassergas wurde der Kontakt
Durchschrift nunmehr

zunehmend im geraden Durchgang bei $257,3^{\circ}$ gefahren. Dieser letzte Versuchsabschnitt (145. - 274. Betriebsstunde) verlief planmäßig ohne Störungen. Er mußte nach 130 Stdn. wegen des bevorstehenden Lurgi-Versuches vorzeitig, d.h. bevor die Paraffinabsättigung des Kontaktes eingetreten war, abgebrochen werden.

In den anliegenden Produktionsberichten sind die Tagesergebnisse aufgeführt. Auf dem letzten Produktionsblatt sind die Mittelwerte für die 145. - 274. Betriebsstunde angegeben.

3. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Bei 257° wurde mit dem eingesetzten Kontakt ein 56 %iger CO-Umsatz erzielt bzw. wurden 45 % des $\text{CO} + \text{H}_2$ umgesetzt. Der $\text{CO} + \text{H}_2$ -Verflüssigungsgrad lag dabei bei 54. Die CH_4 -Bildung war mit 9 % bezogen auf das umgesetzte CO, verhältnismäßig hoch. Als ungünstig ist das H_2/CO -Verbrauchsverhältnis von 0,85 anzusehen, das zu einer starken Wasserstoffanreicherung im Restgas führt. Der Sauerstoff wurde hauptsächlich zu Kohlensäure (74 % des umgesetzten O_2) umgesetzt. Es sei bemerkt, daß im Idealfall, d.h. dann, wenn das CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis dem Einsatzverhältnis entsprechen soll, 48 % des Sauerstoffs zu Kohlensäure, der Rest zu Wasser umgesetzt werden müssen.

Die Durchschnittsausbeute der letzten Betriebstage betrug $45 \text{ g}/\text{Nm}^3$ Wassergas, während nach der Höhe der Gasumsetzung und Vergasung 85 g zu erwarten waren. Die durchschnittliche Gasmenge war mit $4 \text{ g}/\text{m}^3$ gering. Da, wie erwähnt, der Ofen^{zu} früh abgesetzt werden mußte, ist die genaue Ausbeutezahl ohne Bedeutung. Die Bilanz je m^3 Wassergas zeigte folgendes Bild:

Flüssige Produkte	45,3 g
Gasol	3,6 g
CH_4	14,3 g
Kontaktparaffin + Verlust (Differenz)	<u>21,3 g</u>
insgesamt	84,5 g.

4. Charakter der Flüssigen Produkte.

Das von der 145. - 274. Betriebsstunde erhaltene Produkt, das infolge des vorzeitigen Abbruch des Versuches noch keinen konstanten Charakter angenommen hatte, zeigte folgende Zusammensetzung:

Benzin (35-200°)	55,1 Gew.%	mit 59 Vol.%	Schwefelsäurelösl.
Mittelöl	27,1 " " "	58,3 " " "	" " "
Paraffin (oberhalb 320°)	16,7 Gew.%		

Alle Produkte waren anfänglich farblos, nach wenigen Betriebstagen jedoch bereits gelbstichig. Durch Salzsäure wird ein Teil der gelben Produkte dem A.K.-Benzin oder Mittelöl entzogen, beim Filtrieren über Aktivkohle wird das Produkt farblos. Die Gelbfärbung der Produkte ist auf organische Stoffe, nicht auf Eisen zurückzuführen. Das Paraffin war in den ersten Tagen salbenartig und erreichte erst in den letzten Versuchstagen einen Stockpunkt von 70/71°. Die Säure- und Verseifungszahl der flüssigen Produkte lagen niedriger als beim Kobaltkontakt.

Während das beim Dämpfen der Aktivkohle anfallende Dampfkondensat nur Spuren von wasserlöslichen Bestandteilen aufwies, war ihr Gehalt im Reaktionswasser mit 17 g/Liter ungewöhnlich hoch. Bezogen auf den Nm³ Wassergas entstanden etwa 0,6 g derartige wasserlösliche Produkte. Wir haben eine größere Menge dieser wasserlöslichen Produkte durch Ätherauszug isoliert. Sie siedeten zwischen 40 - 145° und hatten eine Dichte von 0,838, eine N-Z von 14,1 und eine V-Z von 14,2. Es handelt sich bei diesen Produkten, die gegenwärtig im Forschungslabor noch näher untersucht werden, also hauptsächlich wohl um Alkohole und andere sauerstoffhaltige Neutralkörper. Dem Anschein nach kann aus dem Benzin durch Ausschütteln mit Wasser noch eine weitere Menge sauerstoffhaltiger Produkte gewonnen werden.

5. Beobachtungen über den in Betrieb gewesenen Kontakt

Etwa 60 % des Ofeninhalts ließen sich nach vorausgehender N₂H₂ - Entparaffinierung innerhalb kürzester Zeit entleeren. Diese Kontaktmenge war in der Form vollständig erhalten, rieselig und hart, sie enthielt noch 7 Gew.-% Paraffin. Die oberen Kontaktschichten waren infolge der abgekürzten, nicht ausreichenden Hydrierung noch schmierig und wiesen noch höhere Paraffingehalte von 17 Gew.-% und mehr auf. Eine genaue Gesamtparaffinbestimmung im Kontakt und damit der bis dahin erzielten Gesamtausbeute konnte infolge der unplanmäßig betriebenen Entleerung des Ofens nicht vorgenommen werden.

6. Insgesamt wurden in der Versuchszeit 94,5 kg flüssige Produkte erzeugt (38,2 kg A.K.-Benzin, 56,3 kg Öl + Paraffin) und an das Forschungslabor abgegeben.

