

Herrn Direktor Alberts i

900838

Betr.: Erhöhte Methan- und Kohlensäurebildung.

An den Kontaktproben BBa 102 vom 1.11.37 und BBa 107 vom 28.10.37 wurde die Auswirkung einer Temperaturerhöhung von 185 auf 190 und 195°C auf die Kohlensäure- und Methanbildung untersucht. Die Kontakte waren 550 Stunden in Betrieb. Die Kontraktion war von 71-72 % auf 64 % abgefallen. Dieser geringe Abfall sowie auch die guten Ölausbeuten zeigen, daß ein vollaktiver Kontakt vorliegt.

Die Erhöhung der Temperatur brachte einen geringen Anstieg der Mengenkontraktion, einen größeren der CO<sub>2</sub>-Kontraktion aufgrund der CO<sub>2</sub>-Mehrbildung. Der Prozentgehalt an CnH<sub>2n+2</sub> stieg gleichmäßig an, während die C-Zahl abfiel. Diese Hauptzahlen zeigt nachstehende Tabelle:

Temp.	Kontraktion gemessen	CO <sub>2</sub> -Kontr. errechnet	CnH <sub>2n+2</sub>	C-Zahl	CO-Umsatz	
					Gesamt	zu CO <sub>2</sub> u. CH <sub>4</sub>
	%	%	%		%	%
185°	64,0	68,4	14,2	1,605	86,0	19,6
190°	63,2	70,6	20,2	1,53	91,0	33,0
195°	65,2	71,6	25,1	1,455	96,0	36,0

Das starke Ansteigen des Kohlenoxydumsatzes zu CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> zeigt, daß eine rasche Temperatursteigerung hauptsächlich die Bildung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen begünstigt, während der Gesamt-Kohlenoxydumsatz nicht so stark ansteigt.

Nach diesen Versuchen wurden die Kontakte weiterhin bei 185°C betrieben, ergaben hierbei aber einen Kontraktionsabfall von 3-7 %, obwohl die Versuchsdauer, d.h. die Temperaturerhöhung nur 24 Stunden lang durchgeführt war.

Um den Betriebsbedingungen näher zu kommen, wird dieser Versuch in den nächsten Tagen nochmals in einer Versuchsappa-

- 2 -

ratur durchgeführt, bei der die Temperaturregelung durch Presswasser erfolgt und die Kontaktschicht sich in senkrechter Lage befindet. Da in dieser Apparatur größere Gasdurchsätze möglich sind, werden die Reaktionsprodukte näheren Anschluß über die Verschiebung der Reaktionsrichtung geben können.

Als Anlage I, II und III sind die Gasanalysen und Kohlenstoffbilanzen der 3 Versuchsperioden beigegeben.

3 Anlagen.

Ddr. H. Dr. Jung  
H. Dr. Velds  
H. Dipl.-Ing. Neweling  
Betriebskontrolle

A n l a g e I

C-Bilanz bei 185°  
 Kontraktion gemessen 64 %  
 Endgasmenge 360

	CO <sub>2</sub>	CnHm	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>	N <sub>2</sub>	C-Zahl
Sy-Gas	14,2	0,0	0,1	27,8	54,7	0,7	2,5	-
Endgas	44,65	1,95	0,15	10,75	22,05	14,2	6,25	1,605
als CH <sub>4</sub> anzunehmen <sup>1)</sup>						11,8		
Endgas auf Sy-Gas umge- rechnet	16,1			3,9		4,25		
Differenz zur einge- brachten Gasmenge	+ 1,9			-23,9		+ 3,55		

5,45 % wurden also zur CH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-  
 bildung verbraucht.

18,45 % bleiben für die Bildung von  
 flüssigen Produkten und Gasol  
 übrig.

Es sind also 19,60 % des CO zu CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>  
 und 56,40 % des CO zu flüssigen Kohlen-  
 wasserstoffen und Gasol umge-  
 setzt bei einem Gesamtumsatz v. 86,00 % CO.

