

3451 - 30 / 5.01 - 12

MEDIUM PRESSURE SYNTHESIS

WITHOUT RECIRCULATION

(WATER GAS)

Obh.-Holten, den 4. Juli 1940.
RCH.Abt.DVA. Hr./Wg.-

Druckversuchsanlage.

402

Herrn Dir. Dr. Hagemann.

Betr.: Ergebnisse bei der Fahrweise mit Wassergas.

Unter Verwendung von Wassergas in der MD-Synthese wurde bisher folgendes beobachtet:

1. Verschiebung der Siedelage des Gesamtproduktes nach oben.
2. Bezogen auf den CO-Umsatz oder höchstens gleiche Methanbildung gegenüber dem Betrieb mit Wassergas. Sygas.
3. Kohlensäurebildung gleich, oder auch nicht wesentlich höher als bei Sygas.
4. Somit Verflüssigungsgrad höher, als bei Betrieb mit Sygas (analytisch u. praktisch).
5. Als Ausbeute an flüssigen Produkten erreicht man mit Wassergas: 0,51 kg je umges. m³ CO,
" Sygas : 0,47 kg je umges. m³ CO .
6. Die Olefingehalte sind bei Betrieb mit Wassergas wesentlich höher,
 - a) mit Wassergas: im Benzin - 200°C = 35 - 40 Vol.%
 - b) " Sygas : " 01 200 - 320°C = 21 - 28 "
 - b) " Sygas : im Benzin - 200°C = 11 Vol.%
" " 01 200 - 320°C = 7 " "
7. Die ausgebrauchten Kontakte zeigten bei der Entleerung keine Kohlenstoffabscheidung .
8. Über die Lebensdauer des Kontaktes wurde selbst bei einem 40 tägigen Versuch gegenüber dem Betrieb mit Sygas nichts Nachteiliges festgestellt.
9. Die vorstehenden Ergebnisse wurden sämtlich ohne Kreislauf, d.h. im geraden Gasdurchgang erzielt.

Der z.Zt. bei uns laufende ND-Syntheseversuch mit Wassergas im Kreislauf 1 : 1 über Kobalt-Mischkontakt zeigte bisher folgendes Bild:

Temperatur = 188 - 190° C

CO + H₂-Umsatz = 62,5 %

CO-Verfl.-Grad = 87 %

CH₄ bez. auf CO-Umsatz = 12 %

CO₂ " " " " " 1 - 2 %

Olefine im Benzin = 200° C 62 Vol.%

" " Öl 200 - 320° C 42 "

Über die Ausbeute an flüssigen Produkten kann noch nichts gesagt werden, da der Kontakt bis jetzt noch nicht abgesättigt ist.



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Druckversuchsanlage.

Obh.-Holten, den 3. September 1940
Roh.Abt.DVA. Hr/Wg.-

401

Herrn Professor Martin.

Betr.: MD-Synthese mit Wassergas im geraden Durchgang
bei 7 atü. Gasdruck.

In Ofen 10 - 4 m Mannesmann-Doppelrohröfen - wurde mit einem Kobalt-Mischkontakt 2 - 3 mm auf Rüstgur der Syntheseversuch mit Wassergas im geraden Durchgang bei einem Gasdruck von 7 atü durchgeführt (9. Ofenfüllung).

Der Ofen wurde zur Sicherung der Anfangsaktivität mit Sygas I bei nur 25 % der Normalbelastung in 6 Stdn. auf eine Kontraktion von rd. 60 % gefahren, sodann nach weiteren 40 Stdn. auf die Normalbelastung erhöht und so nach Erhöhung der Temperatur bei einer Kontraktion von 60 % bis zur Absättigung des Kontaktes 168 Stdn. betrieben.

Das ausbrechende Paraffin war weiß.

Dann wurde der Ofen stufenweise unter Beimischen von Wassergas innerhalb von 4 Stdn. auf den vollen Betrieb mit Wassergas im geraden Durchgang umgestellt.