7. Zusammenfassung.

Der vom Forschungslabor hergestellte bei uns eingesetzte Eisenkontakt konnte infolge der Froststörungen und der beschränkt zugemessenen Versuchszeit etwa nur 5 Tage hindurch unter gleichbleibenden Bedingungen gefahren werden, sodaß hinsichtlich Umsetzung und Zusammensetzung der Produkte keine Endergebnisse erzielt wurden. Soweit sich in der Versuchszeit erkennen ließ, zeigte der eingesetzte Kontakt keine hohe Verflüssigung. Der erzielte CO/H₂-Verflüssigungsgrad war nicht höher als beim Betrieb von Kobalt-Kontakt mit Synthesegas oder von Kobalt mit Wassergas.

Baker

Ddr.: Hl.,

Roe.

H ₂ - Umsatz	36,8 %
H ₂ verflüssigt	19,7 %
H ₂ - Verflüssigungsgrad	53,5 %
H ₂ als CH ₄ bez. auf H ₂ - Umsatz	16,1
H ₂ " H ₂ O " " " - "	30,4
CO+H ₂ verflüssigt	24,2
CO+H ₂ - Verflüssigungsgrad	53,6
74,2 des umgesetzten O ₂ als CO ₂	
25,8 " " " O ₂ " H ₂ O	

Rührbenzin Aktiengesellschaft
Oberrhausen-Holten

Druckversuchsanlage.

Obh.-Holten, den 27. Januar 1940

RB.Abt.DVA. Ba/Wg.-

W. M. *J. Kersch*

100

Herrn Professor Martin.

Betr.: Zwischenbericht über den gegenwärtig laufenden Eisenversuch.

Nachdem wir die Frost- und Kompressorstörungen überwunden haben, ist der Eisenkontakt des Forschungslabors jetzt einige Tage unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen bei uns durchgelaufen, sodaß wir nunmehr über seine Arbeitsweise Näheres sagen können.

Im folgenden führe ich einige einschlägige Zahlen auf im Vergleich zu denen, die laboratoriumsmäßig im Forschungslabor als Durchschnittswerte erzielt wurden:

	Vers.-Anl.-Kontakt	Forsch.-Labor-Kontakt
Temperatur	257	245
Gasdruck	19,7	20,0
Beaufschlagung	1,1	etwa 1,0
CO - Umsatz	56	64,5
H ₂ - Umsatz	39	40,6
CO + H ₂ - Umsatz	47	50,9
CO + H ₂ Verfl.-Grad	56	60,9
CH ₄ (bez. auf CO-Umsatz)	8,2	5,7
CO ₂ (" " " ")	42,2	41,2

Von dem in Form des CO eingesetzten O, wurden umgesetzt

zu CO ₂	82	82,4
zu H ₂ O	18	17,6

Der Vergleich zeigt, daß der bei uns eingesetzte Eisenkontakt etwa die gleiche Höhe und Art der gasanalytischen Umsetzung erzielt, wie der Laborkontakt. Die Ausbeute ist bisher auf 50 g flüssige Produkte je Nm³ Nutgas angestiegen, (gegenüber 75 g für den Laborkontakt). Die Gasolmenge wird noch ermittelt.

Wann

Wann die Absättigung des Kontaktes erreicht sein wird, kann noch nicht vorausgesehen werden; es sind offenbar noch einige Tage erforderlich, um hinsichtlich des Produktes einen gleichbleibenden Zustand zu erzielen.

Das gegenwärtig anfallende Produkt ist noch außerordentlich leicht. Es enthält

55 Gew.-%	Bensin	(bis 200°)	mit 71 Vol.-%	Schwefelsäurelöslichem,
29 "	"	Mittelöl (200-320°)	" 61 "	" "
15 "	"	Paraffin (oberhalb 320° siedend).		

Das Paraffin hat gegenwärtig noch den niedrigen Stockpunkt von 26 - 27°.

Da hinsichtlich Ausbeute und Zusammensetzung des Produktes ein Dauerzustand noch nicht erreicht ist, empfiehlt es sich, den Versuch zunächst unter den bisherigen Bedingungen, d.h. ohne Kreislauf weiter zu fahren.

Was die Temperaturunterschiede zwischen dem Kontakt unserer Anlage und dem des Forschungslabors angeht, so ist darauf hinzuweisen, daß die Temperatur bei uns aus dem Wasserdampfdruck manometrisch ermittelt wird, während sie im Forschungslabor mit dem Thermometer im Öl gemessen wurde.

Ddr.: Hg.,
Roe.

Rubelberg'sche Milchwirtschaft
Oberhausen Station
Druckversuchsanlage

Jbh.-Holten, den 26. Januar 1940.
RB.Abt. DVA. Ba/Wg.--

Herrn Dr. R o e l e n
Forschungslabor.

Wie ich aus Gesprächen mit Herren der Lurgi entnehme, ist man sich dort der Tatsache bewußt, daß der bei den Eisenkontakten erforderliche Gasdruck von 20 atü technisch in mehrfacher Hinsicht eine Erschwerung bedeutet. Es hat den Anschein, als ob die Lurgi an der Entwicklung von Eisenkontakten arbeitet, die bereits bei Gasdrücken von 10 atü und weniger wirksam sind. Obwohl über die Aussichten solcher Bemühungen bis heute wenig gesagt werden kann, sollte bei der weiteren Entwicklung des Eisenkontaktes der Gesichtspunkt im Auge behalten werden, bei möglichst niederen Drücken zu arbeiten, zumal auch dadurch die Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten verringert wird.

Ba.

Ablege: Fe-Kontakte F. L.
Rendelle 1.

Ddr.: Hg.