1) Die Aufteilung der gesättigten Kohlenwasserstoffe wird mit

11,8 %	C <sub>1</sub> -Kohlenwasserstoffen		
0,6 %	C <sub>3</sub> -	"	"
0,8 %	C <sub>4</sub> -	"	"
1,0 %	C <sub>6</sub> -	"	"

angenommen.

Diese Aufteilung ergibt die gemessene C-Zahl von 1,605.

A n l a g e II

C-Bilanz bei 190°

Kontraktion gemessen 63,2 %

Endgasmenge 368

	CO <sub>2</sub>	CnHm	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>	N <sub>2</sub>	C-Zahl
Sy-Gas	14,2	0,0	0,1	27,8	54,7	0,7	2,5	-
Endgas	48,05	2,25	0,1	6,75	15,3	20,25	7,25	1,53

als CH<sub>4</sub> anzunehmen <sup>2)</sup> 17,3

Endgas auf Sy-Gas umgerechnet 17,7 2,5 6,4

Differenz zur eingebrachten Gasmenge + 3,5 -25,3 + 5,7

9,2 % wurden also zur CH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-bildung verbraucht.

16,1 % bleiben für die Bildung von flüssigen Produkten und Gasol übrig.

Es sind also 33,0 % des CO zu CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> und 58,0 % des CO zu flüssigen Kohlenwasserstoffen und Gasol umgesetzt bei einem Gesamtumsatz von 91,0 % CO.

2) Die Aufteilung der gesättigten Kohlenwasserstoffe wird mit

17,3 %	C <sub>1</sub> -Kohlenwasserstoffen	
0,6 %	C <sub>3</sub> - " "	
1,1 %	C <sub>4</sub> - " "	
1,25 %	C <sub>6</sub> - " "	angenommen.

Diese Aufteilung ergibt die gemessene C-Zahl von 1,53.

Anlage III

C-Bilanz bei 195°

Kontraktion gemessen 65,2 %

Endgasmenge 348

	CO <sub>2</sub>	CnHm	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CnH <sub>2n+2</sub>	N <sub>2</sub>	C-Zahl
Sy-Gas	14,2	0,0	0,1	27,8	54,7	0,7	2,5	-
Endgas	49,65	2,2	0,1	3,25	13,0	25,05	6,75	1,455

als CH<sub>4</sub> anzunehmen 3) 21,75

Endgas auf Sy-Gas umgerechnet	17,3			1,1		7,6		
Differenz zur eingebrachten Gasmenge	+ 3,1			-26,7		+ 6,9		

10,0 % wurden also zur CH<sub>4</sub>- u. CO<sub>2</sub>-bildung verbraucht.

16,7 % bleiben für die Bildung von flüssigen Produkten und Gasol übrig.

Es sind also 36,0 % des CO zu CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>

und 60,0 % des CO zu flüssigen Kohlenwasserstoffen und Gasol umgesetzt bei einem Gesamtumsatz von 96,0 % CO.

3) Die Aufteilung der gesättigten Kohlenwasserstoffe wird mit

21,75 % C<sub>1</sub>-Kohlenwasserstoffen

0,75 % C<sub>3</sub> " "

1,40 % C<sub>4</sub> " "

1,15 % C<sub>6</sub> " " angenommen.

Diese Aufteilung ergibt die gemessene C-Zahl von 1,605.

000843

Aktennotiz

Über die Besprechung mit  
siehe unten

Verfasser: Dr. Velde.