Die Ergebnisse des 29-tägigen Versuches wurden der verschiedenen Umsätze wegen in zwei Perioden unterteilt; sie sind mit allen wichtigen Daten in den beiliegenden Produktionsberichten festgelegt.

Besonders wichtig erscheint die Tatsache, daß der Ofen 19 Tage mit gleichbleibendem Umsatz bei einer Temperatur von 192,5 °C gefahren werden konnte. Zusammenfassend kann man nach diesem und den früheren Versuchen für den MD-Synthesebetrieb mit Wassergas im geraden Durchgang folgende Ergebnisse feststellen:

1. Die Ausbeute ist bei rd. 60 % CO + H₂-Umsatz in der I. Stufe rd. 94 g flüssige Prod./Nm³ Nutzgas, die unter Annahme gleichbleibenden Verflüssigungsgrades bei vollständigem CO + H₂-Umsatz im 2-Stufenbetrieb rd. 155 g/Nm³ Idealgas ergeben.

- 2 -

2. Die Gasolausbeute ist $10,5 \text{ g/Nm}^3$ Wassergas - $12,2 \text{ g/Nm}^3$ Nutzgas und hat 55 Vol.% ungesättigte Bestandteile.
3. Der praktische CO-Verflüssigungsgrad wird im Dauerbetrieb rd. 74 % betragen.
4. Die Vergasung ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ -Bildung) ist keineswegs höher als bei Betrieb mit Sygas, sondern eher geringer.
5. Das bei rd. 2,0 liegende CO : H_2 -Verbrauchsverhältnis weist auf eine geringere CH_4 -Bildung bzw. höhere Olefinbildung in den flüssigen Produkten als bei Betrieb mit Sygas hin.
6. Es ist mit einer Ölausbeute von rd. 28 Vol.% vom Gesamtprodukt zu rechnen, die
7. rd. 21 Vol.% Olefine enthalten (schwefelsäurelösliche Bestandteile).
8. Der Benzinanteil beträgt rd. 52 Vol.% vom Gesamtprodukt und hat 39 Vol.% Olefine.
9. Die wasserlöslichen Bestandteile wurden bei diesem Versuch mit $1,35 \text{ g/Nm}^3$ Wassergas festgestellt.
10. Der analytische $\text{CO} + \text{H}_2$ -Verflüssigungsgrad liegt bei rd. 56 %.
11. Die Temperaturlage ist bei Wassergasbetrieb um einige Grad C höher als bei Sygasbetrieb, jedoch läuft sie ~~mit~~ dieser parallel, sodass
12. die Lebensdauer eines Kontaktes bei Wassergasbetrieb in der MD-Synthese nicht geringer ist.
13. Kohlenstoffabscheidung wurde weder bei diesem letzten Versuch in Ofen 10, noch in allen anderen vorhergehenden Versuchen festgestellt.
14. Der Ofen 10 war, wie bisher alle in der MD-Synthese mit Wasser-gas betriebenen Ofen, gut zu entleeren.

Anlage:
2 Produktionsberichte,
1 Kurvenblatt

Ddr.: A.,

P.

Hg.

No.

Druckversuchsanlage

Ofen-Nr. 10
Füllung: 9.
Co-pö-Inhalt 82 kg

Produktionsbericht vom 18. - 26.7. 1940

Betriebsstunden 168. - 394. = 226.

Gasdruck 7 atü

Temperatur 189-191 °C 191 °C 1.0

W-Gas Nm³
" " "
" 97 Nm³/h

Restgas Nm³
" 53,3 Nm³/h
Kreislaufgas Nm³
Kreislauf —

Belastung 1,18 Nm³/kg.h 1,01 Nm³/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	38,2	48,4	0,3	6,2	—	—	—
Restgas	13,3	0,6	0,1	41,1	30,3	2,6	12,0	1,20	—	—

Gesamt-Inerte (idealgas) 13,4 % Kontraktion nach Menge } 46 %

H₂:CO im Sygas 1,27 " N₂ } %

H₂:CO im Restgas 0,74 " CO₂ 49 %

Verbrauch von H₂:CO 2,00 Durchschnittliche Kontraktion 46 %

	%CO	%H ₂	%CO+H ₂
umgesetzt	41,8	66,0	55,5
verflüssigt	34,8	27,4	30,7
Verfl.-Grad A	83,0	41,6	55,4
" " P	73,6		