Durchdruck an:

Professor Dr. Martin,  
Direktor Alberts,  
Dipl. Ing. Neweling,  
Dr. Feist,  
Dr. Roelen,  
Dr. Bahr,  
Dr. Lockmann,  
Dr. Velde.

in Oberh.-Holtten, am 30. 10. 19 37

Anwesend:

Professor Dr. Martin,	}	Ruhrbenzin und Ruhrchemie
Direktor Alberts,		
Dipl. Ing. Neweling,		
Dr. Feist,		
Dr. Roelen,		
Dr. Bahr,		
Dr. Lockmann,		
Dr. Velde.	}	Lurgi, zeitweise
Dr. Herbert,		
Dr. Groß		

Zeichen:

Datum:

Verw. V/Ko.

3.11.1937

Betrifft: Besprechung über das Versuchsproblem der Druck-Synthese.

Das Versuchsproblem für die Drucksynthesen wird folgendermaßen festgelegt:

1. Ofen 1 wird entleert und frisch gefüllt. Er soll mit kohlenstofffreiem Gas mit normaler Belastung angefahren werden. Das Anfahren soll unter möglichster Schonung geschehen, d.h. bei niedrigen Temperaturen, evtl. geringer Belastung aber bei vollem Druck.
2. Ofen 2 steht für die Versuche der Lurgi zur Verfügung. Er wird im Umlauf gefahren der in den Grenzen 1 : 1 bis vielleicht 1 : 5 variiert werden soll. Ebenso sollen an diesem Ofen die weiteren Beobachtungen der Lurgi studiert werden.
3. Ofen 3 soll noch etwa 8 Tage in der bisherigen Form weiter gefahren werden, d.h. mit einer Kohlenoxydaufarbeitung, die bei etwa 70 % liegt. Falls sich bis dahin die bisherigen Ergebnisse bestätigen, soll er dann bei etwas höherer Temperatur gefahren werden, um den Kohlenoxydumsatz zu steigern bis auf etwa 85 %, um hinsichtlich des Umsatzes die gleichen Verhältnisse einzustellen wie bei der ersten Fahrzeit der Ofen 1 und 2. Dabei soll festgestellt werden, ob der Verflüssigungsgrad proportional dem höheren Kohlenoxydgehalt ansteigt. Die Gasbelastung des Ofens 3 <sup>mit</sup> soll für diese Versuche bleiben wie sie augenblicklich ist, d.h. bei einer Überlast von etwa 15 - 20 %.
4. Der in kurzer Zeit neu hinzukommende 4. Ofen soll ebenso wie

Ofen 1 mit kohlensäurefreiem Gas angefahren werden.

Es wird dann noch ausführlich über die Notwendigkeit gesprochen, die analytische Überwachung des Ofens möglichst exakt durchzuführen, um genaue Kohlenoxydbilanzen aufstellen zu können. Das Hauptaugenmerk muß dabei auf die einwandfreie Probenahme der Endgasproben gerichtet werden und deren exakte Analyse. Gewisse Schwierigkeiten bereitet dabei die Ermittlung des wahren Kohlensäurewertes; dafür sollen einige <sup>Methoden</sup> Proben durchgeübt werden:

1. Häufige Stickproben auf Kohlensäure und Kohlenoxyd.
2. Einführung einer Gummiblase in die Aspiratorflasche zur Verhinderung der  $\text{CO}_2$ -Absorption in der Sperrflüssigkeit.
3. Absorption der Kohlensäure in Kalilauge und Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -wertes durch Titration.

Die Gasdauerproben sollen grundsätzlich als 24 Std.-Proben gezogen werden und nur dann als Schichtproben, wenn es der Betrieb erfordert. Die exakte Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird im Hauptlabor, mittels Desorptions-Analyse durchgeführt; weitere exakte Gasanalysen sollen unter Umständen auch in der Stock'schen Apparatur der Chemischen Fabrik Holten durchgeführt werden.