CH₃+ + C_mH_n 14,6 CO₂ 2,6 bezogen auf CO-Umsatz

Produkte

Paraffingatsch kg %
Öl-Kondensat " %
A.-K. Benzin " %
Flüssige Prod. 173,5 " 100 %
Sywasser rd. 286 kg = 1,65 x flüss. Produkte

Gesamtprodukt

SB	45	°C
— 100°	24	%
— 200°	55	%
— 320°	82	%
Olefine	Vol. %	
— 200°	45	200-320° 26

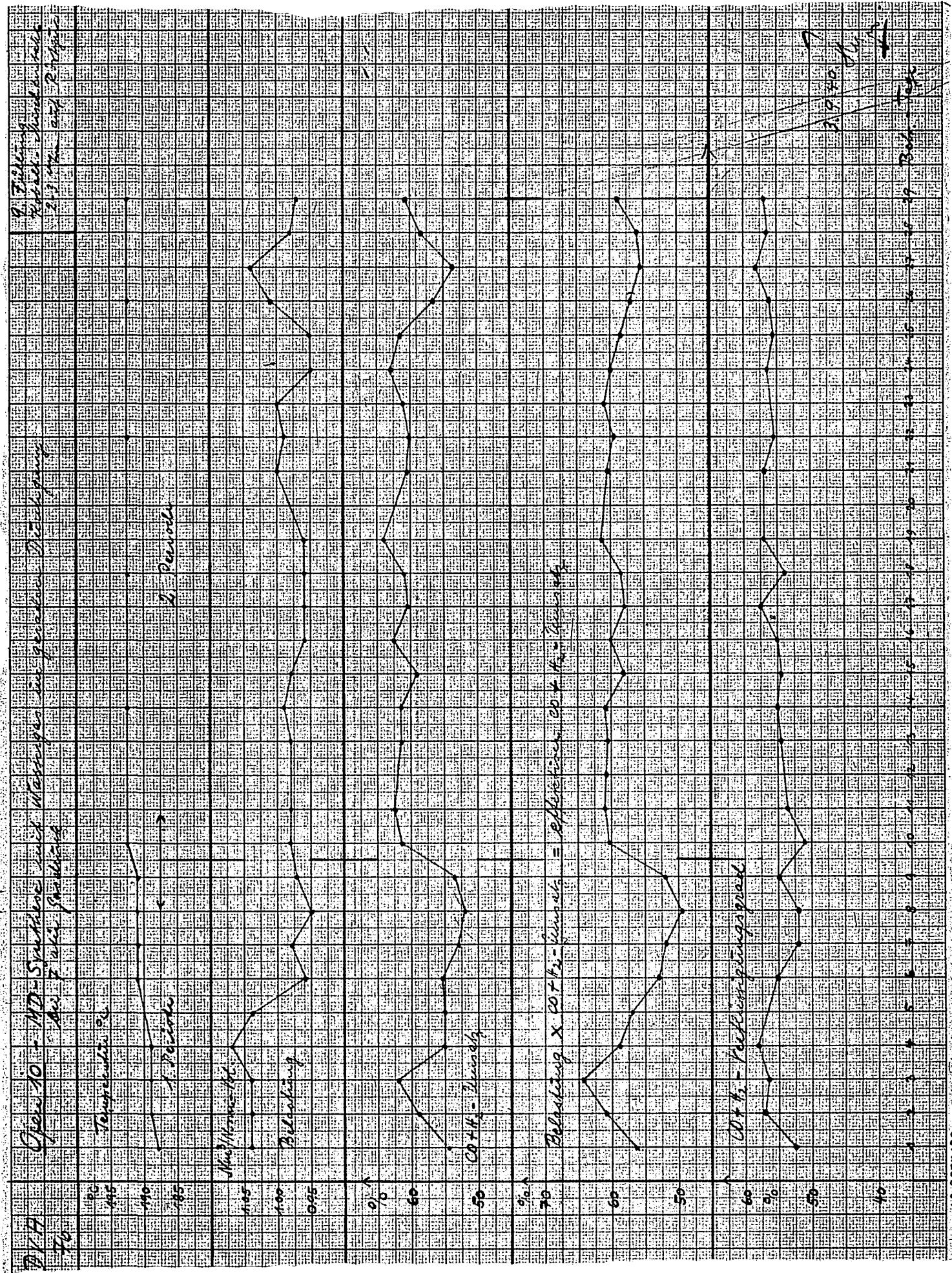
Ausbeute

Flüssige Prod.	74,5 g/Nm ³	W-gas 86 g/Nm ³	Nutzgas g/Nm ³	Idealgas g/Nm ³
Gasol	" "	" "	" "	" "
Gesamt-Produkt	" "	" "	" "	" "
Sywasser	" "	" "	" "	" "

Bemerkungen:

1. Versuchsperiode - Wässergas im geraden Durchgang bei 7 atü Gasdruck.

Druckversuchsanlage				Produktionsbericht vom 27.7.-15.8.1940							
Ofen-Nr.	10			Betriebsstunden 395. - 857. = 462							
Füllung:	94			Gasdruck 7 atü							
Co-G-Inhalt	82	kg		Temperatur 12,5 atü 192,5°C 1.0							
W-Gas		Nm³		Restgas 47,5 Nm³/h							
"		"		Kreislaufgas							
"	94	Nm³/h		Kreislauf							
Belastung	1,15	Nm³/kg,h		Oxydex 0,98 Nm³/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	48,0	0,3	6,9	--	--	--	
Restgas	14,7	0,5	0,1	41,4	27,5	3,4	12,4	1,10	--	--	
Gesamt-Inerte (idealgas)	14,2	%		Kontraktion nach Menge) 50,6 %							
H ₂ :CO im Sygas	1,27) N ₂) %							
H ₂ :CO im Restgas	0,66			" CO ₂ 53,1 %							
Verbrauch von H ₂ :CO	1,99			Durchschnittliche Kontraktion 50,6 %							
umgesetzt	45,7			%CO							
verflüssigt	38,8			%H ₂							
Verfl.-Grad A	85,0			%CO+H ₂							
" " P	73,5			71,8 60,3							
CH ₄ +C _m H _n	13,0	CO ₂	2,0	bezogen auf CO-Umsatz							
Produkte						Gesamtprodukt					
Paraffingatsch		kg				S _B	46	°C			
Öl-Kondensat		"				— 100°	22	%			
A-K. Benzin		"				— 200°	52	%			
Flüssige Prod.	181	"		100%		— 320°	80	%			
Sywasser	rd. 300	kg = 1,66	X flüss. Produkte			Olefine	Vol. %				
						— 200°	39	, 200-320°	23		
Ausbeute											
Flüssige Prod.	80,0	g/Nm³ Spiegel	W-gas 93,6 g/Nm³ Nutzgas								
Gasol	10,5	" "	12,2 "								
Gesamt-Produkt	90,5	" "	105,8 "								
Sywasser	" "		" "								
Bemerkungen:											
2. Versuchsperiode - Wassergas im geraden Durchgang bei 7 atü Gasdruck.											



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten.

Obh.-Holten, den 15. März 1940.
RCH. Abt. DVA. Ba/Eg.-

~~Druckversuchsanlage.~~

4-00

Herrn Professor Martin.

Betr.: Wassergasversuch mit Kobalt-Kontakt.

In der Anlage überreiche ich einen Bericht über den
z.Zt. in unserer Anlage durchgeführten Wassergasversuch mit
Kobalt-Kontakt.

D.G.F.: A.e.

F.e.

Hg.e.

Ne.

Bah

Druckversuchsanlage.

Bericht über den Wassergasversuch mit Kobalt - Kontakt.
bei 7 atü.