Anschließend berichtet Dr. Herbert noch über die Versuche, die an dem Ofen 2 von der Lurgi durchgeführt werden sollen, es handelt sich hierbei erstens um Versuche mit Kreislauf des Reaktionsgases, um eine Veränderung der Zusammensetzung der flüssigen Produkte zu erzielen und zweitens über die Versuche, bei denen dem Gas vor Eintritt in den Ofen flüssige Produkte zugemischt werden sollen, bezw. vor dem Kreislaufgas die leichtsiedenden Produkte nicht entzogen werden sollen, um bei mehrfachem Durchgang der leichten Produkte durch den Ofen ihre Polymerisation zu bewirken.

000845

C. 32

Aktennotiz~~über die Besprechung mit~~

Referat für die ~~Austausch-~~  
 sitzung in Ruhland,  
 am 7.2.1938.

\*\*

\*\*\*

15x

Anwesend:

Verfasser: Dr. Schuff

Durchdruck an:

Ruhland,  
 Rheinpreussen,  
 Raxel,  
 Alberts,  
 Feist,  
 Hagemann  
 Martin,  
 Neweling,  
 Roelen,

Zeichen:Datum:

RB.BG.Schu/Htg.

2.2.1938.

Betrifft: Beobachtungen über die Methanbildung bei normaler Fahrweise.

Kommt der Kontakt beim Anfahren in Reaktion, so zeigt sich anfänglich oft eine stärkere Methanbildung bei hoher Kohlenoxydaufarbeitung. Das Verhältnis von  $\text{CO} : \text{H}_2$  im Endgas liegt stark zugunsten des  $\text{H}_2$ . Wir bringen diese Erscheinungen in Zusammenhang mit der raschen Bildung von Karbiden neben der langsameren Bildung hochmolekularer Paraffine, die zunächst zum grossen Teil zur Aufsättigung des Kontaktes im Ofen verbleiben. Überhitzungen des ungeschützten, hochaktiven Kontaktes verursachen eine hohe  $\text{CH}_4$ -Bildung, die im Laufe der Inaktivierung des Kontaktes durch Paraffin gleichzeitig mit dem  $\text{CO}$ -Umsatz sehr rasch absinkt auf 2 - 3 %  $\text{CH}_4$  im Endgas. Entsprechend der nun stetig durchgeführten Temperatursteigerung steigt der  $\text{CH}_4$ -Wert wieder langsam an. Das Verhältnis von  $\text{CO} : \text{H}_2$  im Endgas verschiebt sich zugunsten des  $\text{CO}$ , da nach beendeter Karbidbildung und Paraffinaufsättigung des Kontaktes nur Produkte gebildet werden, die  $\text{CO} : \text{H}_2$  im Verhältnis 1 : > 2 verbrauchen.

Rasches Steigern der Temperatur beim Anfahren bringt eine erhöhte  $\text{CH}_4$ -Bildung bezogen auf den  $\text{CO}$  - Umsatz.

Ausgebrauchte Kontakte, die bei uns vor der Entleerung mit bestimmten Kohlenwasserstofffraktionen extrahiert und dann

kurze Zeit zur Trocknung mit Synthesegas I durch Eigenreaktion bis 19 atü hochgefahren werden, ergeben bei Kontraktionen von 60% keine sonderlich hohen  $\text{CH}_4$ -Werte (max. 10% im Endgas). Von 80% CO-Umsatz bedeutet das 20 - 25% für die Methanbildung.

Bestüglich der Methanbildung in unserer Anlage kann folgendes gesagt werden. Die auf Synthesegas bezogene  $\text{CH}_4$ -Menge errechnet sich für die Stufe I mit 22% CO und 6%  $\text{CH}_4$  im Endgas bei 46% Kontraktion zu 20 g/ $\text{Nm}^3$  Synthesegas mit 18% Inerten und 27,5% CO. Für die Stufe II mit 15% CO und 11%  $\text{CH}_4$  im Endgas ergeben sich bei 35% Kontraktion 7 g/ $\text{Nm}^3$  Synthesegas I. Da die CO-Umsätze in beiden Stufen gleich sind, ca. 56% des CO-Einsatzes der jeweiligen Synthesegase, so ergibt sich mit dem inertreicheren Gas der Stufe II eine bessere Verflüssigung. Die angegebenen Werte sind Betriebsdaten und gehören zu Synthesetemperaturen von 190 - 195°.