1. Versuche mit Wassergas und Kobalt-Kontakt sind bisher nur im Laboratoriumskraffstab unternommen worden. Eine Ausnahme bilden die kurzen Wassergasfahrperioden, die wir z.Zt. bei dem ersten Kreislaufversuch in Ofen 2 einschalteten. Damals hatte sich bereits ein Hinweis darauf ergeben, daß beim Arbeiten mit Wassergas erwartungsgemäß die Methanbildung vermindert werden konnte. Tegen der Kürze der damaligen Wassergasfahrperioden erschienen die damals erzielten Ergebnisse nicht ausreichend beweiskräftig, und es wurde die Durchführung eines gesonderten Versuches festgelegt.
2. Der Versuch wurde in Ofen 3 (Banneemann-Doppelrohrroren, Inhalt 1115 Ltr.) durchgeführt. Als Kontakt diente ein Kobalt-Mischkontakt, 2 - 3 mm Korn, der auf gereinigter Kieselgur gefällt war. Der Versuch wurde 42 Tage betrieben. Dann mußte er abgebrochen werden, weil die Druckversuchsanlage auf etwa zwei Monate stillgelegt wurde. Leider konnte deshalb der sehr wünschenswerte Nachweis über die Lebensdauer eines mit Wassergas betriebenen Kontaktes nicht gebracht werden.
3. Um einen Vergleich mit dem Synthesegasbetrieb zu haben, wurde die Reaktionstemperatur so gewählt, daß etwa 75 % des n u t s - b a r e n Kohlenoxyds umgesetzt wurden.
Die Versuchsergebnisse sind in dem beiliegenden Produktionsbericht und dem Kurvenblatt D.V.A. Nr. 67 wiedergegeben.

4. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Da man beim Arbeiten mit kohlenoxydreichen Gasen mit höheren Temperaturen zu rechnen hat als mit Synthesegas, überrascht bei dem vorliegenden Versuch das verhältnismäßig frühe Ingangkommen bei bereits 184° . Allerdings mußte dann im Laufe des Versuches die Temperatur nachgesteigert werden, sodaß nach 42 Tagen bereits 193° erreicht waren. Ob die Verwendung von gereinigter Kieselgur das Einhalten niedriger Anfangstemperaturen

Anfangstemperaturen begünstigte, blieb mangels weiterer Unterlagen darüber noch unentschieden.

Der Versuch bestätigte die damaligen Beobachtungen über die Methanbildung. Sie ist mit 11 % bezogen auf das umgesetzte CO bei dem erzielten Umsatz als sehr niedrig zu bezeichnen.

Abweichend von den damaligen Versuchen im Ofen 2 ist die Feststellung, daß nur sehr wenig Kohlensäure entstand, nämlich 2 % bezogen auf das umgesetzte CO. Es liegt nahe, sich die Frage vorzulegen, ob die Verminderung der Kohlensäure-Bildung auf die vorhergehende Reinigung der Kieselgur (Enteisenung) zurückzuführen ist.

Der Sauerstoff-Umsatz vollzog sich beim Wassergas also praktisch in der gleichen Weise wie beim Arbeiten mit Synthesegas. Nur 4 % des umgesetzten Sauerstoffes gingen in Kohlensäure, der Rest in Wasser über. Das H_2/CO -Verbrauchsverhältnis lag dementsprechend über 2,0.

Rücksichtlich der Aufarbeitungsmöglichkeit des Restgases in 2. Stufe ist dieses Verbrauchsverhältnis als sehr ungünstig anzusehen, denn es führt im Restgas zu einer starken Anreicherung des Kohlenoxyds. Unter Annahme eines gleichen Verbrauchsverhältnisses in der 2. Stufe kann vom Kohlenoxyd des Restgases nur noch 31 % aufgearbeitet werden. Andererseits ist ein derartiger Kohlenoxydüberschuß im Synthesegas der 2. Stufe eine günstige Voraussetzung für die Erzielung eines guten Verflüssigungsgrades. Die Fahrweise mit Wassergas erscheint deshalb nach wie vor von Interesse und soll in unserer Druckversuchsanlage sobald wie möglich auch 2 - stufig durchgeführt werden, um die erzielbare Ausbeute festzustellen.

Wie schon erwähnt, blieb die Frage nach der Lebensdauer bei diesem Versuch offen. Vielleicht bieten die verdünnten Kobalt-Kontakte für den Betrieb mit Wassergas noch bessere Aussichten.

5. Charakter der mit Wassergas erhaltenen Produkte.

In der 42 - tägigen Betriebsperiode entstand ein Produkt, das im Durchschnitt enthielt:

40 Vol.% Benzin mit 40 Vol.% Schwefelsäurelöslichem
28 " Mitteldl " 27 " " " "
32 " Paraffin oberhalb 320° (als Differenz).

Es wird danach beim Arbeiten mit Wassergas der Oktangehalt des Benzens und Öles nicht unbeträchtlich gesteigert. Trotzdem lag die Oktanzahl (Siedekennziffer 115) mit 39 unerwartet niedrig.

Das Paraffin besteht nach den Untersuchungen des Laboratoriums Dr. V o l d e zur Hälfte aus weich-, zur Hälfte aus Hart-Paraffin (oberhalb 460° siedend).

Die Bildung von wasserlöslichen Produkten ist beim Arbeiten mit Wassergas gering. Das Reaktionswasser enthält rund 5 g wasserlösliche Produkte im Liter. Insgesamt entstanden etwa 0,7 g wasserlösliche Produkte je Nm^3 Wassergas.

Bo.

H. H. K. J.

Bdr. 1. A.,
P.,
Hg.,
Ne.

Produktionsbericht

Mittelwerte von
42 Betriebsstagen

vom 7.7. - 8.8.

Druck-Versuchsanlage.

31.

Ofen-Nr.	30	Stufe	Betriebsstunden	238,5 - 976	Gasdruck	7	atü				
Durchgesetztes Sygas	Nm ³	Dampfdruck	atü	ctü. Ofentemp.	186,9	°C					
2430		Restgas	115	Nm ³	181,9 - 192,5						
101,8	Nm ³ /h		48,0	Nm ³ /h							
Co-Inhalt	84,7	kg									
Belastung	1,19	Nm ³ /kg Co, h	0,91	Nm ³ /Norm.-Vol., h.							
Analysen	CO ₂	C _m H _n	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	C-Zahl	N ₂ Feinbest.	Litergew.	
Gassergas	7,0	—	0,1	38,0	48,6	0,3	6,0	—	5,9		
Restgas	15,1	0,5	0,0	32,5	27,0	2,8	12,1	1,08	12,0		
H ₂ : CO im Sygas	1,28										
H ₂ : CO im Restgas	0,64										
Verbrauch von H ₂ : CO =	2,04										
Kontraktion nach Menge											
" " CO ₂									53,7		
" " Feinbest. N ₂									50,9		
v. einges.	v. nutzb.				v. einges.	v. nutzb.					
CO umgesetzt	46,5	%	71,6	%	Analyse	62,6	%	Vorflüs-	Analyse	87,5%	
CO + H ₂ umgesetzt	61,1	%			Produkt	58,0	%	sigungs-	Produkt	81,0%	
							grad				
					CH ₄ + C _m H _n bez. auf CO-Umsatz	10,8	%				
					CO ₂	"	"		1,7	%	
Produkte											
Paraffin											
Öl-Kondensat											
A.-K. Benzin											
Fl. Produkte										100,0 %	
Gasol	m ³										
Ges. Produkt											
Sywasser	kg				X flüss. Produkte						
" " Säurezahl	mg/l										
Ges. Produkt S.B.	45	°C, bis 100°C	13,9	Vol. %, bis 200°C	40,2	Vol. %, bis 320°C	68,9	Vol. %			
Olefine Vol. %:		bis 200°C	40,2	%	200-320°C	26,8	%				
Ausbeute											
Fl. Produkte	89,0	g/Nm ³ Sygas	(122,1)	g/Nm ³ Idealgas	102,8	g/Nm ³ Nutzgas					
Gasol											
Ges. Produkte											
Bemerkungen:	Wassergasversuch mit Kobalt-Mischkontakt auf gereinigter Kieselgur.										