Ein Vergleich mit dem Rauxeler Versuchsofen zeigt, dass bei einem CO-Umsatz von durchschnittlich 75% und einer Kontraktion von 66% ebenfalls max. 20 g/ $\text{Nm}^3$  gebildet wurden. Das Synthesegas war allerdings mit 7% sehr inertarm und hatte etwa 30 - 31% CO. Bezogen auf den CO-Umsatz ergibt sich, dass beim Rauxeler Ofen max. 12%, in unserer jetzigen Synthese in Stufe I max. 16% des umgesetzten CO zu  $\text{CH}_4$  verbraucht werden, d.h. trotz inertreicheren Gas eine schlechtere Verflüssigung vorliegt. In 2 Stufen beträgt dieser Anteil etwa 14% bei 80% CO-Umsatz. Betrachtet man Einzelöfen, die auf eine Versuchsanlage geschaltet waren, so ergeben sich 13 - 17% vom CO-Umsatz als  $\text{CH}_4$  bei einem dem Rauxeler Ofen vergleichbaren CO-Umsatz.

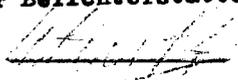
Über die  $\text{CH}_4$ -Bildung bei verschiedenen Verweilzeiten des Gases am Kontakt lässt sich folgendes aussagen. Junge und alte Kontakte unterscheiden sich dadurch, dass letztere selbst bei wesentlich höheren Kontakttemperaturen bei Vergrößerung der Verweilzeiten keine nennenswerte Erhöhung des zu  $\text{CH}_4$  umgesetzten CO-Anteils aufweisen, wohl aber die jungen Kontakte. Z.B. wurden für eine Belastung von 350 m<sup>3</sup>/h bei einem jungen Kontakt 40% des umgesetzten CO, bei einem alten hingegen nur 18% zur  $\text{CH}_4$ -Bildung verbraucht. Interessant ist der Vergleich zweier Kontakte gleichen Alters und gleicher Temperatur (14 Tage, 188°). Bei etwa 1000 m<sup>3</sup>/h durchläuft der zu  $\text{CH}_4$  umgesetzte CO-Anteil

ein Minimum. Dieser Anteil stimmt wiederum überein mit den vorher angegebenen Zahlen.

Zusammenfassung:

Ans den mitgeteilten Ergebnissen und früher durchgeführten Versuchen kann u.E. folgendes über die  $\text{CH}_4$ -Bildung ausgesagt werden. Sie ist eine reine Funktion der Kontakttemperatur ( nicht Ofentemperatur ! ). Beim Anfahren des ungeschützten Kontaktes beobachtet man infolge Überhitzung kurze Zeit hohe  $\text{CH}_4$ -Werte und infolge Karbidbildung hohen  $\text{CO}$ -Umsatz ohne entsprechenden  $\text{H}_2$ -Verbrauch. Der normale Anstieg der  $\text{CH}_4$ -Mengen bei weiterem Betrieb erfolgt entsprechend der jeweils notwendigen Temperaturerhöhungen. Dieser Anstieg ist nicht linear. Die Aufenthaltsdauer des Gases wirkt sich hinsichtlich der  $\text{CH}_4$ -Bildung nur bei jungen Kontakten stark aus. Bei diesen wiederum wurde für unser Gas bei etwa  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  Belastung ein Minimum der  $\text{CH}_4$ -Bildung bezogen auf den  $\text{CO}$ -Umsatz beobachtet, d.h. bei der dieser Belastung entsprechenden Verweilzeit dürfte die günstigste Verflüssigung liegen.

Der Berichterstatter:



Abtlg. Synthese: